

リン資源の持続的利用のための  
リン酸製造技術の開発

2016 年 9 月

岩手大学大学院工学研究科  
フロンティア物質機能工学専攻

用山 徳美

## 目次

第1章 リン資源を巡る現状と課題	・ ・ ・ ・ 1
1. 1. 肥料用リン酸の需要とリン鉱石資源問題	・ ・ ・ ・ 1
1. 1. 1. 肥料用リンの需要	・ ・ ・ ・ 1
1. 1. 2. リン鉱石の資源問題	・ ・ ・ ・ 1
1. 1. 3. 持続的リン利用の課題	・ ・ ・ ・ 5
1. 2. リン鉱石の不純物とリン酸製造への影響	・ ・ ・ ・ 7
1. 2. 1. リン鉱石の成因と特徴	・ ・ ・ ・ 7
1. 2. 2. リン酸の製造方法	・ ・ ・ ・ 8
1. 2. 3. リン鉱石の不純物とリン酸製造への影響	・ ・ ・ ・ 12
1. 2. 4. 副産石膏の利用	・ ・ ・ ・ 14
1. 3. 未利用リン資源の有効利用	・ ・ ・ ・ 16
1. 3. 1. 国内のリンのマテリアルフローと回収技術	・ ・ ・ ・ 16
1. 3. 2. 下水リンの肥料利用	・ ・ ・ ・ 19
1. 4. リン鉱石の低品位化及び未利用リン資源活用における課題	・ ・ ・ ・ 22
1. 4. 1. リン鉱石低品位化による品質変化とリン酸製造における技術課題	・ ・ ・ ・ 22
1. 4. 2. 下水リンのリン酸製造使用のための技術課題	・ ・ ・ ・ 30
1. 5. 石膏の形状制御技術	・ ・ ・ ・ 31
1. 5. 1. 石膏晶癖への不純物の影響	・ ・ ・ ・ 31
1. 5. 2. 石膏晶癖の制御方法	・ ・ ・ ・ 32
1. 5. 3. リン鉱石多元化への石膏形状の管理方法	・ ・ ・ ・ 33
1. 6. リン酸液からの不純物の除去技術	・ ・ ・ ・ 36
1. 7. 本研究の目的と構成	・ ・ ・ ・ 39
1. 8. 参考文献	・ ・ ・ ・ 43
第2章 フッ素とアルミニウムの石膏晶癖への影響	・ ・ ・ ・ 46
2. 1. 諸言	・ ・ ・ ・ 46

2. 2. 実験方法	・ ・ ・ ・ 47
2. 2. 1. ラボスケールによる石膏晶析実験	・ ・ ・ ・ 47
2. 3. 結果及び考察	・ ・ ・ ・ 49
2. 3. 1. フッ素とアルミニウムイオンの共存による石膏晶癖への影響	・ ・ ・ ・ 49
2. 4. 結言	・ ・ ・ ・ 58
2. 5. 参考文献	・ ・ ・ ・ 58
第3章 低品位リン鉱石使用のための石膏晶癖制御	・ ・ ・ ・ 59
3. 1. 諸言	・ ・ ・ ・ 59
3. 2. 実験方法	・ ・ ・ ・ 60
3. 2. 1. ラボスケールのリン酸製造実験	・ ・ ・ ・ 60
3. 2. 2. 商業運転設備でのリン酸製造	・ ・ ・ ・ 64
3. 3. 結果及び考察	・ ・ ・ ・ 67
3. 3. 1. 低品位リン鉱石使用時、石膏の晶癖と蛍石添加による結晶制御	・ ・ ・ ・ 67
3. 3. 2. 商業運転設備での低品位リン鉱石使用時、蛍石添加による結晶制御の検証	・ ・ ・ ・ 74
3. 4. 結言	・ ・ ・ ・ 77
3. 5. 参考文献	・ ・ ・ ・ 78
第4章 下水汚泥焼却灰使用によるリン酸製造の実用化	・ ・ ・ ・ 79
4. 1. 諸言	・ ・ ・ ・ 79
4. 2. 実験方法	・ ・ ・ ・ 85
4. 2. 1. 下水汚泥焼却灰試料	・ ・ ・ ・ 85
4. 2. 2. ラボスケールでの焼却灰使用によるリン酸製造試験	・ ・ ・ ・ 85
4. 2. 3. 商業運転設備での焼却灰使用によるリン酸製造の実証試験	・ ・ ・ ・ 89
4. 2. 4. 品質評価用の肥料の製造方法	・ ・ ・ ・ 90

4. 2. 5. 肥料分析法と植害試験方法	90
4. 3. 結果及び考察	93
4. 3. 1. 下水汚泥の焼却灰の成分	93
4. 3. 2. ラボスケールでのリン酸製造における焼却灰使用時の性能評価	94
4. 3. 3. ラボスケールで焼却灰使用により製造したリン酸液の品質評価	102
4. 3. 4. リン酸製造原料として焼却灰使用時の石膏晶癖制御	108
4. 3. 5. 商業運転設備での焼却灰使用によるリン酸製造の実証運転	109
4. 3. 6. 焼却灰のリン酸製造原料としての再資源化事業	112
4. 3. 7. 焼却灰使用増量のための技術課題	116
4. 4. 結言	118
4. 5. 参考文献	120
第5章 焼却灰の肥料用リン酸原料としての循環利用拡大のための技術開発	121
5. 1. 諸言	121
5. 2. 実験方法	122
5. 2. 1. 下水汚泥の焼却灰のリン酸分解実験	122
5. 2. 2. 試薬系でのリン酸液中のアルミニウムからのクリオライト生成実験	123
5. 2. 3. 試薬系でのリン酸液中のアルミニウムから $\text{NH}_4\text{AlF}_4$ 経由クリオライト生成実験	125
5. 2. 4. 下水汚泥焼却灰から抽出の粗製リン酸液からのアルミニウム除去及びクリオライト回収実験	126
5. 3. 結果及び考察	128
5. 3. 1. 下水汚泥の焼却灰のリン酸分解によるリン酸抽出	128
5. 3. 2. 試薬系でのクリオライト回収によるリン酸液中のアルミニウム除去	129
5. 3. 3. 試薬系でのリン酸液中のアルミニウムから $\text{NH}_4\text{AlF}_4$ 経由クリオライト生成実験	131

5. 3. 4. 焼却灰からのリン酸製造法の提案	・ ・ ・ ・ 134
5. 4. 結言	・ ・ ・ ・ 139
5. 5. 参考文献	・ ・ ・ ・ 140
第6章 総括	・ ・ ・ ・ 141
6. 1. 本研究における検討と成果	・ ・ ・ ・ 141
6. 2. 今後の課題と展望	・ ・ ・ ・ 145
謝辞	・ ・ ・ ・ 147
研究業績	・ ・ ・ ・ 149

## 第1章 リン資源を巡る現状と課題

### 1. 1. 肥料用リン酸の需要とリン鉱石資源問題

#### 1. 1. 1. 肥料用リンの需要

リンは人間の体にとって必要不可欠の元素で、私たちは食事を通してリンを 1.2~2.7g 毎日摂取している。植物の生育にも必要不可欠で肥料の三要素のひとつである。近世以前は有機物（骨、し尿等）にてリンを補給していたが 19 世紀後半の相次ぐリン鉱石の発見により無機物の鉱物資源でリンを任意に供給できるようになった。いわゆる肥料革命で、世界の爆発的な人口増加を支えてきた。

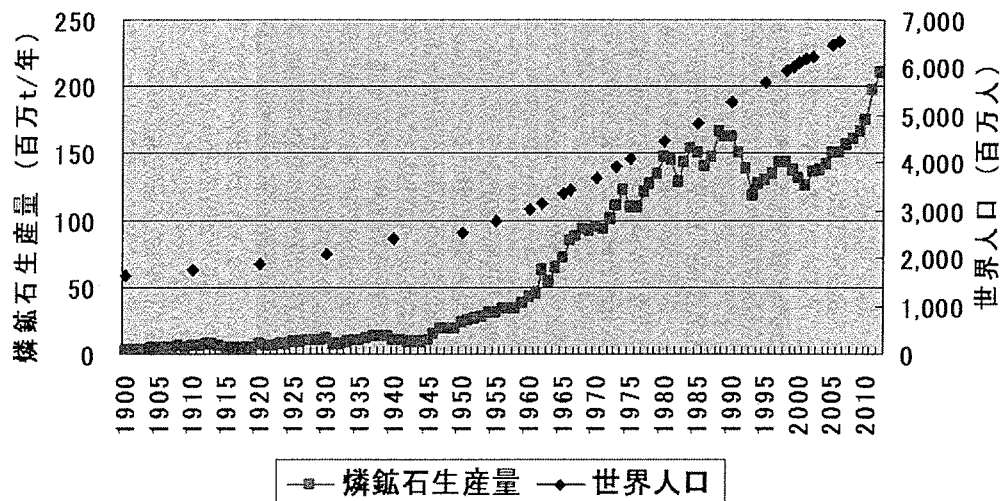
世界で採掘されるリン鉱石の約 82% が図－1. 1 に示すように肥料用途に消費されている<sup>1)</sup>。リン鉱石はそのままでは植物に吸収されにくいので、硫酸分解、加熱して植物に吸収されやすい化合物、結晶構造に変え、若しくはリン酸を造りリン酸塩に加工して肥料に利用する。肥料製造におけるリン鉱石の用途、国内のリンの流れを図－1. 2 に示す<sup>2)</sup>。

農業用途においてリンの代替はなく、増え続ける人口の食糧確保のため、現在においても世界のリンの需要増加は当面続くと予測される<sup>3)</sup>（図－1. 3）。

#### 1. 1. 2. リン鉱石の資源問題

一方リン鉱石の産出国は限定されており、表－1. 1 のように上位三ヶ国（中国、アメリカ、モロッコ）で世界の 70% を占め<sup>3)</sup>、埋蔵量は既にアメリカでは枯渇状況にあり、中国においても国内需要の急激な伸長により乱掘傾向にあり、世界第二の埋蔵量を誇るものの資源延命のため生産自粛の強硬政策もありえる。近い将来世界のリン鉱石市場はモロッコ独占支配となりうる。リン鉱石市場は寡占化による価格支配と需要増加により価格上昇は構造的な問題である。





出典：USGSホームページ統計値から作図  
[http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate\\_rock/](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/)

図－１．３ 世界人口と世界のリン鉱石生産量の推移

表－１．１ 世界の産地別のリン鉱石生産量と埋蔵量(経済的に採掘可能)

出典：USGSホームページ統計値から作図  
[http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate\\_rock/](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/)

	生産量	埋蔵量
モロッコ&西サハラ	28	50,000
中国	89	3,700
アルジェリア	2	2,200
シリア	3	1,800
ヨルダン	7	1,500
南ア	3	1,500
米国	29	1,400
ロシア	11	1,300
その他	40	3,600
世界 合計	210	67,000

百万t/年      百万t



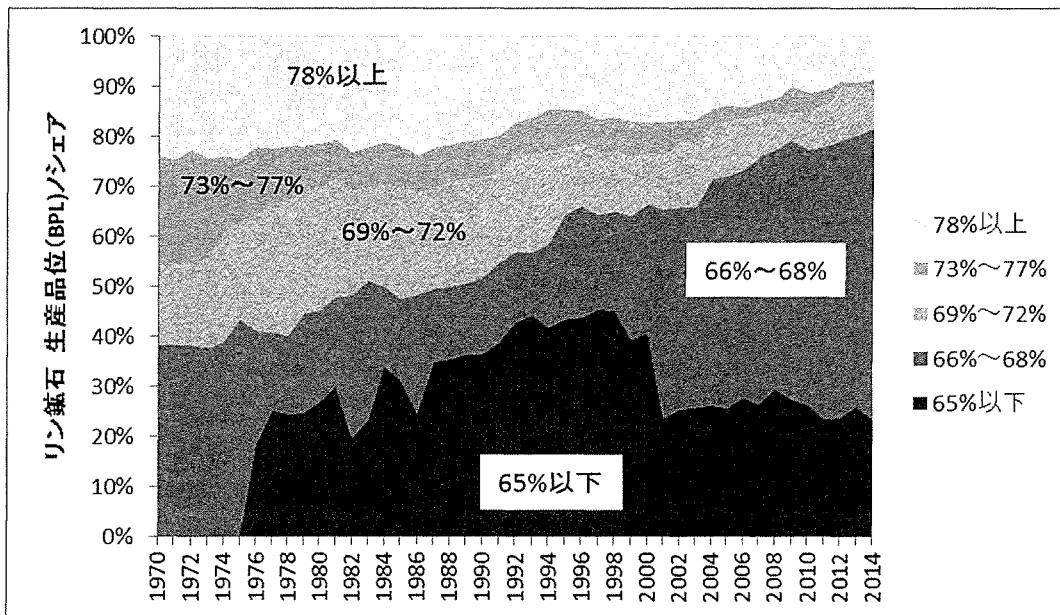
世界で生産されるリン鉱石の品位（BPL：リン鉱石市場でリン鉱石の純度を示す。Bone Phosphate of lime の略称で、化学式  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  濃度換算している）の推移を図－1. 4に示す<sup>4)</sup>。高品位、低品位の定義はなくリン鉱石の生産者と使用者側からみた価値により変わってくる。リン鉱石の世界市場では BPL76%以上を高品位（High-grade）と分類している。日本で肥料用のリン酸製造に使用しているリン鉱石は BPL72%以上の品位である。世界的に、経済的に採掘しやすい鉱区の減少により高品位品の生産が少なくなっている。そこで品位の低いリン鉱石を採掘し、これを浮遊選鉱により精製した浮遊選鉱品が増えつつある。浮遊選鉱で精製し品位を上げることも可能だが、そのコストを考えると、特にリン鉱石鉱区の山元でリン酸を製造するときには、経済的なリン鉱石の品位にてリン酸製造側が使用するようになり、低品位化の傾向にある。したがって、BPL68%以下のリン鉱石が今や世界の主流となっている。BPL72%以上のリン鉱石を使用している日本のリン酸製造者にとって低品位とみなされる BPL68%以下のリン鉱石が、もはや世界的には低品位と分類できない。このように高品位かつ経済的に採掘可能な表土の少ない露天掘り鉱区の減少により、リン鉱石採掘及び精製のコストが増加し、リン鉱石の生産原価も上昇している。

斯様な状況に加え、七年前には穀物価格の乱高下に追随し、又投機的な要素も絡み、未曾有のリン鉱石価格の乱高下に見舞われた<sup>5)</sup>（図－1. 5）。

### 1. 1. 3. 持続的リン利用の課題

他の鉱物資源同様にリン鉱石資源は有限である。また植物、食糧生産、人間の食生活に不可欠で代替のきかない元素リンの貴重な供給資源であり、このリン資源を持続的に利用していくことが求められる。埋蔵資源を有効に活用していくため、又精製工程のエネルギー消費を節減するため、低品位のリン鉱石をリン酸製造において使用できる技術のイノベーションが求められる。

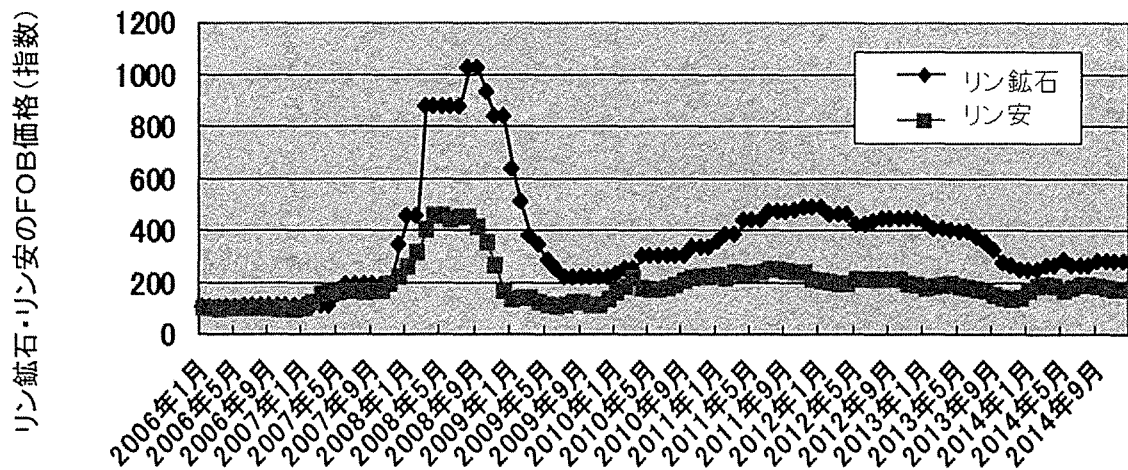
なお現在のリン資源の利用の流れは天然の鉱物資源であるリン鉱石に一方的に依存している。今後リン鉱石資源の持続的利用とともに、私たちの生活から排出され、未利用のまま放置している未利用リン資源の循環、再利用をすすめる循環型社会を目指さなければならない。



International Fertilizer Industry Association (IFA) Statistics統計値から作図

図－１．４ 世界のリン鉱石の品位（BPL）の生産比率の推移

B P L : bone phosphate lime リン酸カルシウム換算値



日本肥料アンモニア協会統計値から作図

図－１．５ 世界のリン鉱石、リン安の輸出価格の推移

(2006年1月を100として指数表示)

## 1. 2. リン鉱石の不純物とリン酸製造への影響

### 1. 2. 1. リン鉱石の成因と特徴

1888年フロリダで良質のリン鉱石が発見され、主としてリン酸肥料原料として使用されている。リン鉱石はその成因から堆積源、火成源、グアノ質リン鉱石に大別される。主成分はリン酸カルシウムではなく、不純物が多く混じったフッ素アパタイト  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  である。

堆積源は、海水中のリンが海底に沈殿・堆積したもの（海成系）で、海鳥やコウモリの糞が風化作用を受けて固化したものがグアノ質リン鉱石である<sup>6)</sup>。堆積源はフロリダ、モロッコ、ヨルダン、中国、ベトナム、グアノ質リン鉱石はナウル、クリスマスなどで、堆積源、グアノ質リン鉱石は世界の約85%を産出している。堆積源、グアノ質リン鉱石は一般に鉄、アルミニウム、マグネシウム、有機物等の不純物が多く、主に肥料用途に使われている（表－1. 2）。不純物が産地により多種多様なため、リン酸製造において、その影響が異なってくる<sup>7)</sup>。

火成源リン鉱石は、マグマが冷える際にアパタイトだけ分別結晶して固まったものである。コラ（ロシア）や南アフリカ産であり、世界のリン鉱石の15%はこのタイプである。表－1. 2に示す通り、一般に鉄、アルミニウム、マグネシウム、有機物が少なく、高品質であり、高品位リン鉱石として工業用途のリン酸製造に用いられている。成因からマグマ由来のランタン、セリウムの希土類元素やストロンチウムを含み、堆積源に比べ結晶化が進んでいるのが特徴である。

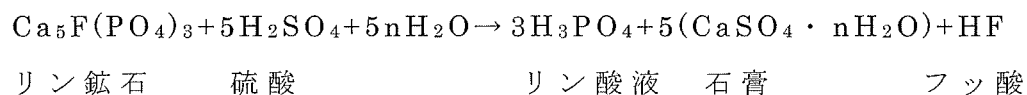
リン鉱石を持たないわが国でリン酸工業を続けていくためには原料のリン鉱石資源の確保が最重要課題である。資源が遍在し、資源ナショナリズムのリスクを抱えるため、一産出国のリン鉱石に依存することなく、前述のような多様なリン鉱石を使用して、リスク分散のためのリン鉱石の多元化はリン資源確保の重要な施策となる。

表－１．２ 産地別リン鉱石の成分とリン酸製造上の特徴

成因	堆積源			火成源
産地	フロリダ	モロッコ	中国	南アフリカ
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33.1%	32.7%	35.3%	39.8%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2%	0.2%	0.8%	0.2%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1%	0.5%	0.5%	0.1%
MgO	0.4%	0.4%	0.9%	0.7%
Org-C	0.2%	0.0%	0.0%	0.0%
日産H法の 適合性	△ 水和遅い 集晶石膏 茶褐色磷酸	◎ 水和速い 細長い板状 石膏 緑色磷酸	◎ モロッコとフロリダ の間 菱形板状 石膏 淡黄色磷酸	× 水和困難 針状石膏 淡黄色磷酸

## １．２．２．リン酸の製造方法

工業的なリン酸の製造法は、表－１．３のように乾式法と湿式法に大別され、乾式法はリン鉱石を還元雰囲気で加熱し、揮発する黄リンからリン酸を製造する方法で不純物が少ないので工業用になる<sup>7)</sup>。但し、電力を多量に消費するので国内では現在稼動しておらず全て海外生産に依存している。湿式法は塩酸、硝酸、硫酸等でリン鉱石を分解しリン酸を抽出する方法で、硫酸を使用するのが一般的で肥料用途のリン酸製造に世界中で用いられ、国内で稼動しているリン酸製造設備も全て湿式法である。リン鉱石と硫酸の主反応式は次のとおりである。



生成したリン酸液と石膏をろ過工程で固体の石膏を分離し、ろ液がリン酸液（フッ酸を含有）となる。ここで製造されるリン酸液、石膏の組成例を表－１．４と表－１．５に示す<sup>8)</sup>。リン酸液はリン鉱石由来の金属不純物はほとんどリン酸液に溶解するので金属やフッ素、分

解に使用した硫酸の余剰分等を含んでいて、不純物が多いのでこのままでは工業用グレードにはならず、通常、肥料用に使用される。石膏は、未反応のリン鉱石やリン酸液に溶解しなかったシリカ等の影響で  $P_2O_5$ 、 $SiO_2$  他を含有するのでその純度はリン鉱石の成分に依存し、国内でリン酸製造時に生産されている二水石膏（リン酸石膏）の場合、93%～98%くらいである。用途は、セメント、石膏ボード等の建築材料、土壌改質材としての農業利用等に限定されている。

石膏はリン酸液中でリン酸濃度と温度に応じて図－1. 6 に示すように無水石膏、半水石膏、二水石膏の形態をとる。生成する石膏の形態によって、湿式リン酸製造法は二水法、半水法、半水二水法などに大別される<sup>7)</sup> (表－1. 6)。世界のリン酸製造プラントは一般にリン鉱石の産地に隣接しているので、収率や石膏品質よりもプロセスの効率性を求め、リン鉱石と硫酸の反応で直接二水石膏や半水石膏を生成する二水法、半水法が主流となっている。直接二水法の場合、収率は表－1. 6 のように 95%で、石膏中の  $P_2O_5$  含有量は約 1%、石膏純度は 90%～95%と推定される。ほとんどが再利用されず、埋め立てか海上投棄されている。

一方、現在、国内で稼動しているリン酸製造設備の製造法は日産 H 法（間接二水法）とセントラルレープレヨン法（二水半水法）である。これらは日本で独自に開発された製造法であり、二水法等の直接法に比べ反応工程が多段化し複雑になるが、半水石膏→二水石膏、又は二水石膏→半水石膏の結晶転移を行わせることで、粗大で表－1. 5 のように直接二水法の石膏に比べ  $P_2O_5$  含有量が少なく純度の高い石膏を生成している。結果的にリン酸の収率を高めている。リン鉱石資源を持たず、石膏のセメントや石膏ボードへの再利用が不可欠なわが国のニーズに応えるべく発達した<sup>7)</sup>。

表－１．３ リン酸製造プロセスの分類と製品の用途

製法分類	リン酸用途	製造ルート
乾式リン酸製造法	工業用	リン鉱石→還元電気炉(1500℃)→黄リン→燃焼→五酸化リン→水和→工業用リン酸
湿式リン酸製造法		
硫酸分解法	主に肥料用	リン鉱石→硫酸分解→石膏分離→リン酸液→肥料又は精製して工業用リン酸
塩酸分解法	工業用	リン鉱石→塩酸分解→溶媒抽出→工業用リン酸
硝酸分解法	肥料用	リン鉱石→硝酸分解→硫酸添加して石膏分離→リン硝酸→リン硝安系化成肥料

表－１．４ 湿式法リン酸製造のリン酸液の分析例

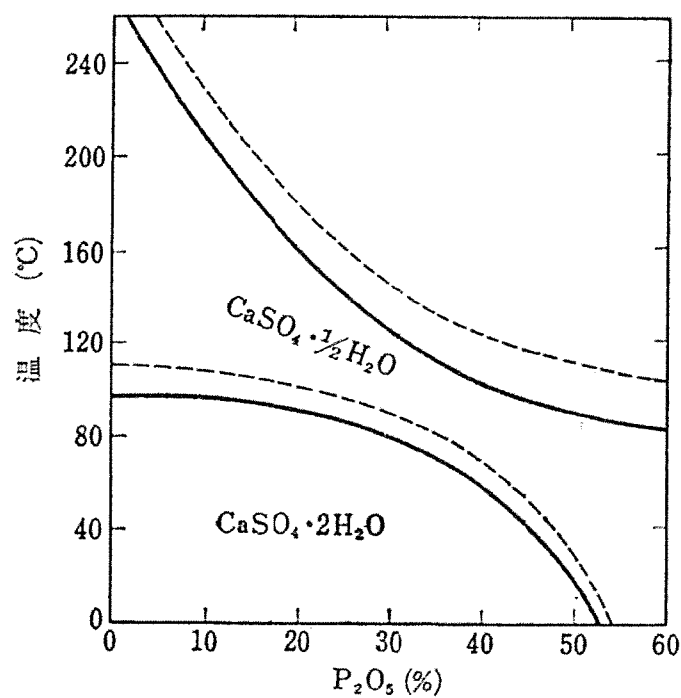
リン鉱石の種類	リン酸液の組成 (wt%)						
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	F	SiO <sub>2</sub>
フロリダ産リン鉱石	32.6	4.3	1.0	1.2	0.3	1.9	1.0
モロッコ産リン鉱石	31.6	2.9	0.2	0.2	—	2.0	1.1

間接二水法（NKK法）<sup>7)</sup>

表－１．５ 湿式法リン酸製造の石膏の分析例

リン鉱石の種類	石膏の組成 (wt%)			
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
フロリダ産リン鉱石	0.3	30.5	43.4	5.2
モロッコ産リン鉱石	0.3	32.2	46.2	0.8

間接二水法（NKK法）の場合の生成石膏<sup>7)</sup>



図－１．６ リン酸液中の石膏の平衡図

表－１．６ 湿式法の硫酸分解によるリン酸製造プロセスの分類

分類	製品濃度	収率	燐鉱石	石膏ボード 適合性	プロセス名称
直接二水法	28%	95%	微粉碎	×	ドル、プレオン、ローンブーラン
半水法	45%	95%	未粉碎	×	ノルスクヒドロHH、プレオンPH11
半水二水法	45%	98.5%	未粉碎	△	日産C、ノルスクヒドロHDH、 プレオンPH2
間接二水法	30%	98%	微粉碎	◎	日産H、NKK、三菱
二水半水法	35%	98.5%	未粉碎	◎	セントラルプレオン



### 1. 2. 3. リン鉱石の不純物とリン酸製造への影響

表－1. 7 はリン鉱石の不純物が及ぼすリン酸製造工程への影響の特徴的なものを示す<sup>7)</sup>。

#### 鉄、アルミニウム、マグネシウム

後述のように低品位リン鉱石において鉄、アルミニウム、マグネシウムのような金属が増加する。これはリン酸液に溶解し、リン酸液の粘度が増加、リン鉱石の反応速度を阻害するとともに石膏を濾過する際に濾過速度、洗浄性にも影響するので、リン酸の収率低下の要因となる。

リン酸液に溶解するのでリン酸液の用途である肥料の品質におおいに影響する。肥料製造工程でアンモニアで中和すると溶解している鉄、アルミニウム、マグネシウムが水に溶けにくいリン酸鉄・アルミニウムアンモニウム塩やリン酸マグネシウムアンモニウム塩となり肥料の有効成分が低下する。したがって肥料用途のリン酸液の品質として許容濃度に限界がある。

アルミニウムに関しては石膏の結晶形に影響されている。フロリダリン鉱石は一般にアルミニウムが多いのが特徴だが(表－1. 2)、石膏が凝集化することが多く、アルミニウムがその要因とされてきた。但し後述のようにフロリダリン鉱には有機物も多く含まれ、有機物の結晶成長阻害も言われており、アルミニウムのみの影響とは断定しかねる。

#### シリカ

シリカについても後述のように低品位リン鉱石に多くなる。シリカの大部分はリン酸液に溶解しないので石膏側に移行し石膏の純度低下を起す。また、含まれるシリカがリン酸製造工程で反応しやすい場合には石膏の結晶形が細長くなることが明らかである。石膏の形状がこうに細長くなれば、リン酸製造工程の石膏をろ過する工程でろ過性が悪くなり、また石膏の用途の品質にも影響する。

有機物、希少金属

そのほか有機物、ランタン、セリウム等の希土類元素やストロンチウムが、リン酸製造工程の半水石膏から二水石膏に水和操作を行う製造法では、水和遅延の要因になっているといわれている。フロリダリン鉱石に多く含まれる有機物は可溶性で石膏への吸着により結晶成長を抑制するとされている。南アフリカリン鉱石のような火成源リン鉱石にはストロンチウムが含まれ、同じアルカリ土類金属のカルシウムとの置換で半水石膏に固溶化し、半水石膏の溶解を阻害し、二水石膏への水和を遅延させるとされている。

リン鉱石の不純物の影響へのこれまでの生産対応

このように不純物はリン酸製造工程の生産能力、コスト、肥料の品質を維持するためのリン酸液の品質、石膏用途のための石膏品質に影響を与える。肥料用途としてのリン酸液の品質への金属濃度の許容限界は明確である。またシリカの石膏純度との相関も明確である。石膏の形状はリン酸製造工程の性能及び石膏の品質の重要な問題だが、不純物の石膏形状への影響について、定量的な解明は不十分であり、実際の生産場面ではリン鉱石を使用しながら最適な条件を見出していくのが依然として世界のリン酸工業における手法である。

表－１． ７ リン鉱石中の不純物のリン酸製造への影響

結晶性	火成源は結晶性良い	分解遅い
Fe、Al、	低品位鉱に多い	分解悪い、収率低下 燐酸液粘度増加 肥料有効成分低下
Mg	中央アジア鉱に多い	分解悪い、燐酸液粘度増加 肥料有効成分低下
Si	低品位鉱に多い	石膏針状化、水和促進
F	燐鉱石による 違い少ない	
有機物	フロリダ鉱に多い	発泡 石膏の結晶成長阻害 水和遅い 濾過阻害、 燐酸・石膏の色調変化
Sr	火成源に多い	水和遅い

#### 1. 2. 4. 副産石膏の利用

日本のリン酸製造工業は前述のように日本独自の高品質の石膏を生産できるリン酸製造プロセスにより支えられている。国内の副産石膏（リン酸石膏）の用途は、セメントの凝結遅延材及び石膏ボード等の建築材料、及び土壌改質材として農業利用である。海外では副産する石膏はほとんど埋め立て処分、もしくは海上投棄となっている。国内の用途の主流は建築材料であり、この高品質の石膏製造技術により日本は世界でも類を見ない石膏の建築材料等への完全循環利用を達成している。良くも悪くも日本のリン酸製造技術は石膏の製造技術といえる。

建築材料として、特に石膏ボードの原料としての要求品質を表－18に示す。石膏ボードの製造性能及び製品機能に相応しい石膏の結晶形状が強く求められてきた（図－1. 7）。すなわち、石膏の結晶形状が細長いと水分の付着量が増加するので石膏ボード製造において乾燥のためのエネルギーコストが増加する。また水分が多いと石膏ボードの強度が低下する。したがって石膏ボードの原料として相応しい形状として粗大な菱形板状晶もしくは粒状晶の石膏が求められている。現在製造されているリン酸石膏の粒径は 100~200  $\mu\text{m}$  である。

オイルショック以降、肥料の自由化、肥料需要減によりリン酸製造メーカーの撤退が相次ぎ、現在国内の湿式リン酸製造、供給を支えているのは二社、二工場のみである。継続的にこの二工場においては、石膏形状の要求に応えるべくリン鉱石の品質及び操業条件の改善を行っている。この間、石膏形状の他、要求品質はさらに高まり、環境負荷軽減、健康への影響緩和から、表－1. 8に示すように、重金属及び放射性物質の少ない品質が求められるようになった。表－1. 7のリン鉱石の不純物の他、リン鉱石の水銀、鉛等の重金属、放射性ラジウムはリン酸液に溶解しないので石膏に移行する。リン酸製造工程で、重金属や放射性物質を実用的に除去するリン酸製造技術を持っていないため、日本のリン酸製造メーカーは重金属、放射性物質の少ない高品質のリン鉱石を選びすぐり海外から輸入して確保しているのが実情である。

表－１．８ 石膏ボード原料としてのリン石膏への要求品質とリン酸製造工程での管理方法

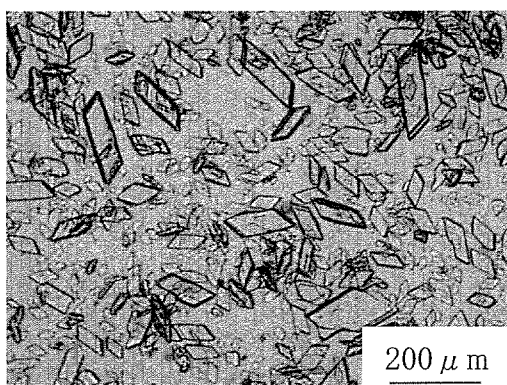
結晶形状※ <sup>1</sup>	形状 嵩比重、水分	リン鉱石の選別、配合
		リン酸、硫酸濃度、水和温度調整他
重金属溶出※ <sup>2</sup>	Pb、Hg、Se他	リン鉱石の選別、配合
放射能	Ra※ <sup>3</sup>	リン鉱石の選別、配合

※１ 結晶形状の判定目安を図－１．７に示す。

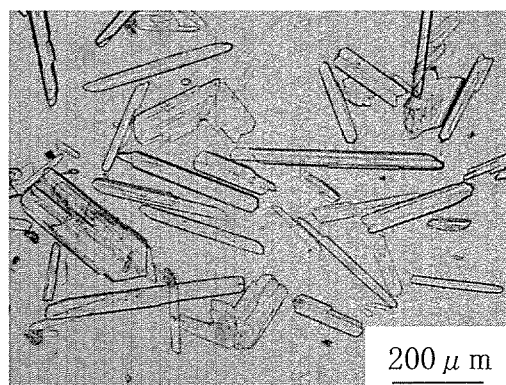
結晶形状に依存する物性（嵩比重、水分）について、顧客と品質規格を設定している。

※２ 重金属溶出は環境庁告示１３号に準拠、基準値は顧客と品質規格を設定している。

※３ 放射性ラジウム（<sup>226</sup>Ra）の放射能濃度測定、顧客と品質規格を設定している。



結晶形状 菱形板状晶  
石膏ボード原料としての判定：使用可能



結晶形状 細長い板状晶  
石膏ボード原料としての判定：使用不可能

注：中間形状は顧客の判断で引き取り可否を決定

図－１．７ 石膏ボード原料としての石膏の結晶形状の顕微鏡写真と判定目安

### 1. 3. 未利用リン資源の有効利用

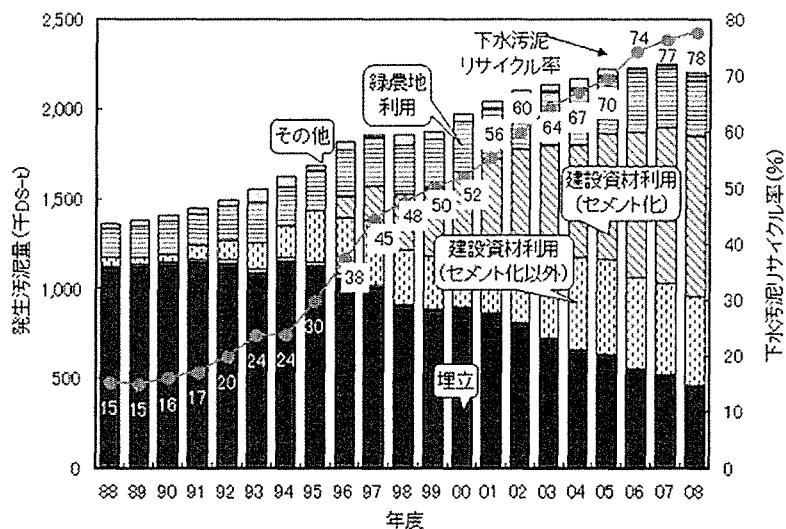
#### 1. 3. 1. 国内のリンのマテリアルフローと回収技術

天然リン資源の持続的利用とともに、私たちが取り組むべきことはリン資源の循環利用である。前述のとおり国内には経済活動、食生活から排出されるリン資源が未利用状態である<sup>9)</sup>(図-1. 8)。肥料、リン鉱石以外に、食料、工業製品、その他鉱物資源としてリンが海外から持ち込まれ、半分は農業用途であり、そのほとんどが緑農地に土壌蓄積される。日本固有の火山性土壌の特性から土壌に固定されやすく土壌改良のためにリンを多用せざるを得なかったが、必要最小限の節約型農業への転換の時期に来ている。工業面では、鉄鋼業から排出される鉄鋼スラグに輸入リン鉱石に相当するリンが賦存する。但しリン含有濃度が数%しかなく技術的に回収が難しい。食生活からは下水、及び食品廃棄物として排出されるリンの大部分がリン資源として未利用のままである。

食生活に由来する下水処理場にはリン資源が集約され、数量が安定していることから潜在的なリン資源としてその価値は無視できず、 $P_2O_5$  ベースで 13 万 t/年と推定される(図-1. 9)。下水処理場で回収されるリンの約 7 割は下水汚泥の焼却灰に含まれておりリン鉱石量に換算すると 22 万 t ( $P_2O_5$  含有率 30%) /年と見積もられ<sup>10)</sup>、これは 2014 年度の輸入リン鉱石の約 70%に匹敵する(図-1. 9)。焼却灰はセメントや軽量骨材等に利用され、そのリサイクル率は 78%となっているが、緑農地へのリンの利用は僅かに 10%にすぎない<sup>11)</sup>(図-1. 10)。

下水処理場において肥料用のリン資源としての回収ポイントと回収方法を図-1. 11 に示す<sup>12)</sup>。回収物はリン酸マグネシウムアンモニウム(通称 MAP)、ヒドロキシアパタイト(通称 HAP)、そして焼却灰を加工したものとして、酸・アルカリ抽出により回収した副産リン酸質肥料(主成分 HAP)、還元溶融した熔成リン酸質肥料、これらについては既に肥料公定規格が設定されている。最近では下水汚泥焼却灰を焼成処理した焼成リン酸質肥料が開発され、現在肥料公定規格化に向けて取り組まれている。

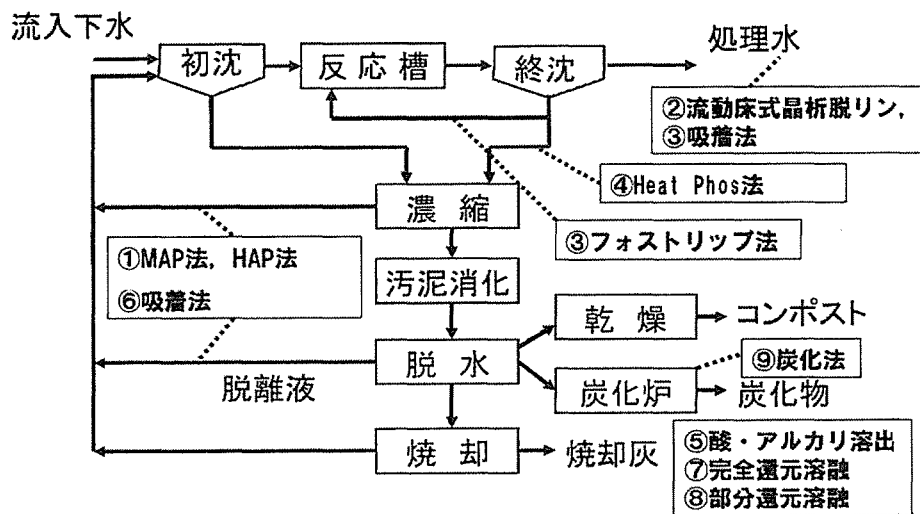




出典：国土交通省ホームページ  
「資源・エネルギー循環の形成」から引用

[http://www.mlit.go.jp/crd/crd\\_sewerage\\_tk\\_000124.html](http://www.mlit.go.jp/crd/crd_sewerage_tk_000124.html)

図－１．１０ 下水汚泥の利用状況



出典：下水道新技術推進機構「リン資源回収・活用にに関する検討会」から引用

図－１．１１ 下水処理場の工程別のリン回収ポイントと回収技術

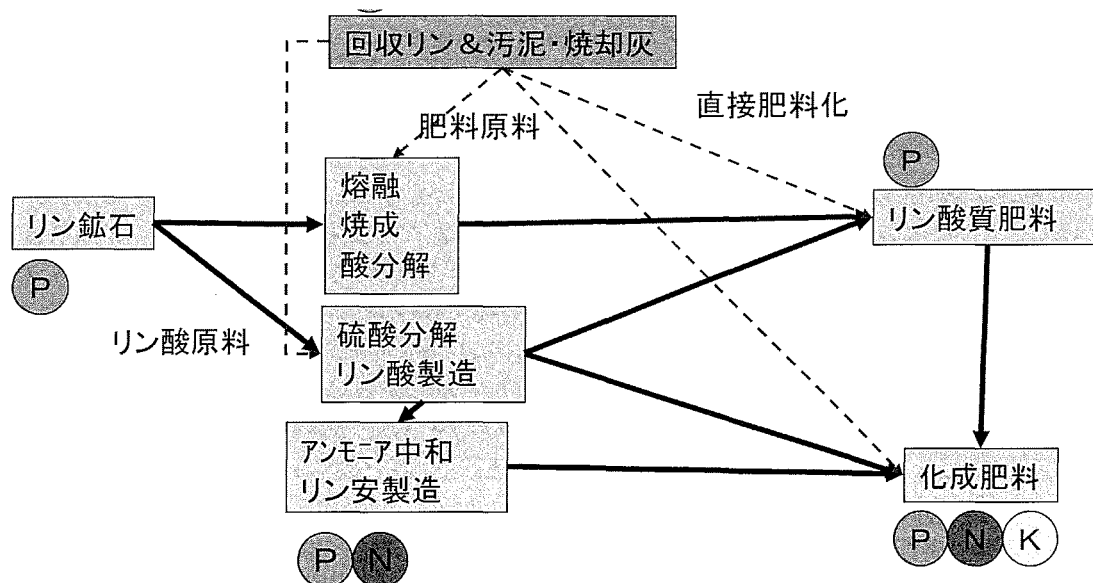
### 1. 3. 2. 下水リンの肥料利用

下水処理場から回収された MAP、HAP、そして焼却灰のリン酸質肥料及び化成肥料への利用についてその潜在ルートを図－1. 12に示す。焼却灰について、その肥料の原料化の方法とその普及の課題を表－1.9に掲げる。夫々リン酸質肥料への普及が待たれるところだが、肥料市場での汎用性からリン酸原料としての利用も望まれるところである。回収リンの HAP に関して、純度の高いヒドロキシアパタイトであり、不純物も少なく、リン酸原料としてほぼリン鉱石同等に使用が可能である。ただ、加工費がかかっているのでリン鉱石に比べ高価で経済的に使用が困難である。

第3章で筆者らが収集した焼却灰の分析値から下水処理場別のリン酸、シリカ、金属、重金属濃度を図－1. 13に示す。焼却灰の成分に関して、リン酸濃度はリン鉱石と遜色なくリン資源としての価値は高いが、シリカ、金属、重金属がリン鉱石に較べきわめて多く、これまでのリン酸製造技術では使用不可能である。

下水処理場のリン資源を効率的に循環していくには、できるだけ現状の発生している姿、性状でコストをかけないで使用できれば経済的に実現性が高い。そこで、リン酸製造においても、現在廃棄物処分されている焼却灰を品質的に全量使用は困難であっても、使用可能な範囲で循環利用できないか。リン資源の循環型社会形成のため、リン酸製造においても挑戦すべきである。

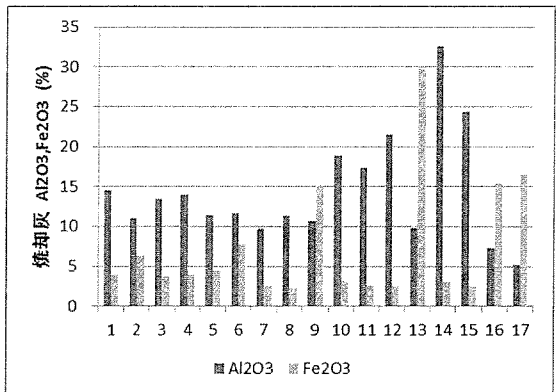
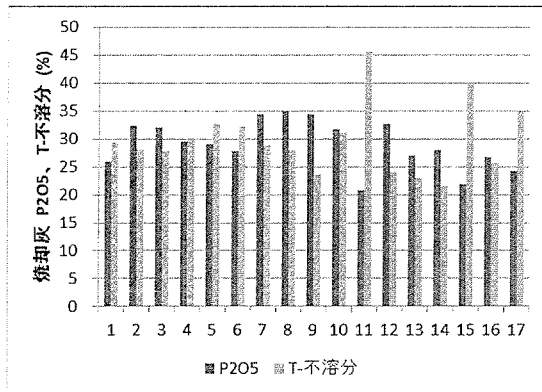




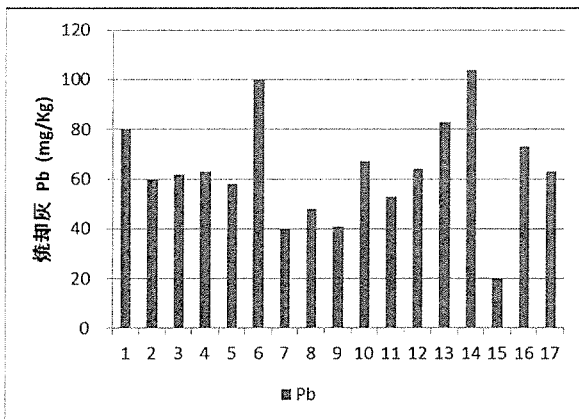
図－１．１２ 下水処理場からの回収リンの肥料への活用の潜在的ルート

表－１．９ 焼却灰の肥料原料化の方法と特徴（課題）

直接肥料化	<ul style="list-style-type: none"> <li>・焼成汚泥肥料として肥料登録可能</li> <li>・有効成分保証なく、汚泥肥料扱いで市場乏しい</li> <li>・重金属等の品質管理が課題</li> </ul>
肥料原料 (除く回収リン)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・熔融処理したものは熔融汚泥灰複合肥料等として肥料登録可能</li> <li>・焼成処理してリン酸を可溶化する焼成法肥料について太平洋セメントで開発</li> <li>・今後、リン酸質肥料としての普及を期待</li> </ul>
リン酸原料	<ul style="list-style-type: none"> <li>・リン酸製造原料のリン鉱石の品質として敬遠される不純物が焼却灰に多く、リン酸製造原料としては不向き</li> </ul>



T-不溶分: True-insolubleの略称で過塩素酸不溶解の残分で、シリカ分の指標としている。



図－１． １３ 下水汚泥焼却灰中の成分例（リン酸、シリカ、金属、重金属）

#### 1. 4. リン鉱石の低品位化及び未利用リン資源活用における課題

##### 1. 4. 1. リン鉱石低品位化による品質変化とリン酸製造における技術課題

筆者らがリン酸製造のため使用している主要なリン鉱石について輸入国別に成分の推移を図－1. 14、図－1. 16、図－1. 18に示す。

中国リン鉱石の BPL の推移を図－1. 14 に示す。BPL の変動がある。これは鉱区が比較的小さく鉱区の採掘を始めたときは高品位品を採掘できるが、採掘が進んでいくと高品位品の採掘が減少せざるを得ない。鉱区が切り替わり、新しい鉱区に移れば、再度、採掘当初は高品位品を採掘できるようになる。しかし最近全般に高品位が枯渇し BPL が一時期、急減し、高品位品が輸入できなくなった。現在は浮遊選鉱工場が建設され、浮遊選鉱により精製できるようになり高品位品が生産されるようになり、高品位品を輸出するようになった。しかしながら、浮遊選鉱しなければならないので、精製コストがかかり、これまでよりも高価格でリン鉱石を輸入せざるを得なくなっている。中国リン鉱石の不純物の推移を図－1. 14 に、不純物と BPL との相関を図－1. 15 に示す。中国リン鉱石は低品位になったとき、マグネシウム、シリカ増加が顕著である。すなわち採掘した時点では、ドロマイトやシリカ鉱物が混じるため、これらは浮遊選鉱により除去が可能であり、最近輸入している中国リン鉱石は浮遊選鉱したもので、マグネシウム、シリカの低下の効果が表れている。

モロッコリン鉱石の BPL 及び不純物の推移を図－1. 16 に示す。世界で主に生産されているリン鉱石の品位(BPL68%以下)に比べ BPL の高いリン鉱石を輸入している。副産石膏の品質を維持していくため、日本のリン酸工業においてはどうしても高品位品が必要になる。

BPL72%以上の銘柄で購入しているが、最近はやすの BPL を確保できず BPL72%以下になることが多くなっている。モロッコリン鉱石の場合、鉄、アルミニウム、マグネシウム、シリカの変化は少なく、図－1. 17 に示すように BPL との相関も観察されない。モロッコリン鉱石の場合、図－1. 17 の CO<sub>2</sub> との相関図で判るように、BPL は

CO<sub>2</sub> と負の相関にあり、方解石、ドロマイトの混入が原因と考えられる。

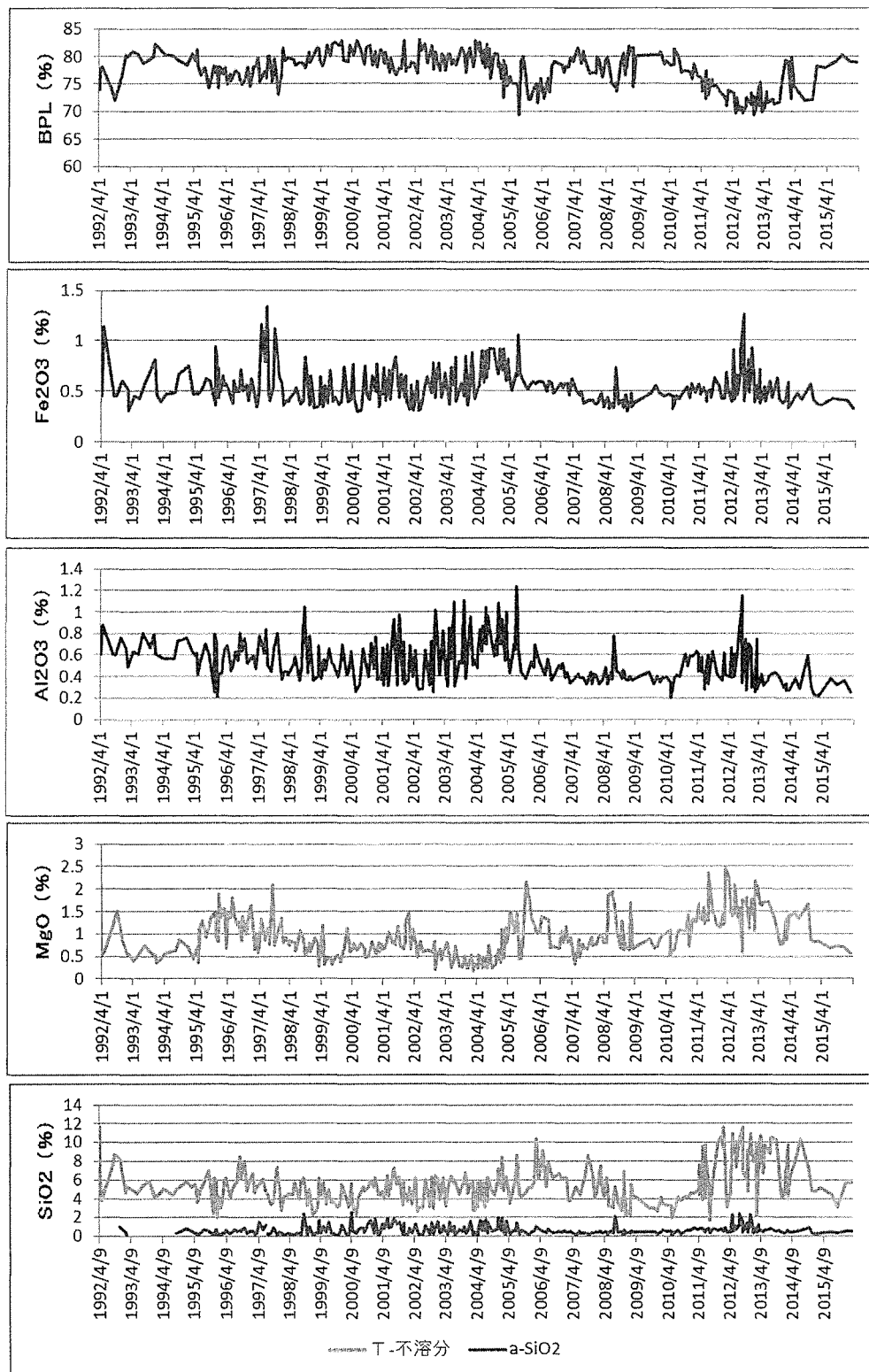
ヨルダンリン鉱石もモロッコリン鉱石同様に BPL72%以上の銘柄を購入しているが、図－1. 18 に示すように、最近 BPL の低品位化が顕著になっている。不純物では鉄、アルミニウム、シリカが図－1. 18 に示すように増加の傾向にある。図－1. 19 の BPL との相関は弱い、僅かに傾向が見て取れる。

以上、日本でリン酸製造の原料としている輸入しているリン鉱石は BPL72%以上の比較的品位の高いリン鉱石であるが、それでも最近ではそのグレードを維持できず輸入のリン鉱石は低品位化の傾向にある。今後世界で生産されるリン鉱石のグレードが低品位化することは必至であり、精製コストを軽減するためにも低品位化により増加する不純物、シリカ、マグネシウム、鉄、アルミニウムに対して、リン酸製造技術の対応が迫られている。

肥料の品質維持のためにリン酸液への鉄、アルミニウム、マグネシウムの低減が必要で、これらのリン酸液からの除去技術が求められている。後述の下水汚泥の焼却灰からのリン酸製造において、焼却灰に多量に含まれるこれら金属の除去は同様に肥料用途のリン酸液を製造するためには避けられない共通の課題でもある。

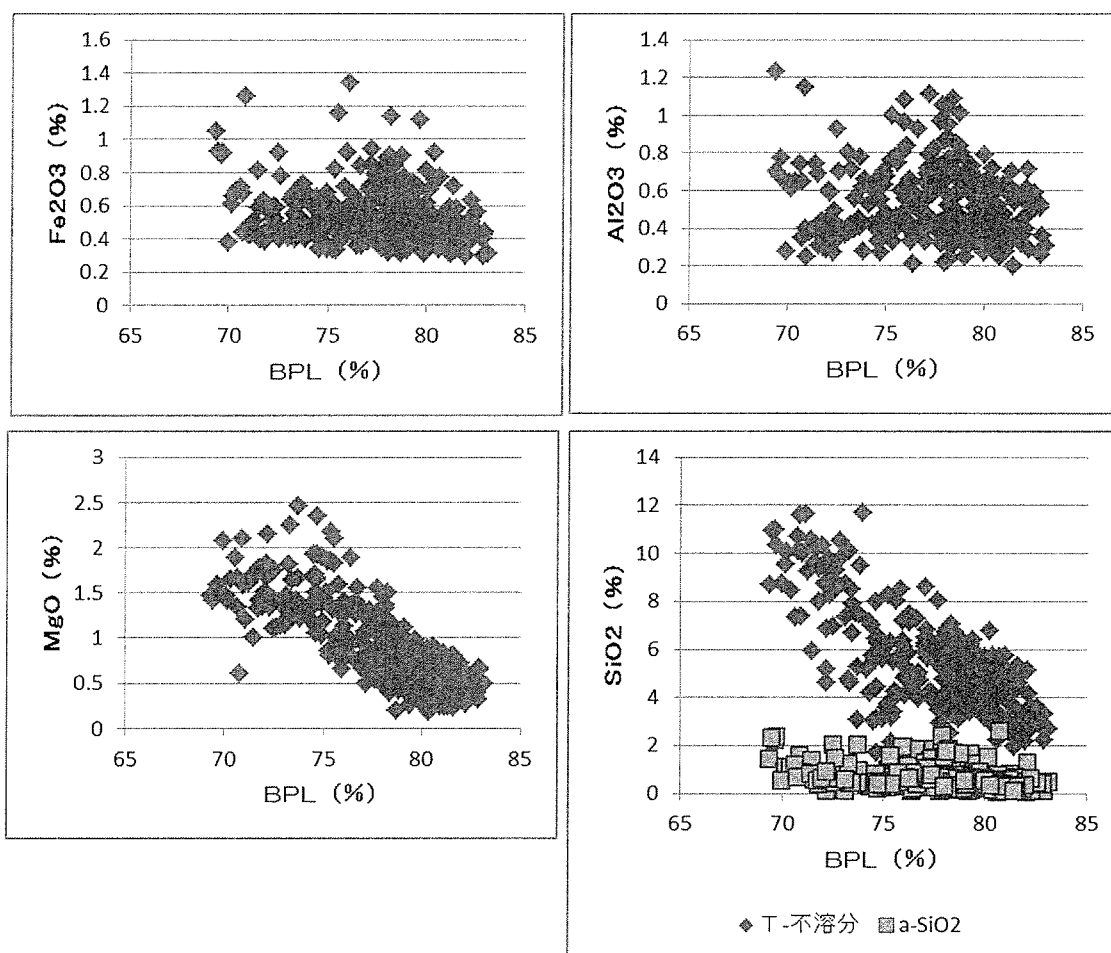
本研究では、前述のとおりリン酸製造工程でろ過しやすい、石膏ボード工程では乾燥エネルギーコストが安く、石膏ボードの強度が強い、粗大で菱形板状もしくは粒状の結晶の石膏を製造することが重要で、その石膏形状の制御を優先課題として取り上げる。第一のターゲットとして、多様なリン鉱石の不純物の石膏の晶癖への影響は不明な点多いが、まずは現在使用しているリン鉱石の低品位化により増加するシリカとアルミニウムによる石膏結晶形の変化への対応技術の確立を掲げる。

そして、リン酸液中の金属の除去技術に関しては、焼却灰からのリン酸製造技術の開発において、抽出されたリン酸液中の金属の除去技術に取り組む。

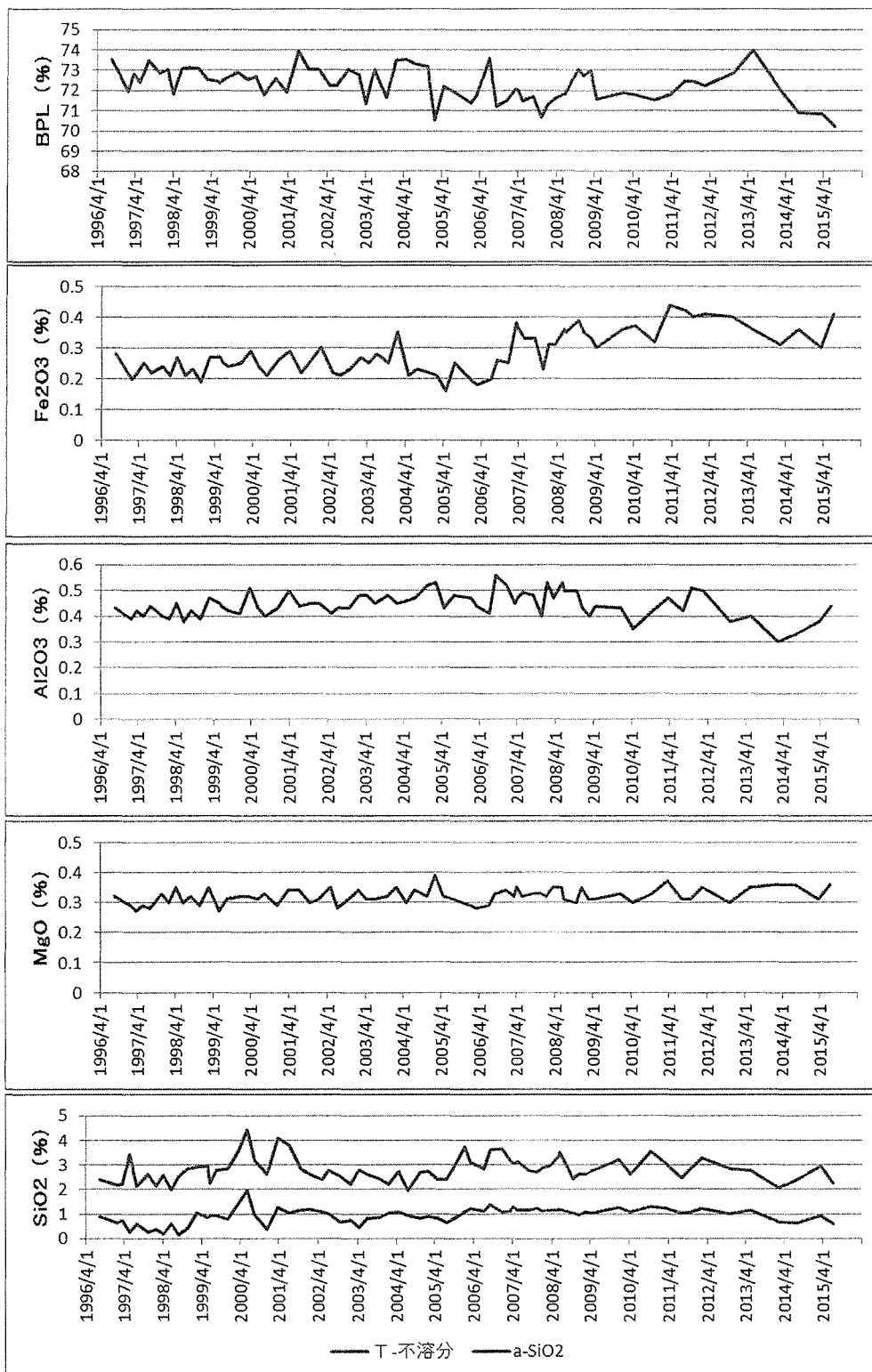


T-不溶分: True-insolubleの略称で過塩素酸不溶解の残分で、シリカ分の指標としている。  
 a-SiO<sub>2</sub>: active SiO<sub>2</sub>、リン鉱石中の活性シリカの指標としている。

図・1. 14 輸入中国リン鉱石の分析値の推移  
 (BPL、金属、シリカ)



図－１． １５ 輸入中国リン鉱石の金属及びシリカと B P L の関係



T-不溶分: True-insolubleの略称で過塩素酸不溶解の残分で、シリカ分の指標としている。  
a-SiO<sub>2</sub>: active SiO<sub>2</sub>、リン鉱石中の活性シリカの指標としている。

図－1.1 6 輸入モロッコリン鉱石の分析値の推移  
(B P L、金属、シリカ)

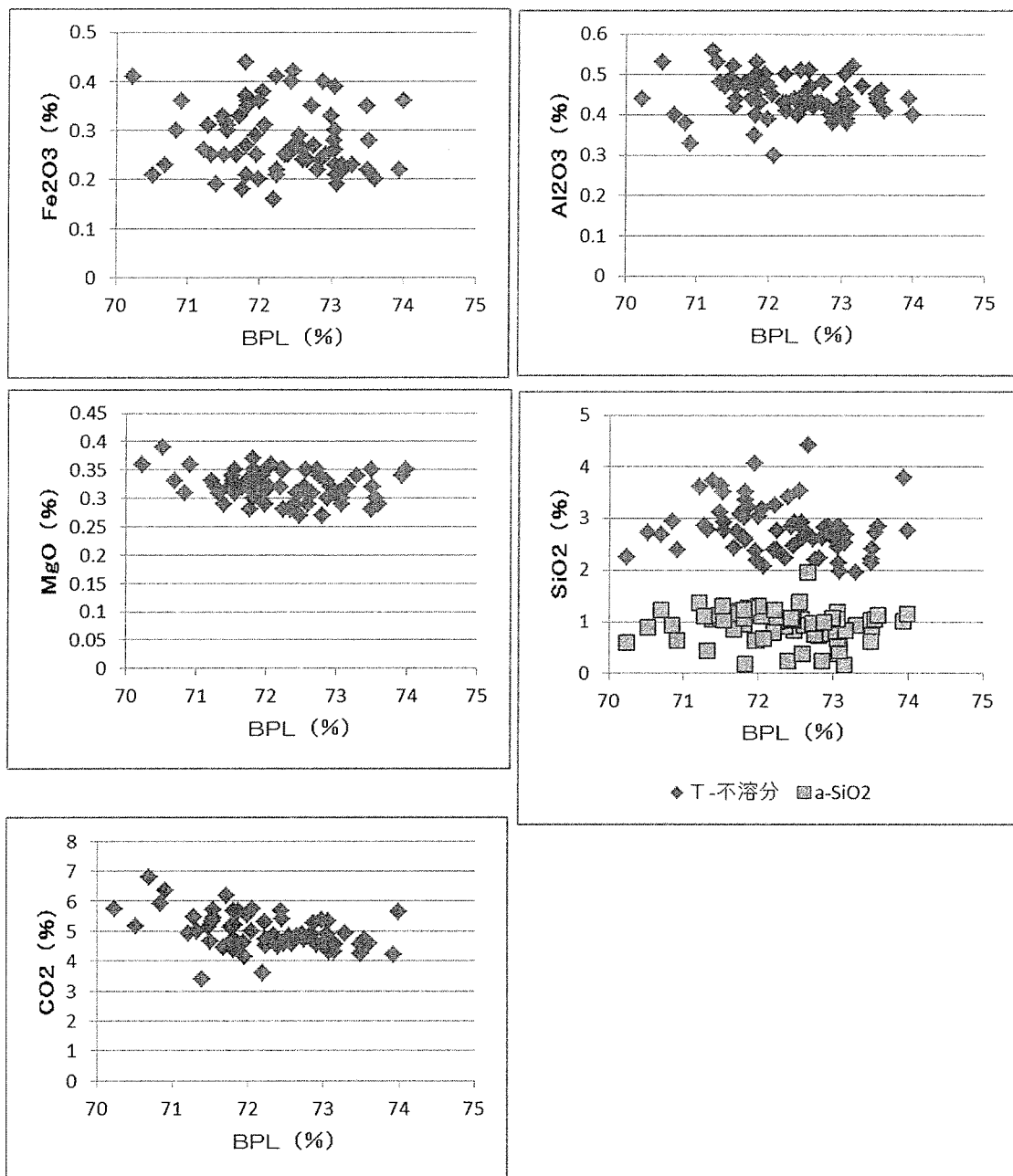
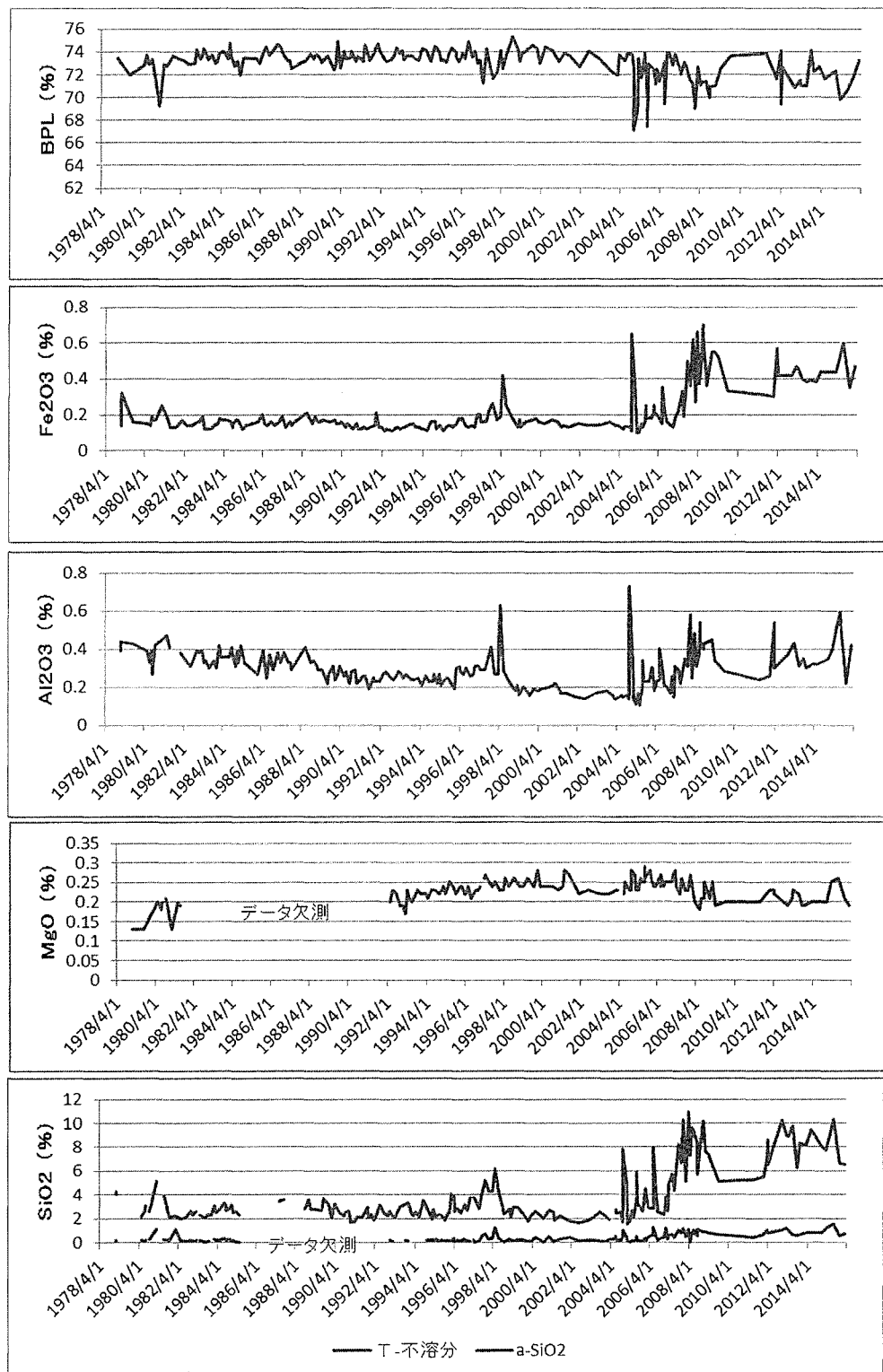


図 - 1 . 1 7 輸入モロッコリン鉱石の金属、シリカ及び炭酸ガス  
と B P L の関係





T-不溶分: True-insolubleの略称で過塩素酸不溶解の残分で、シリカ分の指標としている。  
a-SiO<sub>2</sub>: active SiO<sub>2</sub>、リン鉱石中の活性シリカの指標としている。

図 - 1 . 1 8 輸入ヨルダン産リン鉱石の分析値の推移  
(B P L、金属、シリカ)

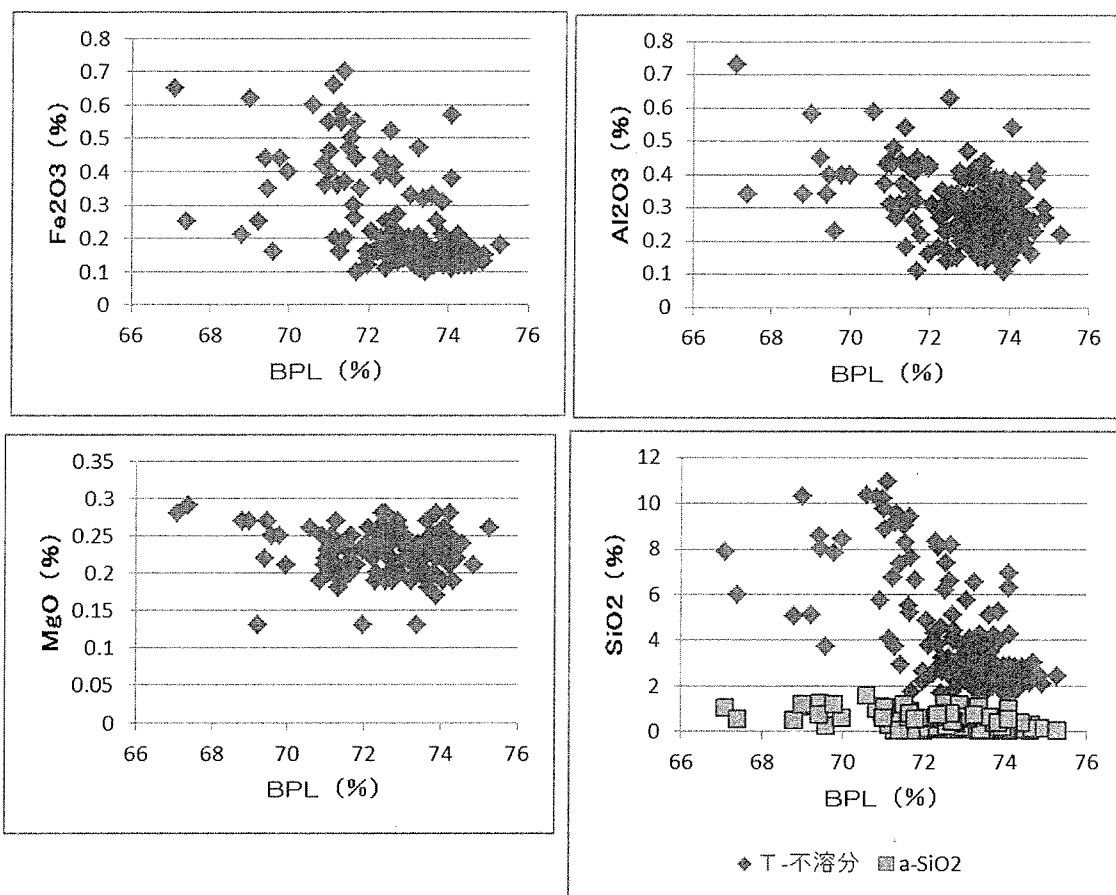


図 - 1 . 1 9 輸入ヨルダンリン鉱石の金属及びシリカ  
と B P L の関係

#### 1. 4. 2. 下水リンのリン酸製造使用のための技術課題

下水汚泥の焼却灰の品質は、前述のように、リン含有濃度はリン鉱石と遜色ない資源である。しかしながら、図－1. 13のように下水に混入してくる土砂由来のシリカ、アルミニウムが多い。通常下水処理場では標準活性汚泥法による生物学的リン除去を行っているが、公共用水域に放流される水の水質のリン規制が強化されているところでは、さらに物理化学的に鉄系若しくはアルミニウム系の無機凝集・脱リン剤を使用して高度処理する場合がある。このような無機凝集剤を使用している下水処理場では鉄、アルミニウムが多くなる。いずれにせよ、リン以外の不純物、シリカ、鉄、アルミニウム、重金属がリン鉱石（表－1. 2）の比ではない。シリカ、金属についてはリン鉱石の低品位化でも課題となった不純物でもあり、これをリン鉱石の代替としてリン酸製造原料に利用していくことは難題である。そこで最初にリン酸液、副産石膏の品質維持しつつ、どれくらいの使用比率で焼却灰を使用できるか、焼却灰のリン酸製造するうえでの特性を評価、把握することから始まる。

シリカ、アルミニウムが多いことからリン鉱石の一部代替使用すると副産する石膏の結晶形状への影響が懸念される。低品位リン鉱石への対応技術の研究で得られた成果は焼却灰使用時の石膏の品質改善にも応用できる。

なお、焼却灰からのリン酸製造にも取り組み、ここでは抽出したリン酸液中に焼却灰に含まれる金属の溶存が多くなり、前述のように肥料用途には適さない。そこで抽出したリン酸液からの金属回収、除去が技術課題となる。この技術はまた前述のリン鉱石の低品位化によるリン酸液中の金属増加への対応技術として応用される。

## 1. 5. 石膏の形状制御技術

### 1. 5. 1. 石膏晶癖への不純物の影響

間接二水法で湿式リン酸を製造する際、半水石膏を水和させ生成する二水石膏の結晶形状はリン鉱石に含まれる不純物の影響が多く報告されている。

村上らはフロリダリン鉱石は二水石膏の結晶成長を妨害する有機物が存在し結晶形に影響を及ぼすことを報告している<sup>13), 14)</sup>。有機物の成分にはついては確認できていないが、添加実験ではペプトンやクエン酸ソーダが水和を妨害し、結晶の形に影響する。シリカゲルを添加すると水和が促進され結晶形が変化（細長くなる）するが、有機物を吸着し妨害作用を除くためとしている。

又フッ素が存在すると水和速度、長軸方向の結晶成長が抑制される。リン酸液中のフッ素イオンがシリカゲルと反応して吸着している有機物を放出し二水石膏の結晶成長を妨害するためと報告している。これらの報告は水和遅延の特徴のあるフロリダリン鉱石を間接二水法のリン酸製造法で使用するための技術開発が背景にあった。

山田らはリン酸液中ではないが、半水石膏の硫酸中での水和反応で、第二鉄イオンの短軸方向への吸着により石膏の結晶が針状化すること、又アルミニウムイオン及び3価クロムイオンが針状から板状結晶への媒晶作用があることを報告している。しかしながら、リン酸液中でのこれらイオンの影響はその後報告されていない<sup>15), 16)</sup>。

リン酸液中での金属イオンの影響について、David Hassonらが直接二水法で  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  が  $0.2 \sim 0.3 \text{ mol/l}$ （リン酸液中、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  濃度約  $1.2 \text{ wt\%}$  ～  $1.8 \text{ wt\%}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度約  $0.8 \sim 1.2 \text{ wt\%}$ ）存在すると二水石膏が粗大化し、リン酸製造工程の濾過速度が改善されることを報告している<sup>17)</sup>。

フッ素およびアルミニウムイオンが共存すると錯イオン  $\text{AlF}_5^{2-}$  を形成し、二水石膏の長軸方向の成長を抑制するといわれている。Emile T.M.J. Marynowiczらは半水二水法でモロッコリン鉱石に  $\text{HF}$  と  $\text{AlF}_3$  を添加すると二水石膏が凝集化することを報告している<sup>18), 19)</sup>。Li Junらは直接二水法で  $\text{F}^-$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{SiF}_6^{2-}$  の影響について調べ、 $\text{F}^-$  と

$\text{Al}^{3+}$ が共存するときに二水石膏が凝集化することを報告している<sup>20)</sup>。実験例は、リン酸液中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度を 1.1wt% に固定し、F 濃度増加による影響を調べ、F 濃度 0.4wt% では板状結晶、F 濃度 1.2wt%、2.5wt% で球状凝集晶になることを報告している<sup>20)</sup>。石膏の晶析においてフッ素とアルミニウムイオンの共存の影響を示唆するものだが、筆者らが使用しているリン鉱石にて製造したリン酸液の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度 (0.3~1.0wt%)、F 濃度 (0.1~0.5wt%) にはそのまま適用できない。

#### 1. 5. 2. 石膏晶癖の制御方法

石膏晶癖の改善には晶癖改良剤の添加が効果的である。

シリカゲルの添加は前述のように水和促進効果が認められている。フロリダリン鉱石に限らず、二水石膏の長軸方向の成長が促進され、凝集晶になるリン鉱石を使用する場合、結晶改善に有効である。筆者らのリン酸製造のプラントでもフロリダリン鉱石を単独で使用していた時には水和促進のためシリカゲルを添加して操業を行っていた。

その他、晶癖改良剤として界面活性剤を添加することが行われている。H.El-Shall らは直接二水法でフロリダリン鉱石を使用しソルビタンエステル系の界面活性剤を添加して、リン酸製造工程の濾過性が改善されることを報告している<sup>21)</sup>。Antoinette Arlow は同様に直接二水法で火成源の南アフリカリン鉱石を使用したとき、アルキルベンゼンスルホン酸系の界面活性剤で針状結晶を板状晶に改善できることを報告している<sup>22)</sup>。火成源リン鉱石は水和が遅く、針状晶の二水石膏を生成する特徴があり、間接二水法には不適とされている。直接二水法では界面活性剤の添加による晶癖改良は有効な手段であるが、結晶成長の抑制作用もあるので水和を伴う半水二水法にはアルキルベンゼンスルホン酸のような界面活性剤による晶癖改良は適さない。

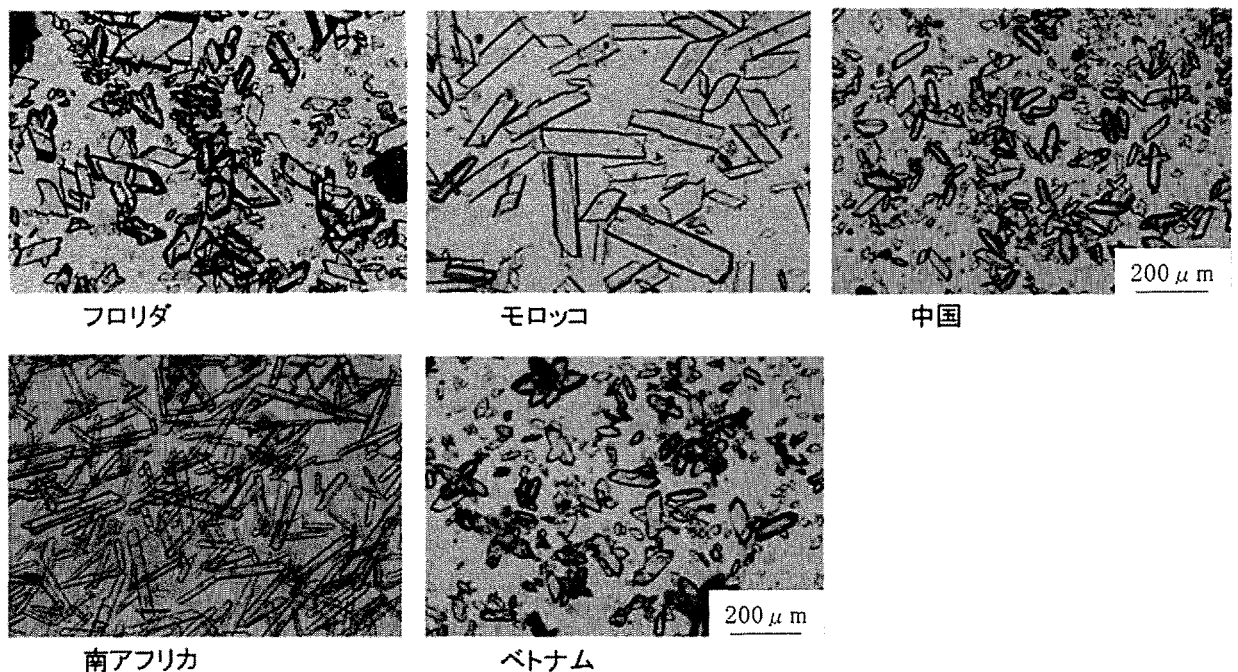
### 1. 5. 3. リン鉱石多元化への石膏形状の管理方法

リン鉱石は産地により成因、化学成分が異なり、得られる石膏も結晶形が図-1. 20に示すように異なる<sup>2,3)</sup>。副産石膏への建築材料としての要求品質である重金属、放射性物質の制限を満足させるため、いくつかのリン鉱石を組み合わせ使用せざるを得ない。又輸入リン鉱石資源の確保のため複数の生産地からの輸入を行っており、このように製品品質維持と原料確保のためリン鉱石の多元化を筆者らは進めている。リン酸製造工程の濾過性能及び石膏の用途である石膏ボードの原料としてエネルギーコストの面から粗大な菱形板状結晶が求められ、リン鉱石の多元化を行いつつ、石膏の形状を維持するため、次のような成分管理を行ってきた。

リン鉱石のアルミニウム、シリカ ( $\alpha\text{-SiO}_2$ : 活性-シリカがリン鉱石のフッ素と反応し、結果的にフッ素濃度の管理指標になると考えている) が結晶制御の重要な指標と考え、図-1. 21のような概念にて、これまでリン鉱石中のアルミニウムと活性-シリカでリン鉱石成分の管理を行ってきた。フロリダリン鉱石を主原料として使用していたころはシリカが多く、アルミニウムの少ない鉱区を探し購入していた。1996年にフロリダのリン鉱石が輸出されなくなり、筆者らはやむなくモロッコリン鉱石に切り替えざるを得なくなった。アルミニウム、活性-シリカ含有量もフロリダと変わらないのに石膏の結晶が細長くなり、急遽中国にアルミニウム、シリカの少ない鉱区、銘柄を探し、菱形板状晶となる石膏を生産維持している<sup>2,3)</sup>。モロッコリン鉱石はフロリダリン鉱石に較べ有機物が少ない。フロリダリン鉱石からモロッコリン鉱石に転換したときの結晶の変化は、1. 5. 1. 項に前述したようにフロリダリン鉱石の有機物による結晶成長の抑制作用があるが、モロッコリン鉱石に切り替わったときには有機物が減少し、長軸方向の結晶成長が促進されたのかもしれない。このようにリン鉱石の産地、成因が異なるのでシリカ、アルミニウム含有量のみでは石膏の晶癖の予測が難しい。

現在は中国リン鉱石、モロッコリン鉱石、ヨルダンリン鉱石を主原料として組み合わせて使用、いわゆる多元化により、重金属、放射能

の品質維持、リン鉱石資源の確保を行っているが、今後のリン鉱石の低品位化に伴い、シリカ、アルミニウムの増加の懸念がある。図－１．  
２１はあくまで経験則に基づいた概念であるが、リン鉱石の不純物の多様性から石膏の晶癖をすべて説明するのが難しいとしても、すくなくとも現在使用しているリン鉱石に対して、このようなシリカ、アルミニウムの変化に対して、より広範囲に適用できる石膏晶癖との関係図が望まれる。



図－１． ２０ 各種リン鉱石の二水石膏の顕微鏡写真



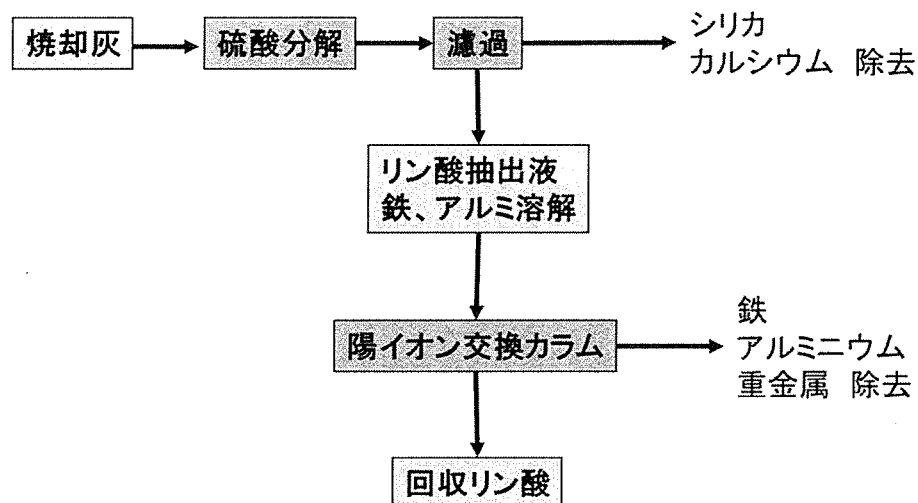


#### 1. 6. リン酸液からの不純物の除去技術

下水汚泥の焼却灰は酸、アルカリによって容易にリン酸の抽出が可能である。アルカリ抽出した場合には消石灰を添加し、不純物の少ない高品質のヒドロキシアパタイトで回収する方法が開発されている。酸分解した場合には、リン酸液に溶存した金属を除去する方法として、イオン交換樹脂<sup>24)</sup>(図-1. 22)、溶媒抽出<sup>25)</sup>(図-1. 23)、電気透析法<sup>26)</sup>(図-1. 24)が開発研究されているが、まだ実用化に至っていない。その主な理由は副産物の用途、市場が見つからないことと推察している。

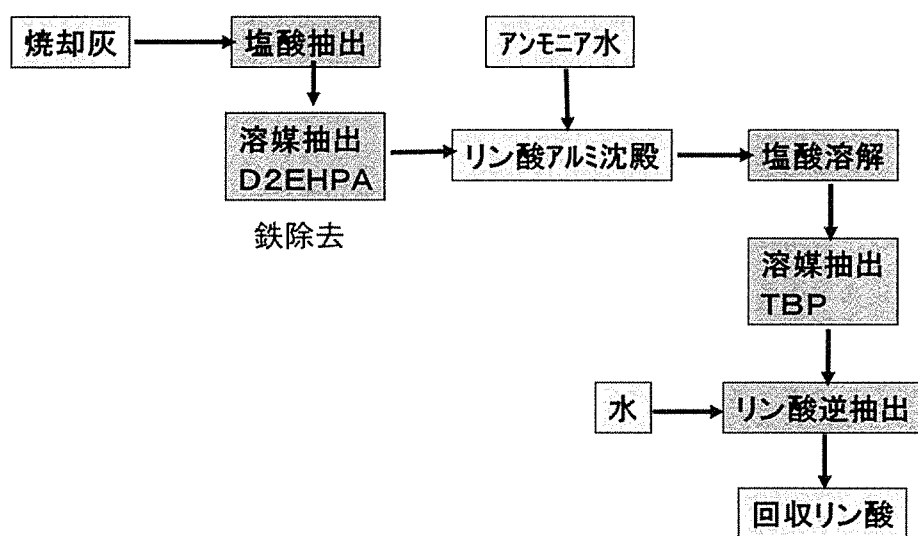
リン酸製造技術においても、前述のようにリン鉱石の低品化に対応するためリン鉱石の精製技術の研究の他、リン酸液からの金属除去の関心が世界的にも高まっている。残念ながらまだパイロット規模の研究段階と考えられ、事業化したとの報告はない。

リン酸液中の金属を、廃棄物処分でなく有償で販売できる副産物として回収することを目標に掲げ、晶析沈殿法による金属塩の回収とリン酸製造の両立を目指す。



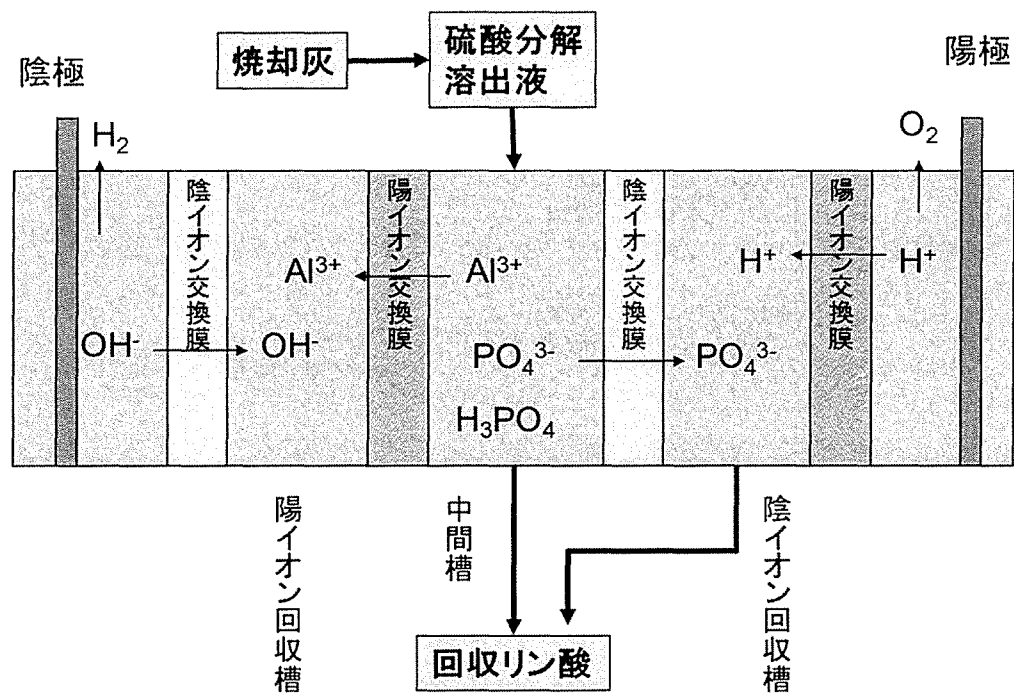
出典:「岩手県内で排出される下水汚泥焼却灰および廃酸を用いたリン回収プロセスの検討」  
日本土壌肥科学雑誌, 第83巻, 第3号, 288-291(2012)から引用

図－１．２２ 焼却灰から酸抽出したリン酸液中の金属の陽イオン交換樹脂による除去方法



出典:「溶媒抽出法を用いた下水汚泥焼却灰からのリン資源の回収」  
化学工学論文集第24巻第2号(1998)から引用

図－１．２３ 焼却灰から酸抽出したリン酸液中の金属の溶媒抽出による除去方法



出典:「電気透析法を用いた下水灰酸性溶出液からのリンの回収に関する研究」  
下水道研究発表会講演集50回(2013)から引用

図－１． ２４ 焼却灰から酸抽出したリン酸液中の金属の電気透析  
による除去方法

## 1. 7. 本研究の目的と構成

本章のリン資源を巡る現状分析から、リン鉱石資源の持続的利用の重要性を捉え、リン鉱石の低品位化に伴う不純物の増加に対して、リン酸工業の存続に不可避の石膏の有効利用のため、石膏の品質を維持できる低品位リン鉱石の使用技術を開発する。又低品位化によるリン鉱石中の金属増加に対して、リン酸液中の金属除去は次に述べる下水汚泥焼却灰のリン酸製造原料としての利用拡大と共通の技術課題であり、この技術開発は低品位リン鉱石の使用技術への応用も期待され、世界のリン鉱石資源の延命、採掘コストの低減に貢献できる。

次に資源の循環型社会の実現に向け、国内の未利用リン資源で、リン賦存量の大きい下水汚泥の焼却灰の資源循環の重要性を捉え、リン酸原料としての活用のため、焼却灰の原料としての特性を把握し、リン鉱石の代替原料としての実用化を図るとともに、安定的な使用のための使用技術の改善を行う。

又、繰り返しになるがリン酸液からの金属除去技術の開発により、焼却灰からのリン酸製造技術を確立し、下水汚泥の焼却灰の肥料用リン酸への循環の道を拓き、国内の未利用リン資源の有効利用を推進することで、リン資源の循環型社会の形成に貢献する。

本研究の検討課題は以下に集約される。

(1) リン酸製造において、リン酸液中のフッ素およびアルミニウムイオンに着目し、石膏晶癖に及ぼす影響を把握、これら濃度の制御により、低品位リン鉱使用時の石膏形状を制御し、要求される菱形板状又は粒状の結晶の石膏を得る方法を検討する。そして、低品位リン鉱石を使用してくための技術を開発する。

(2) 下水汚泥焼却灰をリン酸製造原料としての使用試験をとおし、リン酸製造工程の運転性能、製品品質を維持していくための課題と使用可能な焼却灰の品質基準を明確にする。リン酸製造設備にてリン鉱石との混合使用するための使用条件を見出し、実用化を図る。且つ、焼却灰の品質のバラツキに対して、上記の石膏結晶改善の技術の応用で、焼却灰を安定的に利用するための技術基盤を構築する。

(3) 低品位リン鉱石の使用と下水汚泥焼却灰利用拡大の共通課題であるリン酸液中の金属除去技術の検討し、応用例として下水汚泥焼却灰からのリン酸製造技術を開発する。

第2章では、リン酸液中での石膏晶析のモデル実験を通して、リン酸液中のフッ素およびアルミニウムイオン濃度について石膏晶癖に及ぼす影響を調べ、リン酸液中のフッ素およびアルミニウムイオン濃度と生成する石膏の晶癖との関係を明らかにした。

第3章では、実際にリン鉱石を用いてラボスケールの実験を通して、第1章のモデル実験から得られたフッ素およびアルミニウムイオン濃度と石膏晶癖の関係が、リン鉱石からのリン酸製造時に生成する石膏の晶癖の予測に適用できるか検証する。そして、シリカ、アルミニウムの多い低品位リン鉱石使用時の課題を明確し、問題となった石膏の結晶改善のための方法をラボスケールで検討した。

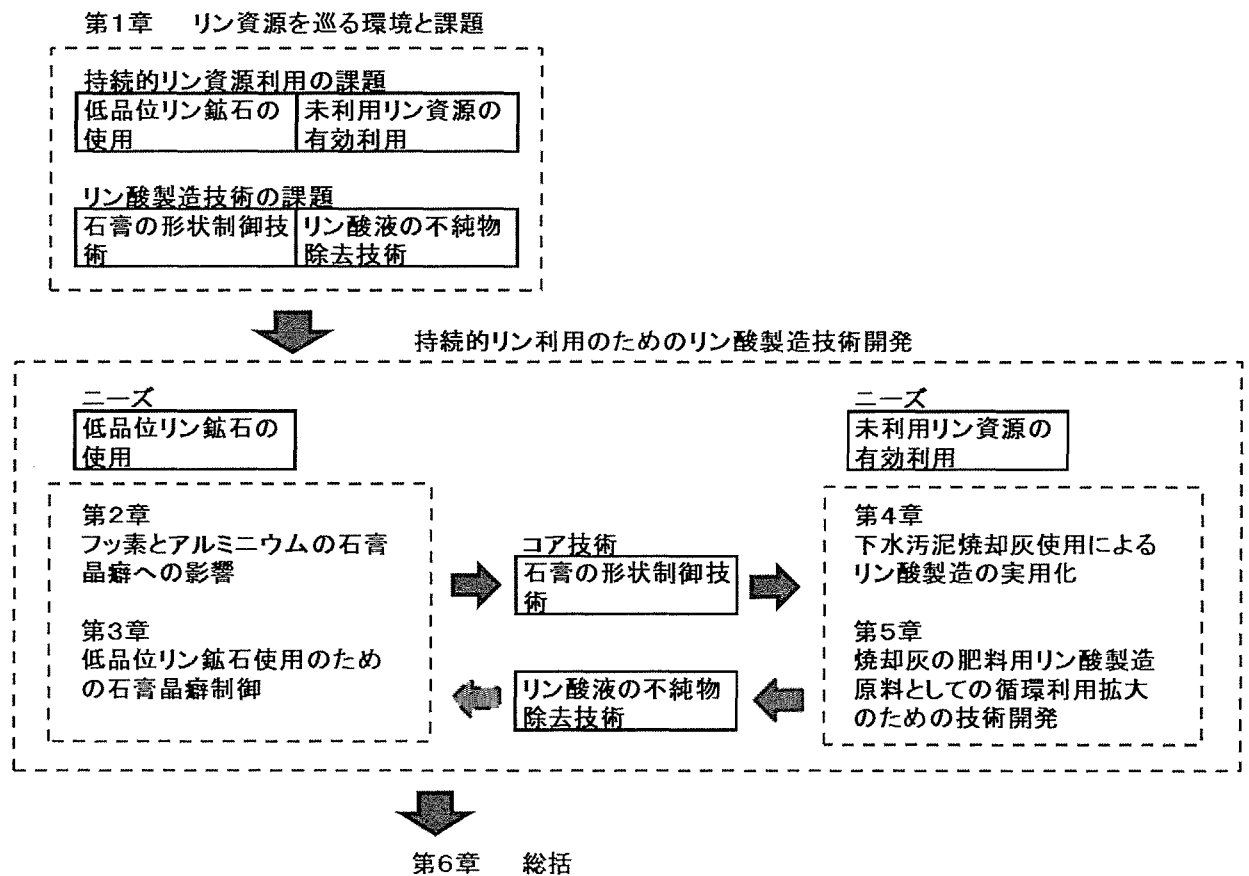
商業運転において、シリカの多い低品位鉱石を実際にプラントで使用したとき、石膏の結晶形状が針状晶となり、操業において石膏を濾過できずリン酸を生産できない、又生成した石膏を顧客が引き取れない、問題が発生した。本検討の技術を応用することでこの問題を解決した。本研究のプラントにおける応用、実証の成果を述べる。

第4章では、下水汚泥焼却灰をラボスケールでリン酸製造に使用し、リン酸製造の性能及び製品品質への影響を把握、評価し、使用可能な品質基準とリン鉱石との混合可能な比率を明確にし、商業プラントでの実証を行った。又、第3章の成果を応用し、下水汚泥焼却灰の使用において制約条件の一つ、石膏の結晶形状の問題を改善し、焼却灰の品質のバラツキに対して安定した使用比率で使用するための技術基盤について述べる。

そして、焼却灰の再資源化事業の実現に向けた諸課題を解決し、事業化に至った経緯を述べる。

第 5 章では、リン酸液中の金属の中でアルミニウムにターゲットを当て、アルミニウムの除去、用途、市場性があり販売が期待できる有価物としての回収を検討し、焼却灰からの肥料用リン酸製造の方法を検討した。そして、リン鉱石の低品位化への応用の期待について述べる。

第 6 章では、1 ～ 5 章の結果をまとめ、本研究の成果である低品位リン鉱石の使用技術、下水汚泥焼却灰からのリン酸製造技術による、持続的リン利用、資源循環型社会の形成への期待と展望について述べる。



図－１．２５ 本研究の構成

1. 8. 参考文献

- 1) Schröder, J.J., D. Cordell, A.L. Smit and A. Rosemarin :  
Sustainable Use of Phosphorus, Plant Research International,  
Wageningen University and Research Centre. Report 357,  
pp19-21(2010)
- 2) 用山徳美：下水汚泥焼却灰からの肥料用リン酸製造，農業および園芸，第89巻，第4号，pp441-450(2014)
- 3) USGS HP:Phosphate Rock Statistics and,Information,[http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate\\_rock/](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/)
- 4) 日本肥料アンモニア協会提供 IFA Statistics data
- 5) 日本肥料アンモニア協会所有 統計値
- 6) 小田部廣男：リン鉱石とリン資源，日本燐資源研究所(1997) pp10-11.
- 7) 用山徳美：日産法燐酸製造技術の開発の歴史，肥料時報，通巻第438号，pp5-30(2010)
- 8) A.V.SLACK:PHOSPHORIC ACID, MARCEL DEKKER,INC.,  
NEW YORK, pp328(1968)
- 9) Matsubae, K., J. Kajiyama, T. Hiraki and T. Nagasaka:  
Virtual phosphorus ore requirement of Japanese economy,  
Chemosphere, 84、pp767-772(2011)
- 10) 大竹久夫監修：リン資源の回収と有効利用，サイエンス&テクノロジー，東京，pp29(2009)
- 11) 国土交通省 HP:下水道資源・エネルギー循環の形成，[http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/crd\\_sewerage\\_tk\\_000124.html](http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/crd_sewerage_tk_000124.html)
- 12) 国土交通省：下水道におけるリン資源化の手引き，pp13(2010)
- 13) 村上恵一，田中弘文，須藤武漢：リン酸セッコウに関する研究(第2報)，J.Soc.Inorg.Mater,Japan(Gypsum&Lime), No.54,  
pp207-215 (1961)



- 1 4 ) 村上恵一, 飯島安雄, 斉藤陽, 佐野康一, 進藤和雄: セッコウ結晶の成長におよぼすフッ素の影響とその対策, *J.Soc.Inorg.Mater, Japan(Gypsum&Lime)*, No.62, pp7-13 (1963)
- 1 5 ) 山田保, 下郷輝雄, 永井彰一郎: セッコウにたいする第二鉄イオンの媒晶効果について, *J.Soc.Inorg.Mater, Japan(Gypsum &Lime)*, No.64, pp104-107 (1963)
- 1 6 ) 山田保, 秋津正泰, 永井彰一郎: セッコウにたいするアルミニウムおよびクロムイオンの媒晶効果, *J.Soc.Inorg.Mater, Japan (Gypsum&Lime)*, No.78, 440-445 (1965)
- 1 7 ) D.Hasson, J.Addai-Mensah, J.Metcalfe: Filterability of gypsum crystallized in phosphoric acid solution in the presence of ionic impurities, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, pp867-875(1990)
- 1 8 ) E.M.J.Martynowicz, G-J.Witkamp, G.M.van Rosmalen: The influence of aluminium fluoride in hemi-dihydrate phosphoric acid processes *Hydrometallurgy*, 41, pp155-170 (1996)
- 1 9 ) E.M.J.Martynowicz, G-J.Witkamp, G.M.van Rosmalen, The effect of aluminium fluoride on the formation of calcium sulfate hydrates , *Hydrometallurgy*, 41, pp171-186(1996)
- 2 0 ) L.Jun, W.JianHua, Z.YunXiang,: Effects of the Impurities on the Habit of Gypsum in Wet-Process Phosphoric Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, pp2657-2661 (1997)
- 2 1 ) H.El-Shall, E.A.Abdel-Aal, B.M.Moudgil: Effect of Surfactants On Phosphogypsum Crystallization and Filtration During Wet-Process Phosphoric Acid Production, *Sep. Sci. Technol.*, 35, pp395-410(2000)
- 2 2 ) Antoinette Arlow,: Crystallisation Aspects of The Wet-Process Phosphoric Acid Industry, University of Pretoria, synopsis, (2003)

- 2 3 ) 用山徳美: 最近の燐鉱石資源環境と燐酸製造技術, *Phosphorus Lett.*, 62, pp18-26 (2008)
- 2 4 ) 工藤洋晃・佐々木昭仁・河合成直, 佐藤佳之, 阿部貴志, 菅原龍江: 岩手県内で排出される下水汚泥焼却灰および廃酸を用いたリン回収プロセスの検討, *日本土壌肥料学雑誌*, 第 83 巻, 第 3 号, pp286-291(2012)
- 2 5 ) 日野彰, 平井隆之, 駒沢勲: 溶媒抽出法を用いた下水汚泥焼却灰からのリン資源の回収, *化学工学論文集*, 第 24 巻, 第 2 号, pp273-278(1998)
- 2 6 ) 高橋健太, 伊藤歩, 落修一: 電気透析法を用いた下水灰酸性溶出液からのリン酸の回収に関する研究, *下水道研究発表会講演集*, 第 50 巻, pp277-279 (2013)

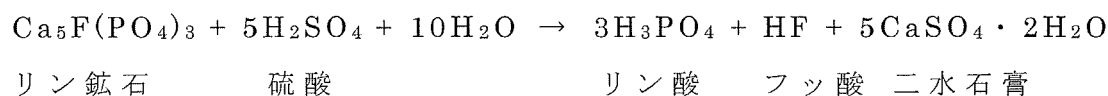
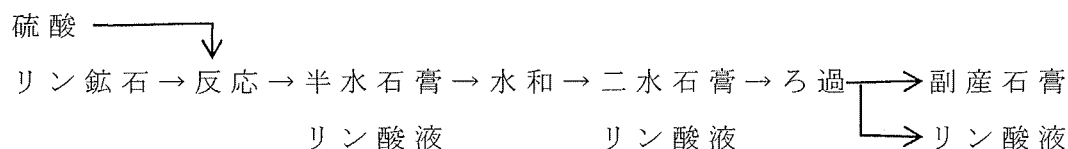
## 第2章 フッ素とアルミニウムの石膏晶癖への影響

### 2. 1. 諸言

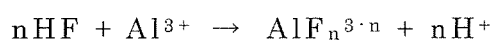
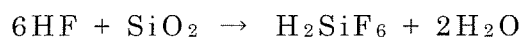
低品位リン鉱石はシリカ、鉄、アルミニウム、マグネシウムを多く含む。リン酸製造において低品位リン鉱石を使用していくためには、まずリン酸製造工程において副産する石膏のろ過分離が出来ないとプラントの運転ができない。すなわち副産する石膏がろ過可能な結晶形状（粒径：約 100~200  $\mu\text{m}$ 、結晶形：菱形板状晶又は粒状晶）でなければならない。又副産する石膏が有効利用できること、特に国内では建築材料として石膏を利用できないとリン酸工業は存続できない<sup>1)</sup>。

リン鉱石は産地、成因によって多様な不純物を含有し、石膏晶癖への影響についてすべてを解明できているわけではない。ここで筆者らが使用しているリン鉱石の低品位化において増加が懸念される不純物シリカ、鉄、アルミニウム、マグネシウムにおいて石膏の形状に影響が懸念される不純物はシリカ、アルミニウムである。現在使用しているリン鉱石の低品位化に対して、副産石膏の品質を維持しながら使用していくため、多様な不純物の晶癖への影響は無視できないが、すくなくとも増加するシリカ、アルミニウムへの、石膏形状を維持できる対応技術を確認しておくことが不可欠である。

筆者らは、間接二水法の湿式リン酸製造法にてリン酸を製造している。このプロセスの概略モデルは、次の通りで、反応工程で生成した半水石膏を水和させることで第1章の1. 2. 4. 項で前述したように石膏ボード原料に適した良質（粗大で、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含有が少なく純度の高い）の二水石膏を製造することをコンセプトとしている。



リン鉱石と硫酸の反応で生成するフッ酸は、リン鉱石に含まれるシリカと反応し、珪フッ酸となるが、ここでリン鉱石中のシリカの反応性が低いと、フッ酸が残留し、リン鉱石から溶出したアルミニウムイオンと反応しリン酸液中で錯体を形成すると考えられている<sup>2)</sup>。



リン酸液中のフッ酸とアルミニウムイオンの共存で形成された錯体  $\text{AlF}_{n^{3-n}}$  が石膏晶癖に影響するといわれている。低品位リン鉱石でシリカが多くなると、正確にはフッ酸と反応しやすいシリカが多くなるとリン酸液中のフッ酸が消費されフッ素イオンが減少すると推測する。その他、アルミニウムが増加する低品位リン鉱石もあるので、錯体  $\text{AlF}_{n^{3-n}}$  の形態と濃度が変わるはずである。

しかし、リン酸液中のフッ素およびアルミニウムイオン濃度の影響についての報告はあるが、実験実施例が限定されている<sup>2)</sup>。低品位リン鉱石使用したときに増加するシリカ、アルミニウムにより、フッ素およびアルミニウムイオン濃度が変動した場合の石膏晶癖との定量的な関係を明確にしておく必要がある。

本章では、モデル実験をとおしてリン酸液中のフッ素およびアルミニウムイオン濃度について石膏晶癖への影響を調べ、リン酸液中のフッ素およびアルミニウムイオン濃度と生成する石膏の晶癖との関係を明らかにする。

## 2. 2. 実験方法

### 2. 2. 1. ラボスケールによる石膏晶析実験

湿式リン酸製造の間接二水法では、リン酸液中での半水石膏と二水石膏の溶解度の差から二水石膏を析出させている。このため、析出する二水石膏の結晶形にリン酸液中の不純物が大きく関与すると考え、リン酸液中で二水石膏を析出させ、 $\text{F}^-$  と  $\text{Al}^{3+}$  濃度の影響を調べた。

なお、間接二水法での水和による二水石膏の析出は半水石膏の溶解を伴うので約 12 時間かけて二水石膏の析出を行う。この析出速度の石膏の結晶形状への影響は無視できないが、リン酸液中の成分による晶癖への相対的傾向を見出すことを目的とし、モデル実験によるリン酸液中での石膏晶析では、リン酸と硫酸の混合溶液に、リン酸一水素カルシウム二水和物を溶解したリン酸液を滴下し、二水石膏を析出させる回分法で行った。

リン酸液中の  $F^-$  と  $Al^{3+}$  濃度はリン鉱石の化学成分と同じように  $F$ ,  $Al_2O_3$  で表記する。

晶析後の懸濁液の固形濃度 5wt%, ろ液のリン酸液の組成 ( $P_2O_5$ :30wt%,  $H_2SO_4$ :5wt%,  $F$ :0~0.4wt%,  $Al_2O_3$ :0~1.3wt%)となるようにリン酸(和光純薬製試薬特級, 純度:85%)に工業用希硫酸(純度:75%)とフッ酸(和光純薬製試薬特級, 純度:46%),  $Al(OH)_3$ (和光純薬製試薬, 純度:95%)を溶解し、純水で濃度調整したリン酸と硫酸の混合溶液を 1dm<sup>3</sup> のポリプロピレンの容器に入れ、55℃で保持した。テフロン製の羽根を備えたかくはん機(スリーワンモーター)を用いて 310rpm でかくはんしながら、リン酸に  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (和光純薬製試薬特級, 純度:98%)を溶解し純水で  $CaO$  濃度 4wt%,  $P_2O_5$  濃度 30wt% に調整したリン酸液を分液ロートにて 30 分間かけて滴下した。この懸濁液を No.1 ろ紙にてろ過し、ろ液を採取し、ろ過ケーキはエタノール洗浄し、45℃で乾燥した。

得られたろ液の  $P_2O_5$ ,  $F$ ,  $Al_2O_3$  濃度の定量は比色分析法(リンバナドモリブデン酸塩法), イオン選択性電極法, ICP 発光分光分析法により行った。ろ過ケーキの結晶形は光学顕微鏡, X 線回折装置(リガク製, MiniFlex, ターゲット: Cu)で観察し,  $F$  含有量については蒸留法、イオン選択性電極法により定量し、 $Al_2O_3$  含有量については王水分解した後、ろ液と同様に ICP 発光分光分析法により定量を行った。

## 2. 3. 結果及び考察

### 2. 3. 1. フッ素とアルミニウムイオンの共存による石膏晶癖への影響

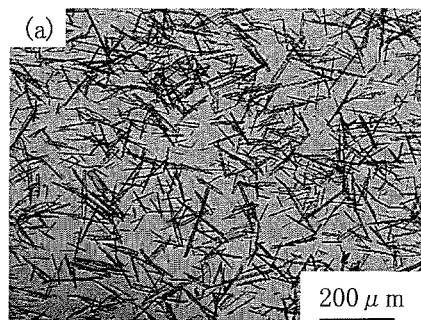
最初に、リン酸液中で析出させた石膏の晶癖への  $F^-$  の影響を調べた。 $Al^{3+}$  を  $Al_2O_3$  濃度 0.2wt% に固定し、 $F^-$  を F 濃度 0.1wt% から 0.4wt% に増加させたときの石膏結晶形の変化を図-2.1 に示す。

リン鉱石から製造した副産石膏の場合、菱形板状の結晶となるが、モデル実験では長方形の板状、柱状晶となった。その違いはリン鉱石に含まれるそのほかの不純物の影響と晶析速度の違いと考えるが、モデル実験で F と  $Al_2O_3$  濃度による晶癖の変化が確認できた。

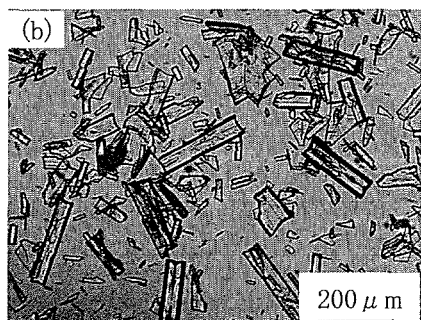
F 濃度が 0.1wt% の場合、針状の結晶となる。F 濃度の増加により長軸方向の成長が抑制され、F 濃度が 0.3wt%(F/Al モル比 : 4.0) と 0.4wt%(F/Al モル比 : 5.4) では、柱状や粒状の結晶に変化した。

図-2.2 に得られた石膏の X 線回折パターンを示す。針状晶の石膏は、針状晶特有の (111) に起因する  $2\theta = 29.2^\circ$  のピーク強度が高く、長方形の板状晶や柱状晶になると  $2\theta = 29.2^\circ$  のピーク強度が低下し、板状晶において発達する (020) 面に起因する  $2\theta = 11.7^\circ$  のピーク強度が高くなる。さらに粒状晶になると  $2\theta = 11.7^\circ$  のピーク強度が小さくなっている。このように石膏の結晶の変化が X 線回折において顕著に認められた。

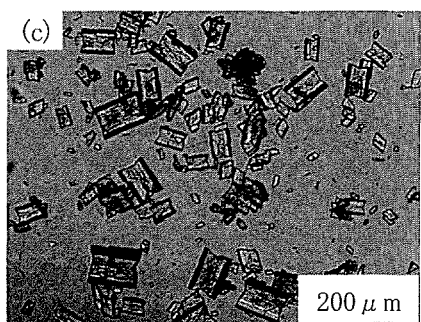
参考までに、図-2.3 に二水石膏の構造と結晶外形を示す<sup>3)</sup>。



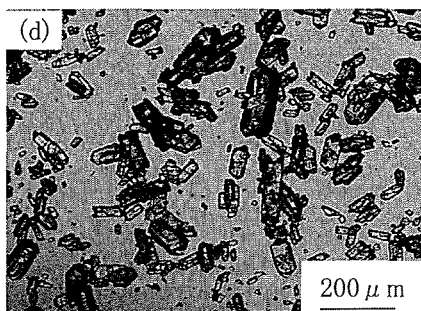
針状晶



長方形の板状晶



柱状晶

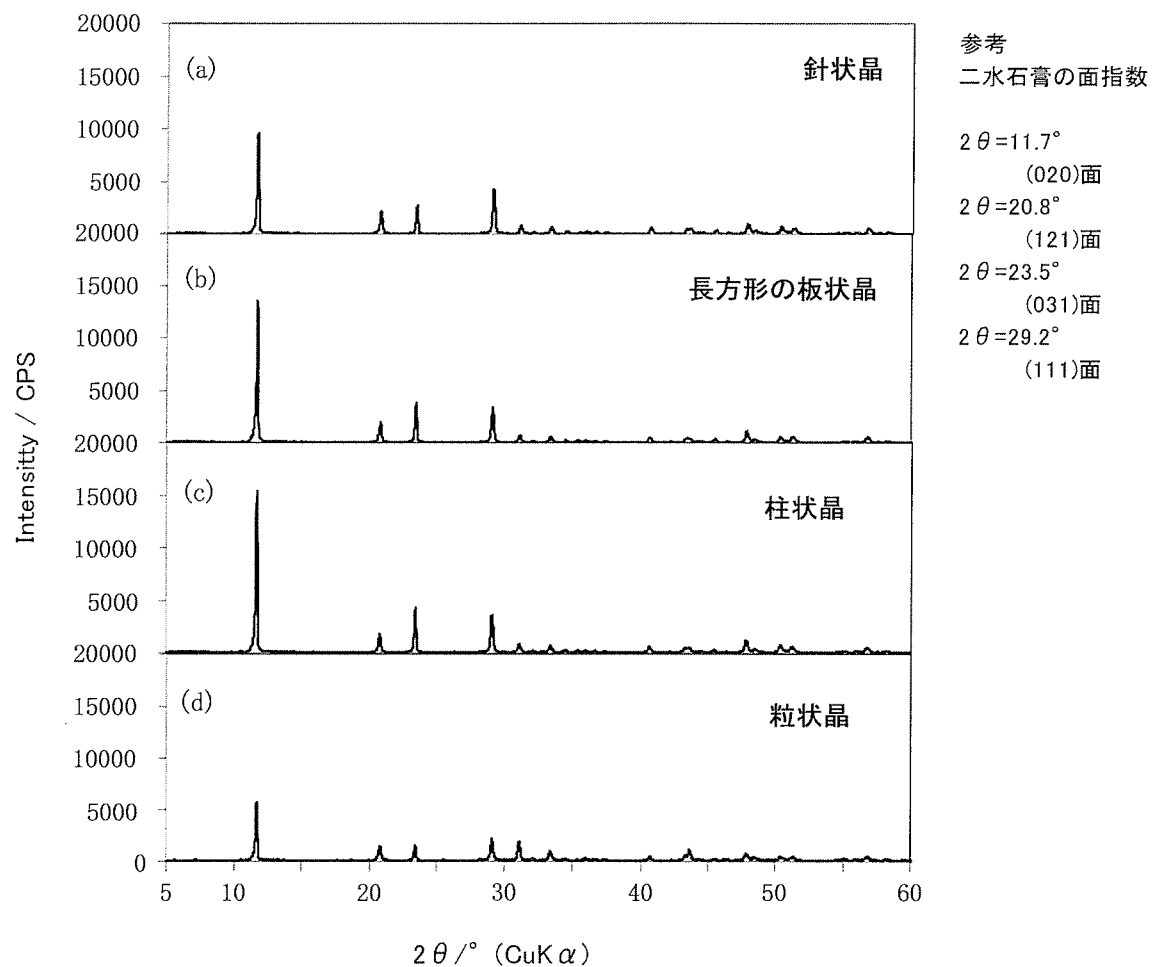


粒状晶

図－2． 1 リン酸液中での硫酸とカルシウムイオンの反応により析出した石膏の顕微鏡写真  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度固定、F 濃度を増加させた場合

反応温度：55℃、 攪拌速度：310 rpm、 反応時間：30 min

$\text{P}_2\text{O}_5$ ：30 wt%，  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：0.2 wt%， F 濃度 /wt%：(a)， 0.1；(b)， 0.2；(c)， 0.3；(d)， 0.4.



図－２．２ リン酸液中での硫酸とカルシウムイオンの反応により析出した石膏の X 線回折パターン  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度固定、F 濃度を増加させた場合

反応温度：55℃、 攪拌速度：310 rpm、 反応時間：30 min

$\text{P}_2\text{O}_5$ ：30 wt%， $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：0.2 wt%，F 濃度 /wt%：(a)，0.1；(b)，0.2；(c)，0.3；(d)，0.4.



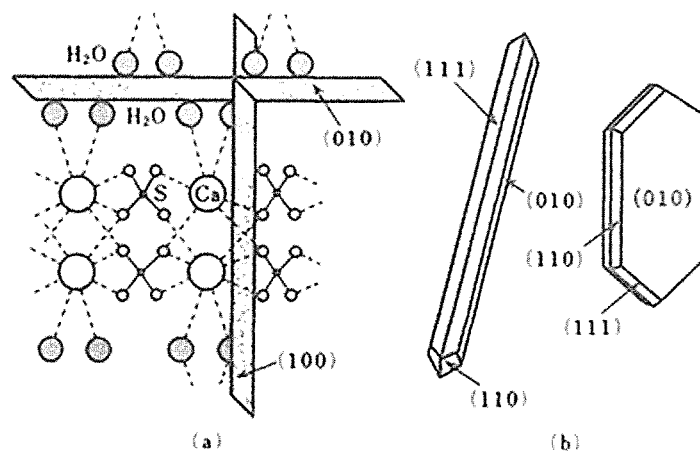
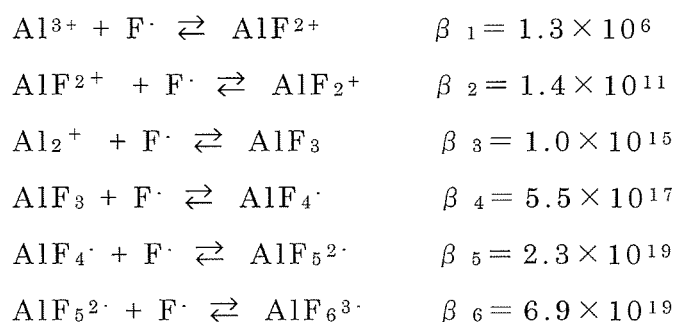


図 - 2 . 3 二水石膏の構造と結晶外形

表 - 2 . 1 に生成した石膏の分析値を示す。実験 No.1~4 が F 濃度を増加させたときの変化であり、結晶形が柱状晶や粒状晶になったときに石膏中の F および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量が増加する傾向にある。このとき石膏中の F/Al のモル比は約 4 であった。

リン酸液中での  $\text{Al}^{3+}$  は  $\text{F}^-$  イオンと次のように逐次反応で錯生成していると想定される。リン酸液中の錯生成定数については不明であり、化学便覧より媒質  $\text{KNO}_3: 0.53\text{mol/dm}^3$  における生成定数を引用する。



リン酸液中で  $\text{Al}^{3+}$  と  $\text{F}^-$  が共存したとき形成されるこのような錯体  $\text{AlF}_n^{n-3}$  が二水石膏の (011) 面で  $\text{SO}_4^{2-}$  との置換により結晶成長を抑制すると考えられている<sup>4)</sup>。本研究においても  $\text{Al}^{3+}$  に  $\text{F}^-$  の添加によ

り、 $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{AlF}^{2+} \rightarrow \text{AlF}_2^+ \rightarrow \text{AlF}_3 \rightarrow \text{AlF}_4^- \rightarrow \text{AlF}_5^{2-} \rightarrow \text{AlF}_6^{3-}$  と逐次錯体を形成し、カチオンの錯イオンからアニオンの錯イオンへの変化により、石膏結晶の長軸方向の成長が抑制されると推測される。筆者らの実験では、 $\text{AlF}_5^{2-}$  でなく F/Al モル比 4 の錯イオン  $\text{AlF}_4^-$  の析出が推定される。

本研究では、結晶の特定面への錯イオン  $\text{AlF}_4^-$  の析出か、結晶格子内での析出か、解析できていない。このように、リン酸液中での錯体  $\text{AlF}_n^{n-3}$  の形態と存在濃度の定量的な測定および石膏への吸着機構については今後の研究が待たれる。

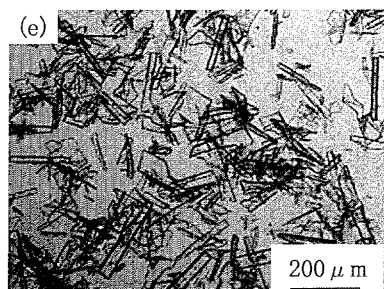
表－２．１ リン酸液中での硫酸とカルシウムイオンの反応により析出した石膏中の F、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量

実験.No	1	2	3	4	5	6	7	8
リン酸水溶液組成の設定濃度 (wt%)								
$\text{P}_2\text{O}_5$	30	30	30	30	30	30	30	30
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	0.2	0.2	0.2	0.03	0.1	0.3	0.8
F	0.1	0.2	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3
F/Al モル比	1.3	2.7	4.0	5.4	32	8.0	2.6	1.0
生成した石膏の分析値 (wt%)								
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.00	0.06	0.16	0.50	0.04	0.12	0.10	0.02
F	0.02	0.08	0.24	0.82	0.07	0.21	0.14	0.03
F/Al モル比	—	3.8	4.0	4.4	5.6	4.6	3.7	4.0
生成した石膏の結晶形								
	N	R	C	G	R	C	C	R

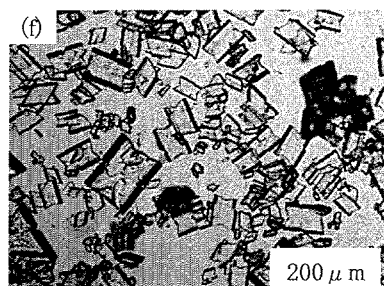
結晶形、N: 針状晶、R: 長方形の板状晶、C: 柱状晶、G: 粒状若しくは凝集晶

次に、リン酸液中の  $F^-$  を  $F$  濃度を 0.3wt% に固定し、 $Al_2O_3$  濃度を増やし  $Al^{3+}$  の影響を調べた。表 - 2. 1 の実験 No.5~8 が  $Al_2O_3$  濃度を増加させたときの変化を示す。図 - 2. 4 に示す通り、 $Al_2O_3$  濃度 0.03wt% では細長い長方形の板状晶の石膏結晶となり、 $Al_2O_3$  濃度 0.1wt% ( $F/Al$  モル比 : 8.0) と 0.3wt% ( $F/Al$  モル比 : 2.6) では柱状の結晶になった。さらに  $Al_2O_3$  濃度 0.8wt% ( $F/Al$  モル比 : 1.0) に増加すると再度細長い長方形の板状の結晶となった。表 - 2. 1 の石膏中の  $F$  と  $Al_2O_3$  含有量は前述の結果と同じく柱状晶の石膏結晶を生成するときに増加している。

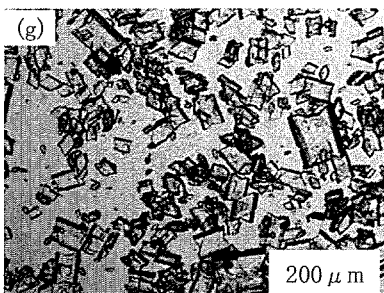
$F^-$  に  $Al^{3+}$  を添加していくと、 $F^- \rightarrow AlF_6^{3-} \rightarrow AlF_5^{2-} \rightarrow AlF_4^- \rightarrow AlF_3 \rightarrow AlF_2^+ \rightarrow AlF^{2+}$  と錯生成平衡が移動し、 $AlF_5^{2-}$  や  $AlF_4^-$  のようなアニオンの錯イオンが増加したとき、石膏結晶の長軸方向の成長が抑制される。さらに  $Al^{3+}$  が増えると、 $AlF_2^+$  や  $AlF^{2+}$  のようなカチオンの錯イオンが増加し、 $AlF_4^-$  等のアニオンの錯イオンの減少により、長軸方向の成長が促進されると推測される。



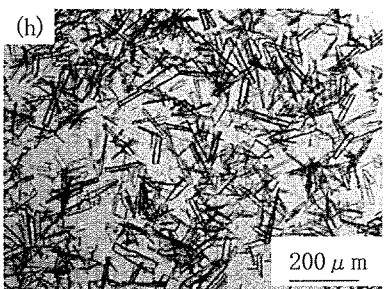
長方形の板状晶



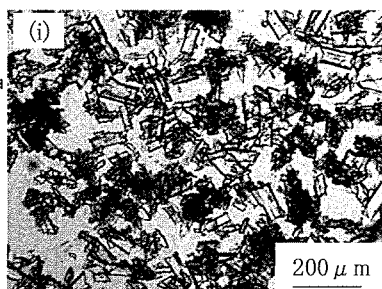
柱状晶



柱状晶



長方形の板状晶



凝集晶

図－２．４ リン酸液中での硫酸とカルシウムイオンの反応により析出した石膏の顕微鏡写真 F 濃度固定、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度を増加させた場合

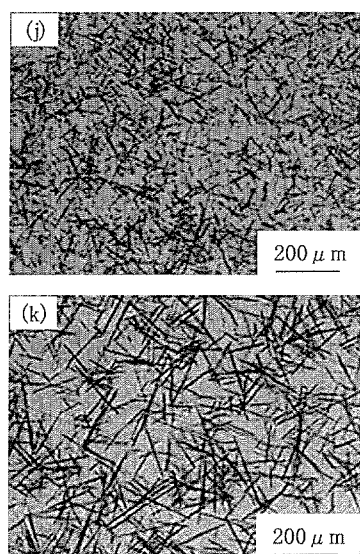
反応温度：55℃、 攪拌速度：310 rpm、 反応時間：30 min

$\text{P}_2\text{O}_5$ ：30 wt%， $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；濃度/wt%：(e),0.03；(f),0.1；(g),0.3；(h),0.8，F 濃度 0.3wt%

$\text{P}_2\text{O}_5$ ：30 wt%，(i), $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度 0.8wt%，F 濃度 0.4wt%

次に、 $F^-$ 、 $Al^{3+}$ の錯体  $AlF_n^{n-3}$  の形成による石膏晶癖への影響が示唆されたので、F 濃度 0.0～0.4wt%、 $Al_2O_3$  濃度 0.0～1.3wt% の範囲で石膏晶癖を調べた。 $Al^{3+}$ が存在せずに  $F^-$  のみの場合、又  $F^-$  が存在せずに  $Al^{3+}$  のみの場合、図－2.5 の石膏の顕微鏡写真に示す通り、石膏は針状晶となる。図－2.6 にリン酸液中の F 濃度および  $Al_2O_3$  濃度と石膏晶癖の関係を分布図で示す。リン酸液中の  $Al_2O_3$  濃度が 0.03wt% のときには、F 濃度を 0.4wt% に増加させても生成する石膏は細長い長方形の板状の結晶となる。 $Al_2O_3$  濃度が 0.05wt%～0.5wt% の範囲のときには、F 濃度が 0.2wt% 以下では針状や細長い長方形の板状の結晶となるが、F 濃度を 0.3～0.4wt% に増加させると石膏の結晶形を柱状晶や粒状晶に維持することが可能になる。 $Al_2O_3$  濃度が 0.8wt% に増加した場合、F 濃度が 0.3wt%(F/Al モル比：1.0)では細長い長方形の板状晶になるが、図－2.4 に示すように、F 濃度を 0.4wt%(F/Al モル比：1.4)に増加すれば凝集状の石膏結晶が得られた。

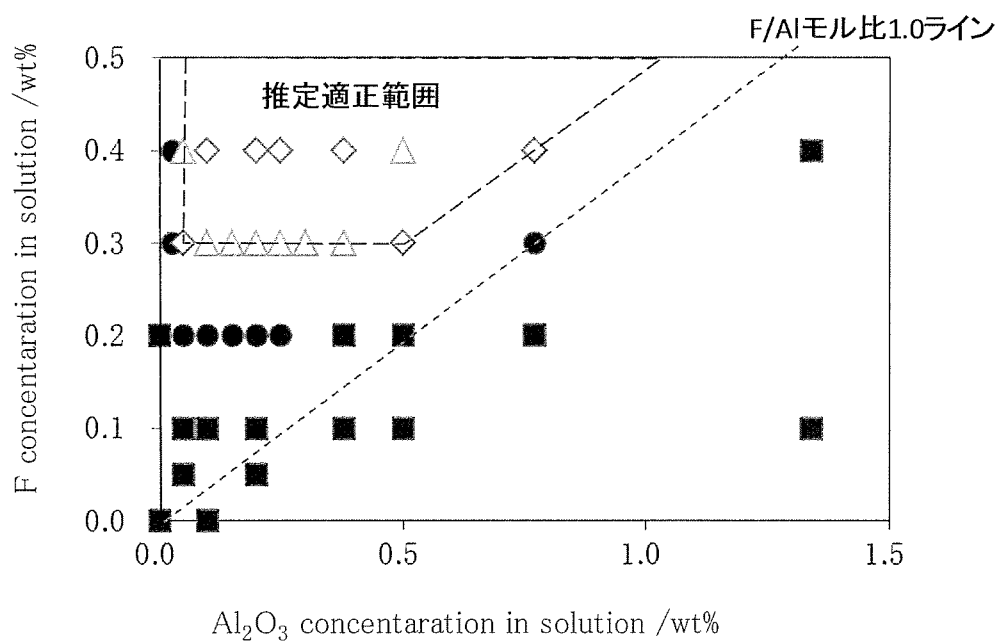
以上の結果から、石膏が析出するときのリン酸液中の F と  $Al_2O_3$  濃度を図－2.6 の分布図の適正な範囲に維持すれば、ろ過性良好な柱状や粒状の石膏の結晶が得られることが示唆された。



図－２．５ リン酸液中での硫酸とカルシウムイオンの反応により析出した石膏の顕微鏡写真  $F^-$ 、 $Al^{3+}$ イオンを単独添加した場合

反応温度：55℃、 攪拌速度：310 rpm、 反応時間：30 min

$P_2O_5$ ：30 wt%，(j),  $F$  濃度 0.2wt%；(k),  $Al_2O_3$  濃度, 0.1wt%



■：針状晶、●：細長い板状晶、△：柱状晶、◇G：粒状若しくは凝集晶

図－２．６ リン酸液中の  $Al$ 、 $F$  濃度と石膏の結晶形の分布図

## 2. 4. 結言

湿式法のリン酸製造において、低品位リン鉱石、特に、シリカやアルミニウム含量の多いリン鉱石を用いる製造技術を開発するために、リン酸液中での石膏晶析のモデル実験を構築し、生成する石膏の晶癖に及ぼす  $F^-$  と  $Al^{3+}$  濃度の影響を調べ、石膏形状改善の検討を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) モデル実験からリン酸液中の  $F^-$  と  $Al^{3+}$  が F/Al モル比 4 で析出し、石膏の長軸方向の成長を抑制することを明らかにした。

(2) リン酸液中の  $F^-$  と  $Al^{3+}$  濃度と石膏晶癖の関係について定量的な区分を見いだし、柱状又は粒状の結晶の石膏を生成する適正なリン酸液中の F 濃度と  $Al_2O_3$  の範囲を図-2.6 の濃度と結晶形の分布図で示した。リン酸液中の  $Al_2O_3$  濃度が 0.05~0.5wt% の範囲では F 濃度を 0.3~0.4wt% に調整することで、石膏の結晶は柱状晶や粒状晶になる。さらに、 $Al^{3+}$  濃度が増加してリン酸液中の F/Al モル比が 1 以下になると細長い板状結晶となる。

モデル実験により、リン酸液中の  $F^-$  濃度と F/Al モル比を調整することにより、二水石膏の晶癖制御の可能性が示唆された。

## 2. 5. 参考文献

- 1) 用山徳美：日産法磷酸製造技術の開発の歴史,肥料時報,通巻第438号, pp5-30(2010)
- 2) L.Jun, W.JianHua, Z.YunXiang,: Effects of the Impurities on the Habit of Gypsum in Wet-Process Phosphoric Acid, Ind. Eng. Chem. Res., 36, pp2657-2661 (1997)
- 3) 荒井康夫:粉体の材料化学,培風館,東京,pp115(1987)
- 4) E.M.J.Martynowicz, G-J.Witkamp, G.M.van Rosmalen, The effect of aluminium fluoride on the formation of calcium sulfate hydrates , Hydrometallurgy, 41, pp171-186(1996)

### 第3章 低品位リン鉱石使用のための石膏晶癖制御

#### 3. 1. 諸言

国内でリン酸製造を行っていくためには、副産する石膏をその用途である建築材料の原料としての要求品質に適合させなければならない。要求品質は結晶形状の他、有害物質の環境負荷、又健康への影響から重金属及び放射能濃度が制限されている。リン鉱石資源確保のため、且つこれら要求品質への適合のため、リン鉱石多元化で対応している。モロッコリン鉱石、ヨルダンリン鉱石は世界市場に流通しており資源として利便であるが放射能を含むので、同じ堆積源リン鉱石だが、放射能の極めて少ない中国産のリン鉱石を使用する必要がある<sup>1)</sup>。

中国のリン鉱石は第1章で述べたように、輸入しているリン鉱石の品位の変動が激しく、時々リン酸製造プラントにおいて、石膏の形状に問題が起こっている。この原因は多分に活性シリカの増加によるものと推察している。

第2章で、リン酸液中の F 濃度、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度を適正な範囲に調整すれば柱状又は粒状の結晶が得られる可能性が示唆された。

第3章では、このモデル実験の結果が実際のリン鉱石からのリン酸製造時のリン酸液中の F 濃度、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度と副産する石膏の結晶形状との関係に適用できるか検証する。そして第2章の F 濃度を高めることで石膏の結晶が柱状、粒状晶に変化することを応用して、シリカの多い低品位中国リン鉱石使用のため、フッ素源を外部から補給することによる石膏の形状を改善することを検討する。ここでリン酸製造法は筆者らが現在運転している間接二水法(日産 H 法)を用いて行った。

さらに、実際のリン酸製造プラントで中国産の低品位化で石膏形状に問題が起こった時に、この成果を応用して石膏の形状改善により操業安定化を行った実証例を示す。



### 3. 2. 実験方法

#### 3. 2. 1 ラボスケールのリン酸製造実験

##### リン鉱石の試料

原料のリン鉱石はリン酸製造プラントにて使用された表－3. 1の中国貴州省産、中国湖北省産、モロッコ産、ヨルダン産、チュニジア産のリン鉱石を粉碎（粒度：100メッシュふるい90%通過）し、表－3. 2に示す比率で混合して使用した。湖北省産及びチュニジア産のリン鉱石はいずれも活性シリカが多く低品位鉱の特有の性質を有することから、通常使用の貴州省産、モロッコ産、ヨルダン産リン鉱石との比較で、実験に使用した。表－3. 1は「燐鉱石分析法(1982版)」)に準じて分析した化学成分を示す。なお、 $a\text{-SiO}_2$ は活性シリカ（ $\text{active-SiO}_2$ ）の略称であり、リン鉱石中のシリカの反応性の指標とするもので、リン鉱石を過塩素酸にて分解したときに揮発するケイ酸分を測定している<sup>2)</sup>。

表－３．１ 使用したリン鉱石と受け入れ分析値

単位：wt%

産地	中国貴州省	中国湖北省	モロッコ	ヨルダン	チュニジア
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32.8	31.9	32.7	33.4	29.3
BPL	71.7	69.7	71.5	72.9	63.9
CaO	46.6	46.7	52.0	50.0	49.4
F	3.2	2.8	3.9	3.7	3.4
a-SiO <sub>2</sub>	1.0	2.2	1.3	0.8	1.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8	0.9	0.3	0.3	0.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	0.8	0.5	0.4	0.5
MgO	1.2	1.6	0.3	0.2	0.6

a-SiO<sub>2</sub> : active SiO<sub>2</sub>

表－３．２ リン酸製造試験に使用したリン鉱石の配合比率と成分

単位：wt%

鉱石配合		鉱石A 通常	鉱石B 湖北省使用 シリカ高	鉱石C チュニジア単独 シリカ高
配合比率	中国貴州省	60%	60%	0%
	中国湖北省	0%	20%	0%
	モロッコ	20%	10%	0%
	ヨルダン	20%	10%	0%
	チュニジア	0%	0%	100%
成分 (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33.0	32.5	29.3
	CaO	48.4	46.8	49.4
	F	3.4	3.2	3.4
	a-SiO <sub>2</sub>	1.0	1.6	1.7
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	1.0	0.3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6	0.9	0.5
	MgO	0.8	0.7	0.6

a-SiO<sub>2</sub> : active SiO<sub>2</sub>

### 回分法によるリン酸製造実験

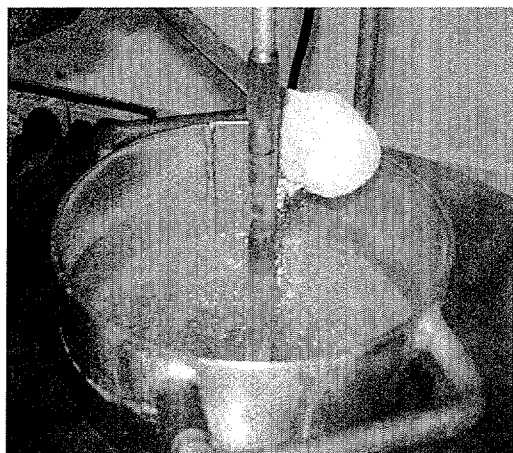
リン鉱石からのリン酸製造実験は間接二水法のリン酸製造法をラボスケールで回分法により行った<sup>3)</sup>。

リン鉱石の分解と水和には  $2\text{dm}^3$  のハステロイ C 製ビーカーを使用した。工業用硫酸と循環して使用するリン酸液と純水を分解水和後の固形濃度 35~37wt%、ろ液濃度は  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度 29~30wt%、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度 3~4wt%となるように配合し、分解温度 90~95℃において、500rpm にかくはんしながらリン鉱石を添加し、40 分間にかくはん放置し、半水石膏の懸濁液を作製した。分解後、容器を 55℃の水浴に入れ、循環して使用する二水石膏懸濁液を種晶として、循環比率 1/3 にて添加し、250rpm で 12 時間にかくはんし、水和を行った。実験の写真を図 - 3. 1 に示す。

生成した二水石膏の懸濁液の一部を繰り返し循環使用する種晶として分取し、残りの懸濁液をポリプロピレン製ブフナーにリン酸製造設備にて使用しているろ布を敷いてろ過、純水洗浄を行った。得られた洗浄ろ液をリン酸液として循環してリン鉱石の分解に繰り返し使用した。この分解、水和の実験を 5 回以上繰り返して行った後、二水石膏の懸濁液を採取、No. 1 ろ紙で濾過しろ液を採取し、ろ過ケーキはエタノール洗浄し、45℃で乾燥した。

第 2 章のモデル実験と同様に、得られたろ液の  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、F、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度の定量は比色分析法(リンバナドモリブデン酸塩法)、イオン選択性電極法、ICP 発光分光分析法により行った。ろ過ケーキの結晶形は光学顕微鏡、X 線回折装置(リガク製、MiniFlex, ターゲット: Cu)で観察し、F 含有量については蒸留法、イオン選択性電極法により定量し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量については王水分解した後、ろ液と同様に ICP 発光分光分析法により定量を行った。

## 反応工程

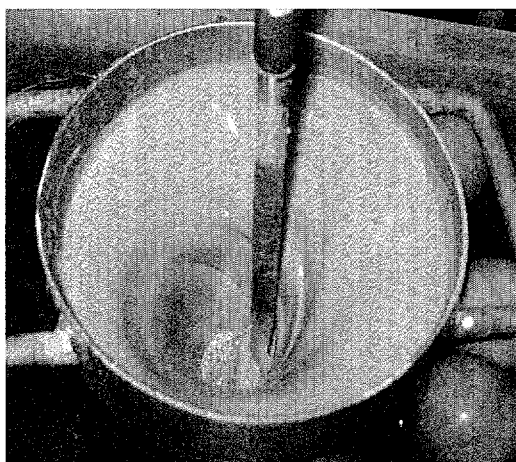


ハステロイCビーカー内に硫酸、リン酸を入れ温浴で昇温後、リン鉱石の粉を投入  
半水石膏とリン酸液の懸濁液を生成



## 水和工程

反応終了後、ビーカーを55℃恒温水槽に移し、攪拌放置



二水石膏とリン酸液の懸濁液を生成

図－3．1　ラボスケール　リン酸製造実験の写真

### 3. 2. 2. 商業運転設備でのリン酸製造

#### リン酸製造プロセスの概要

筆者らが運転しているリン酸製造プラントの製造プロセスを図－3. 2に示す。中国リン鉱石、モロッコリン鉱石、ヨルダンリン鉱石等を混合、粉碎したリン鉱石と硫酸を分解槽で反応温度約 95℃で反応させ半水石膏とリン酸液のスラリーを得る。この反応スラリーを水和槽にて空冷により冷却し二水石膏に転移可能な温度 55℃～65℃とし水和を行い、二水石膏とリン酸液のスラリーを生成、ろ過機でろ過、洗浄ろ液として  $P_2O_5$  濃度 30wt%のリン酸液を製造、ろ過ケーキとして副産石膏を製造する<sup>4)</sup>。

#### 蛍石の製造法と成分

石膏晶癖の改良の検討に使用したフッ素源はリン酸製造プラントからの排水の中和処理で発生する自製の蛍石を用いた。すなわち外部から購入する必要もなく、自製なので経済的、且つリン酸製造プラントならばどこでも自給可能で利便である。

排水の処理フローを図－3. 3に示し、その成分を表－3. 3に示す。

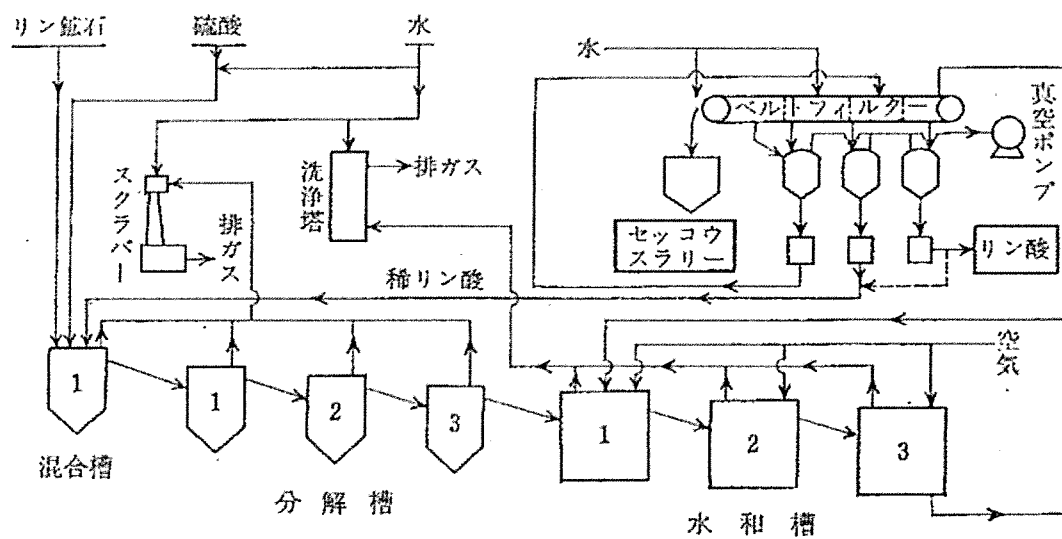
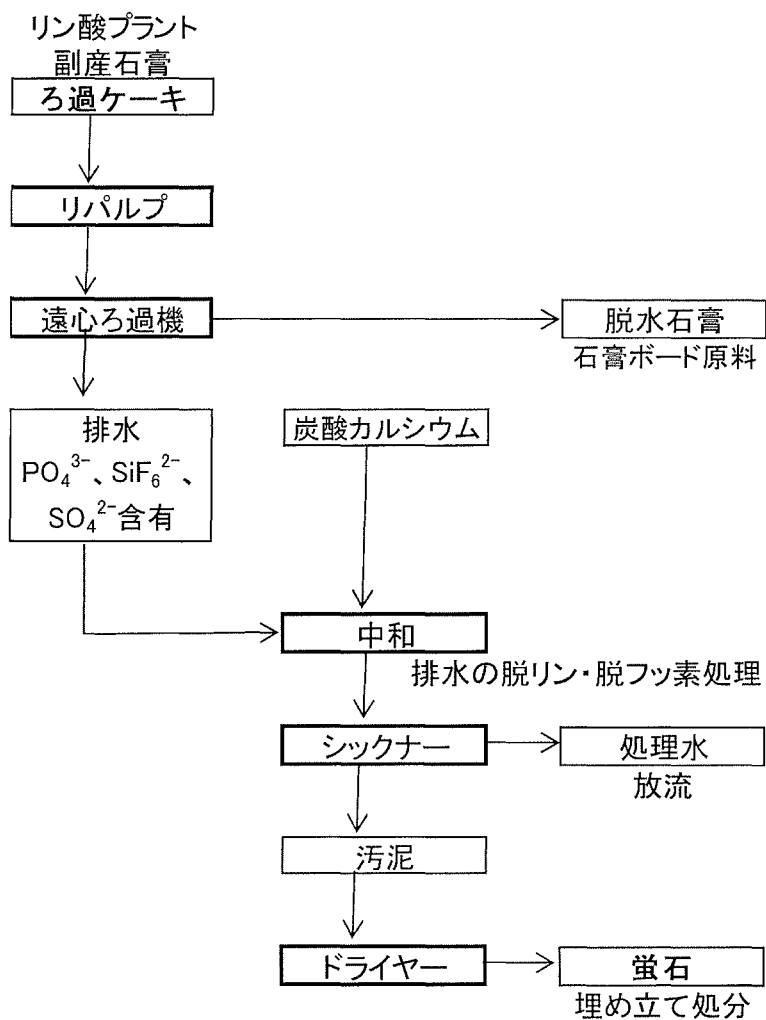


図 - 3 . 2 日産 H 法のリン酸製造フローシート



図－３．３ リン酸製造の排水中和処理工程と蛍石生成フロー

表－３．３ 蛍石の分析値

F	18.1%
CaO	51.2%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8.9%
SiO <sub>2</sub>	3.2%
SO <sub>3</sub>	3.2%

分析方法：蛍光X線元素分析

### 3. 3. 結果及び考察

#### 3. 3. 1. 低品位リン鉱石使用時、石膏の晶癖と蛍石添加による結晶制御

第2章の結果から、リン酸液中の  $F^-$  と  $Al^{3+}$  濃度の関係から石膏の晶癖を推定できることを示した。そこで、リン鉱石からのリン酸製造時の石膏の結晶形状の推定に適用できるか検討した。

実験に使用した表-3.2の鉱石Aはリン酸製造設備にて通常使用されているリン鉱石であり、鉱石Bは鉱石Aに較べアルミニウムが多く、 $a\text{-SiO}_2$ が筆者らのリン酸製造設備のリン鉱石の使用基準1.0wt%よりも多く、鉱石Cは同様に  $a\text{-SiO}_2$ が基準値を超えている。これら鉱石B、鉱石Cは  $a\text{-SiO}_2$ が基準値を超えているため、筆者らの経験ではリン酸製造に不適と判断されるが<sup>1)</sup>、リン酸液中の  $F^-$  と  $Al^{3+}$  濃度の関係から生成する石膏の結晶形を検証してみた。

これらのリン鉱石から生成した石膏の顕微鏡写真を図-3.4に示す。通常の鉱石Aから得られた石膏は粒状の結晶となり、実際のリン酸製造プラントにおいて、ろ過性が良く、石膏ボード工場においても石膏原料として問題なく使用されている。鉱石B、鉱石Cは細長い長方形の板状の結晶となった。このような結晶形の石膏はリン酸製造プラントでは、ろ過工程で石膏の付着水分が増加し、洗浄性が悪くリン酸のロスが多くなる。また石膏の用途である石膏ボード工場でも乾燥エネルギーコストアップや石膏ボードの品質低下が問題となる<sup>4)</sup>。

図-3.5にリン鉱石から生成した石膏のX線回折パターンを示す。鉱石Aから得られた粒状晶の石膏は板状晶において発達する(020)面に起因する  $2\theta = 11.7^\circ$  のピークが発達している。鉱石Bの細長い板状晶では、針状晶特有の(111)面に起因する  $2\theta = 29.2^\circ$  のピーク強度が鉱石Aの石膏に較べ強くなっている。第2章のモデル実験の結果とX線回折パターンが同じような傾向を示した。

これらリン鉱石を使用したときのリン酸液の分析値を表-3.4に示す。ここで、リン酸液中の  $F^-$  は  $Al^{3+}$  との錯体形成よりも優先的に錯体  $SiF_6^{2-}$  を形成するとし、すべての  $F^-$  濃度(All F と表記)のうち錯体  $SiF_6^{2-}$  以外の遊離した  $F^-$  (free-F と表記)を求めた。その結果、



free-F 濃度と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度と生成した石膏の晶癖との関係について、第 2 章の図 - 2. 6 の結晶形状の分布図上に表 - 3. 4 の結果を重ねると図 - 3. 6 のようにその傾向が概ね一致した。 $\text{a-SiO}_2$  の多い鉱石 C の場合、 $\text{a-SiO}_2$  がリン酸液中の  $\text{F}^-$  と反応し錯イオン  $\text{SiF}_6^{2-}$  を形成するので free-F が減少した。また、鉱石 B の場合には、さらに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量も多くリン酸液中の F/Al モル比が 1. 0 以下となった。結果として、生成する石膏が細長い長方形の板状結晶になったと推察する。

リン鉱石から生成された石膏の F 及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量を表 - 3. 4 に示す。鉱石 A から生成した粒状晶の石膏と鉱石 B から生成した細長い板状晶の石膏との間で顕著な F および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量の差異は認められない。第 2 章のモデル実験結果から示した錯体  $\text{AlF}_4^-$  の析出による長軸方向の結晶成長の抑制作用について、本章のリン鉱石からのリン酸製造時の石膏生成実験では、これを裏付ける明白な結果を示していない。鉱石 A と鉱石 B の石膏の結晶形の差異について、少なくともリン酸液中の F 濃度と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度との関連性は第 2 章のモデル実験にて示した関係と一致している。結晶成長抑制のメカニズムについて、わずかな錯体  $\text{AlF}_4^-$  の析出による結晶の成長抑制作用も否定できず、今後さらにいろいろなリン鉱石を使用してデータを積み重ねて検証していく。

リン酸液中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度はリン鉱石の成分からおおよそ推定できる。しかし、リン酸液の free-F 濃度については、リン鉱石中の  $\text{a-SiO}_2$  のリン鉱石中に含有する F との反応性に依存すると推定されるが、まだ定量的な関係を見出していない。今後、いろいろなリン鉱石の使用によりデータを蓄積して、その関係を明確にしていく必要がある。

リン酸液中の free-F 濃度と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度と石膏の結晶形状の関係において、モデル実験の図 - 2. 6 の分布図がリン鉱石からのリン酸製造においても有効であることが認められた。このことはシリカやアルミニウム含量の多いリン鉱石ではリン酸液中の free-F 濃度と F/Al モル比を調整することで、石膏の結晶形状が改良できる可能性を示唆している。

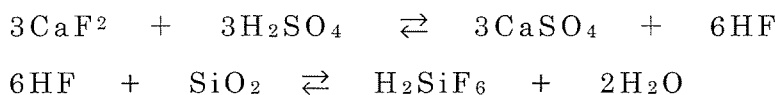
そこで、ラボスケールのリン酸製造試験でフッ素源として蛍石を添加し、リン酸液中の F/Al モル比を調整し、結晶改良をできないか確認

した。表－3. 4に示すように、鉱石 B に蛍石を添加すると、リン酸液中の free-F が増加し、free-F/Al モル比は 0.4 から 1.7 に上昇した。生成した石膏の結晶形は図－3. 4の顕微鏡写真に示すように細長い板状晶から粒状の結晶に変化した。図－3. 5の X 線回折パターンにも顕著な変化があり、板状晶特有の (020)面のピーク強度の低下が認められる。すなわち粒状晶への変化を示唆するものと考えられる。

さらに図－3. 6の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度と F 濃度の結晶形分布図においても蛍石添加によりモデル実験の柱状、粒状晶の生成の適正領域に移行していることが明白である。このようにリン酸液中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度 1.0% となる比較的アルミニウムの多い鉱石 B 使用するときでも蛍石添加により F/Al モル比を調整すれば石膏の結晶形を改善することが可能になった。

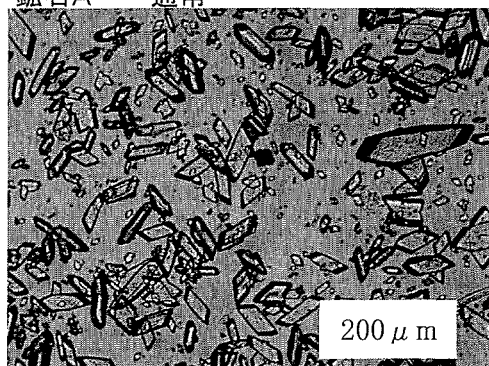
なお、表－3. 4に鉱石 B に蛍石添加したときの生成石膏の分析を示す。蛍石添加した場合には、生成した石膏中の F 及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加が顕著に観察された。このように、蛍石添加によりリン酸液中の F 濃度を増加させた場合の生成石膏の細長い板状から粒状の結晶への変化において、第2章のモデル実験にて示唆した錯体 AlF<sub>4</sub><sup>-</sup>の析出による長軸方向の結晶成長の抑制作用が考えられる。蛍石添加により増加した F 含有量と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の比率は F/Al モル比として 8.0 であり、F 含有量の増加が多いようだ。これは添加した蛍石は下記の反応が想定されるが、未反応の余剰分が石膏に残留したためと推察する。リン酸液中の F 濃度の調整に蛍石の添加が有効だが、過剰に添加すればこのように余剰分が石膏に残留することになる。蛍石添加量とリン酸液中の F 濃度の変化について現段階では試行錯誤であり今後定量的な関係を見出していく。

添加した蛍石のリン酸製造時の反応は次のように推察する。

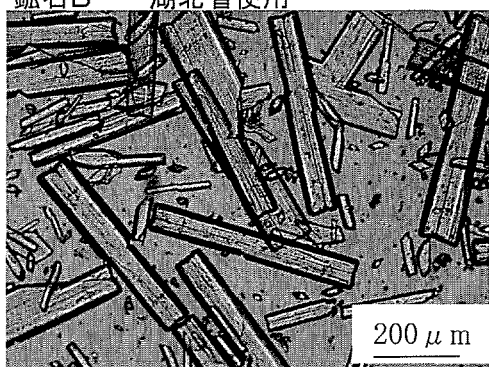


蛍石の分解で生成した HF のうち SiO<sub>2</sub> と反応しなかった余剰分が free-F として石膏の晶癖に影響する。

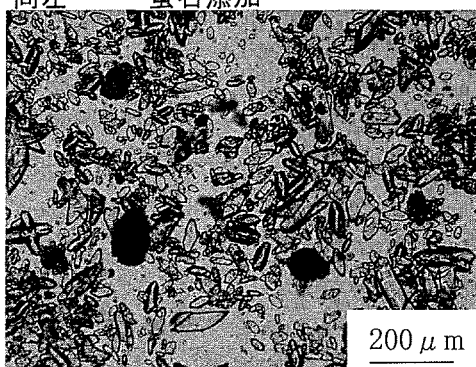
鉱石A 通常



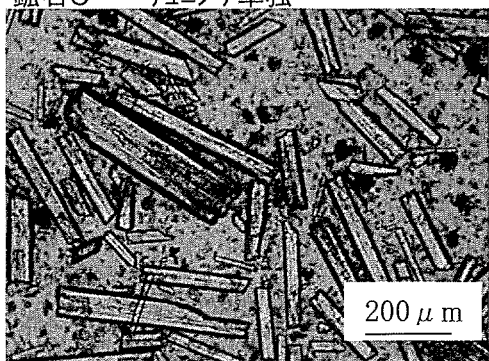
鉱石B 湖北省使用



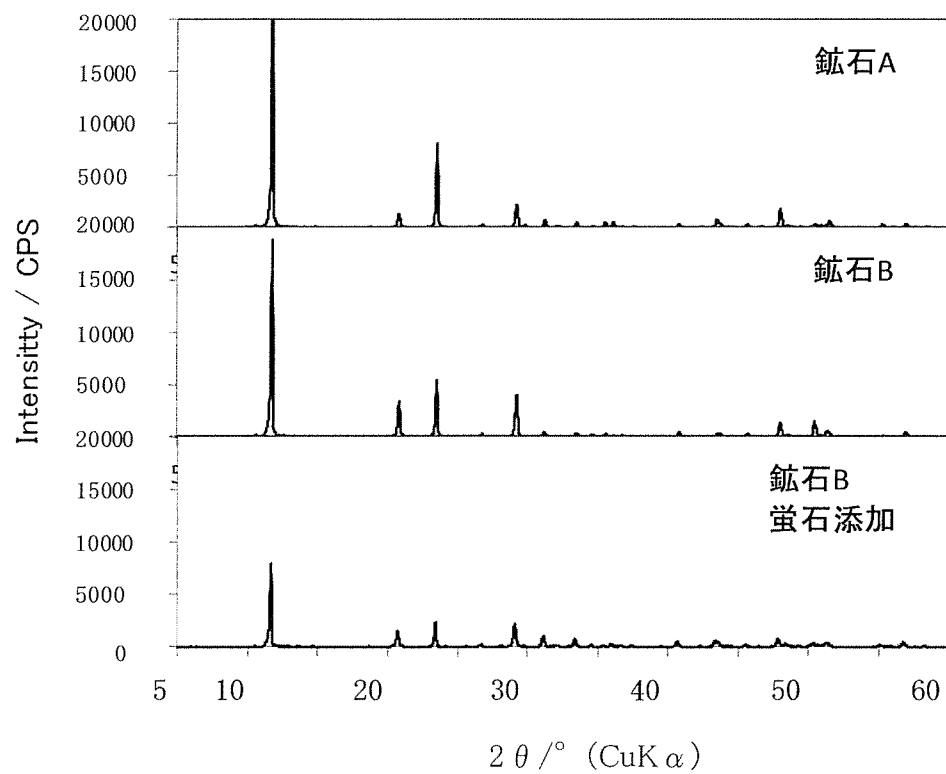
同左 螢石添加



鉱石C チュニジア単独



図－3．4 ラボスケール リン酸製造時 副産石膏の顕微鏡写真



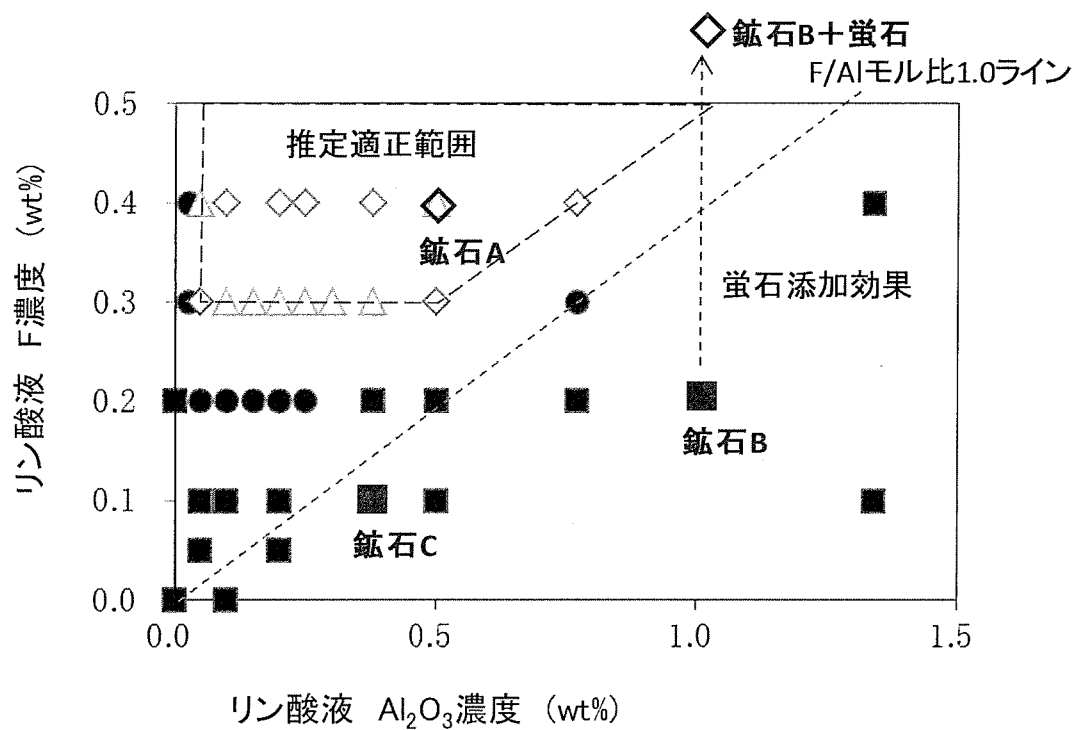
図－3．5 ラボスケール リン酸製造時 副産石膏の X線回折パターン

表－３．４ ラボスケール リン酸製造時

リン酸液の分析値と石膏の結晶形

鉱石配合	鉱石A	鉱石B		鉱石C
蛍石添加の有無	無	無	有	無
リン酸液の分析値(wt%)				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29.8	29.9	29.4	30.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	1.0	1.0	0.4
All F	1.9	1.5	3.8	0.4
SiO <sub>2</sub>	0.8	0.7	1.7	0.2
free-F	0.4	0.2	0.6	0.1
free-F/Alモル比	2.3	0.4	1.7	0.8
石膏の分析値(wt%)				
F	0.10	0.12	0.39	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.02	0.11	—
F/Alモル比	9	16	10	—
石膏の結晶形	粒状晶	細長い板状晶	粒状晶	細長い板状晶

free-F : All F – F as SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>



■: 針状晶、●: 細長い板状晶、△: 柱状晶、◇G: 粒状若しくは凝集晶

注: リン鉱石の場合、free-Fでプロットした。

図 - 3 . 6 ラボスケール リン酸製造時

$\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度と F 濃度の結晶形分布 (モデル実験図上)

### 3. 3. 2. 商業運転設備での低品位リン鉱石使用時、蛍石添加による結晶制御の検証

中国リン鉱石は鉱区の採掘により高品位品の安定的生産を維持できず、輸入確保が難しくなることがしばしばある。 $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ 含有量がリン鉱石の基準値 1.0wt%以上の 2.2wt%で BPL70%以下の表-3.5に示す湖北省産の低品位リン鉱石を使用したとき、結果として、表-3.6に示すようにリン酸液中の free-F 濃度が 0.2wt%、free-F/Al モル比が 0.9 となり、図-3.6に示すような針状晶の石膏となってしまった。当然の如く、リン酸製造プラントの濾過が悪化し、リン酸のロスが増加、副産する石膏も顧客に引き取ってもらえない。

そこで、前述の蛍石添加による石膏の結晶改善を試みた。結果、表-3.6のようにリン酸液中の free-F 濃度が 0.7wt%、free-F/Al モル比が 2.9 となり、図-3.7に示すように、石膏の結晶が針状晶から菱形板状晶となり、通常の操業状態に回復させることができた。

ここに、ラボスケール、さらに商業運転設備のリン酸製造において、シリカやアルミニウムの多い低品位リン鉱石の使用に対して、蛍石添加の石膏形状改善の有効性が実証された。

低品位リン鉱石に限らず、リン鉱石は成因や産地が異なり、シリカやアルミニウム以外に金属、重金属、希少金属および有機物等の多様な不純物が含まれる。これら不純物との石膏晶癖の関連性について、まだすべてを解明できていない。又、シリカ、アルミニウムの多い低品位鉱への対応を考えたとき、前述したようにリン酸液中の free-F 濃度とリン鉱石中のシリカの性状との定量的な関係、蛍石添加による free-F の定量的な調整方法について明確になっていない。そしてリン酸製造時の、リン酸液中の錯体  $\text{AlF}_n^{3-n}$  の存在状態と錯体  $\text{AlF}_4^-$  析出と石膏晶癖の関係についても今後の検討課題である。

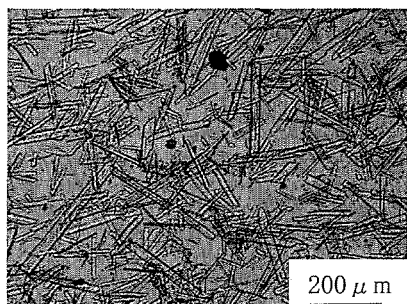
表－３．５ リン酸製造プラント

中国リン鉱石の活性－シリカ増加による石膏形状異常

プラント使用のリン鉱石の分析例(%)

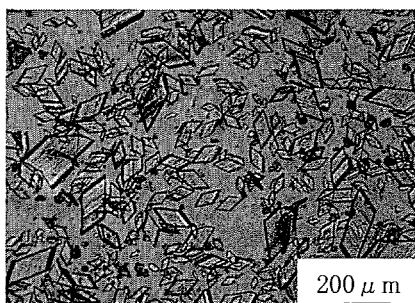
産地	貴州省	湖北省	モロッコ	ヨルダン	配合リン鉱石
配合比率	45%	15%	30%	10%	計算値
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32.4	31.9	33.1	33.2	32.6
BPL	70.7	69.6	72.2	72.6	71.2
CaO	46.7	46.3	51.9	50.2	48.6
F	3.0	2.7	4.0	3.6	3.3
α-SiO <sub>2</sub>	1.1	2.2	1.2	0.8	1.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	0.9	0.4	0.4	0.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	0.7	0.5	0.3	0.6
MgO	1.3	1.5	0.4	0.2	0.9





配合リン鉱石 活性シリカ1.3%使用時  
副産石膏

蛍石 無添加



同上 配合リン鉱石使用時

蛍石添加後

図－３．７ リン酸製造プラント

中国リン鉱石の活性－シリカ増加による石膏形状異常時  
蛍石添加による石膏の形状変化 顕微鏡写真

表－３．６ リン酸製造プラント

中国リン鉱石の活性－シリカ増加による石膏形状異常時  
蛍石添加によるリン酸液組成変化

	針状化異常時	蛍石添加対策後
リン酸液の分析値(%)		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30.1	30.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6	0.7
All F	3.1	3.3
SiO <sub>2</sub>	1.5	1.4
free-F	0.2	0.7
free-F/Alモル	0.9	2.9
石膏の結晶形	針状晶	菱形板状晶

### 3. 4. 結言

実際にリン鉱石を用いたラボスケールでの実験を通して、第2章のモデル実験から得られた F 濃度と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度と石膏晶癖の関係の有効性を検証し、低品位リン鉱石使用時の課題を明確にするとともに、問題となった石膏の結晶改善のため方法を開発し、商業運転設備のリン酸製造プラントにおいてもその効果を実証した。

(1) リン鉱石を使用したラボスケールでのリン酸製造において、生成する石膏の結晶形状がリン酸液中の錯イオン  $\text{SiF}_6^{2-}$  を形成していない free-F 濃度と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度に依存し、モデル実験と同じ傾向であることを見いだした。

但し、モデル実験にて示唆した錯体  $\text{AlF}_4^-$  の析出による長軸方向の結晶成長抑制に関して明白な関係は見出していない。

(2) シリカ含有量の多いリン鉱石の場合、リン酸液中の free-F 濃度が減少するため、また、アルミニウム含有量の多いリン鉱石の場合にはリン酸液中の F/Al モル比が低下するため、結果として、細長い板状結晶の石膏を生成し、リン酸製造原料としての使用が難しい。しかし、フッ素源としてリン酸プラントの排水処理工程から排出される蛍石を添加することで、リン酸液中の free-F 濃度を増加させ、石膏形状を針状晶から粒状の結晶に改善できることを見出した。

蛍石添加した場合には、生成した石膏中の F 及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量の増加が認められ、錯体  $\text{AlF}_4^-$  の析出による長軸方向の結晶成長の抑制作用が考えられる。

(3) 低品位リン鉱石を使用するため、蛍石を添加して石膏の結晶を制御、改善する方法をリン酸製造プラントで実証した。

以上、リン酸液中の F 濃度及び F/Al モル比の調整で石膏の結晶形の制御が可能になることを示した。概ねリン鉱石中の活性シリカ ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) との関連性があるとの傾向が認められるが、リン酸液中の free-F 濃度とリン鉱石中のシリカの性状との定量的な関係、蛍石添加による free-F の定量的な調整方法について明確になっていない。そしてリン酸製造時のリン酸液中の錯体  $\text{AlF}_n^{3-n}$  の存在状態と錯体  $\text{AlF}_4^-$  析出と石膏晶癖の関係についても今後の検討課題である。

以上の成果から、リン酸液中の free-F 濃度と F/Al モル比を制御すること、その有効な手段として蛍石添加により、シリカ、アルミニウムの多い低品位リン鉱石に対応できることで当面のリン鉱石の低品位化に対しては対応ができるようになった。しかしながら将来のさらなる低品位化においては、そのほかの不純物、鉄、マグネシウムの増加に対して、リン鉱石の精製工程の経済的な金属除去技術の開発のみならず、リン酸製造技術においても金属除去技術が必要になる。

金属の除去技術については、次の第 4 章の下水汚泥焼却灰の再資源化においても共通の技術課題でもあり、第 5 章で述べることにする。

### 3. 5. 参考文献

- 1) 用山徳美：最近の燐鉱石資源環境と燐酸製造技術, Phosphorus Lett., 62, pp18-26 (2008)
- 2) 日本化成肥料協会技術専門委員会編：リン鉱石分析法(1982年版), 日本化成肥料協会技術専門委員会, pp36(1982)
- 3) 安藤淳平：化学肥料の研究(増補・改訂版), 日新出版, 東京, pp134-135(1976)
- 4) 用山徳美：日産法燐酸製造技術の開発の歴史, 肥料時報, 通巻第 438 号, pp5-30(2010)

## 第4章 下水汚泥焼却灰使用によるリン酸製造の実用化

### 4. 1. 諸言

筆者らが製造している肥料用リン酸の主要原料であるリン鉱石の確保は経営の最優先課題である。リン鉱石資源はこれまですべて海外に依存してきた。1980年代後半にリン酸石膏中のラジウムが世界的に問題視され、放射能の少ない中国のリン鉱石を使用するようになった。その後、資源ナショナリズムの予兆とも言えるが、1996年のフロリダリン鉱石の市場からの撤退で米国からリン鉱石を購入できなくなり、急遽モロッコ鉱等への転換を余儀なくされた。2004年頃から中国も国内の食糧増産、肥料需要を充足するためリン鉱石の輸出を制限するようになり、ヨルダン産リン鉱石等との置き換えで対応した。その中国はさらに追い討ちをかけるように2008年4月にリン鉱石の輸出に100%の特別輸出関税を課してきた。翌年には緩和されたものの、常に中国依存はリスクを抱えている<sup>1)</sup>。

又、肥料用のリン酸を製造するための原料のリン鉱石には、製品の肥料と石膏の品質・安全性の保証、水質・大気環境負荷軽減のために厳しい品質が要求される。そのほとんどが日本で生産する上での要求品質であり、世界に類を見ない。現在、筆者らはいくつかの産地のリン鉱石を組み合わせて使用している。国内で要求される全ての品質を満足するリン鉱石はない。放射能を満足させるためには放射能の少ない中国リン鉱石等が必要であるが、重金属が要求品質を満足していないので、他の重金属の少ないリン鉱石を組み合わせて使用している。

これまでのリン鉱石の供給不安は特定の国の施策にあり、輸入元の多元化でリスク分散を図り、リン鉱石の安定確保に一定の成果をあげてきた。そして、多元化により製品の要求品質にも対応してきた。しかし、肥料が市況商品としての性格が強まり、平成20年～平成21年にかけて、国際市況の変動下ではリン鉱石市場が世界的規模で連動した。リン鉱石ソースの多元化によるリスク分散のみでは対応がむずかしい。さらには、最近では高品質の中国リン鉱石の採掘が減り、低品位化が進んでいることは前述の通りで、国内のリン酸製造メーカーが要

望する品質のリン鉱石は入手しづらくなっている。

国内のリン酸製造事業の維持のため、事業方針として表－４．１に示すように、リスクを抱える海外資源への依存から少しでも脱却しようと国内の未利用リン資源の利用について取り組んできた<sup>2)</sup>。

多種多様な未利用のリン資源のなかで下水処理場のリン資源は数量がまとまって安定し、そのほとんどが焼却灰として持ち出されている。焼却灰には後述するようにリン鉱石と遜色のないリン性分を含んでいるが、セメント向けが主流で、肥料用等にリン資源として有効に活用されていないのが実情である。このようにリン資源として期待される焼却灰は関東圏だけで年間 13 万 t 発生している。これは筆者らが使用しているリン鉱石の量にほぼ匹敵する。

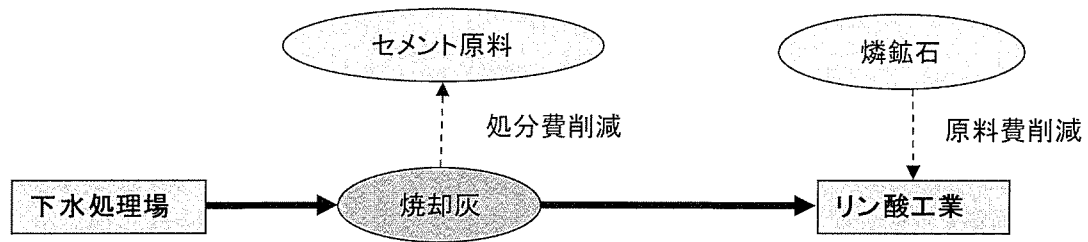
下水処理場からのリン回収技術が多く開発され、肥料としての販売、商業化も行われている。しかし、リン酸製造原料としては輸入のリン鉱石よりも価格が高く、品質的に問題ないのだが、原料としての利用には至っていない。

そこで、現在排出されている焼却灰を加工、精製等のコストをかけないで廃棄処分されているものをそのまま安価に使用できないか。そして焼却灰を使用するため、リン酸製造技術を開発、設備投資してからでなく、必要最小限の投資、短時間で実現し、肥料のコストダウンに貢献するという事業目的で、焼却灰の使用開始に向けて取り組んだ(表－４．１)。焼却灰の再資源化のビジネスモデルとして、図－４．１に示すように、下水処理場において現在セメント向けに再利用されているが発生している処分費を、そしてリン酸製造メーカーでは海外から輸入しているリン鉱石の購入費を、焼却灰の再資源化で両方に利益を創出できること、すなわち廃棄物の再資源化を発生・利用の両方でウィン・ウィンの関係が成り立ち、リスク最少で実現性が高いこと、資源循環のモデルケースと考える<sup>2)</sup>。リン酸製造原料としての焼却灰使用の再資源化事業の基本スタンスは焼却灰は処分が目的でなく、原料としての利用なので有価で購入すること、事業規模はリン酸製造設備の投資採算性を考慮し年間焼却灰の使用量の目標を 3,000t/年間とした。これはリン鉱石の使用量に対して 2.5%に相当する。これが、本

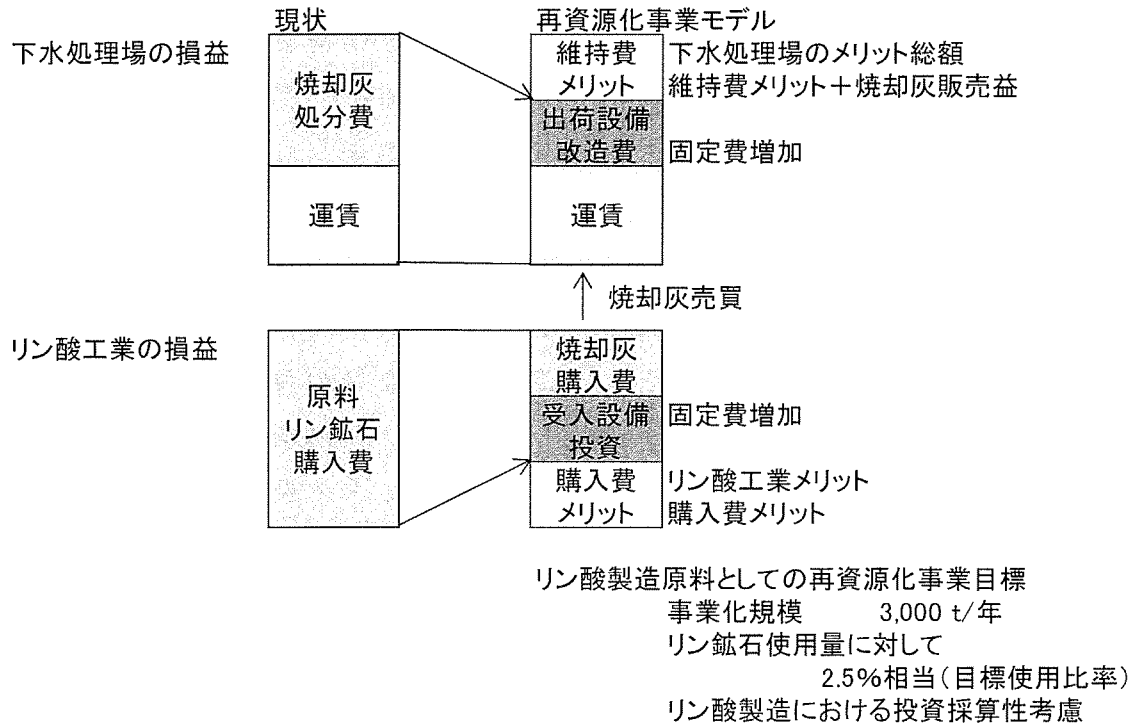
検討の焼却灰の使用目標値となる。

表－４．１ リン酸工業における焼却灰使用事業の方針と目的

経営方針	海外燐鉱石への依存脱却	国内資源の活用
	資源循環型社会の構築への貢献	リン資源循環のフロントランナー
焼却灰使用事業の目的	コストダウン	安価な焼却灰の利用 (廃棄処分されているものをそのまま使用)
	焼却灰再生事業のスタートアップ	既存設備、現状技術にて 出来るところから、立ち上げ



焼却灰の発生・利用の両方で利益＝経済的リスク少、実現性大



図－４．１ 焼却灰のリン酸原料としての再資源化事業の目標モデル

焼却灰のリン資源としての賦存量は注目に値するが、4. 2. 1項の筆者らが収集した焼却灰の分析値から、焼却灰の成分は、表-4. 2に示すようにリン鉱石に比べ金属、重金属、シリカが多く、それぞれリン酸製造原料として次のような問題が想定され、単独ではリン酸製造原料として使用できない<sup>2)</sup>。

#### アルミニウム、鉄、マグネシウム

肥料を製造したときに、水に溶けにくいリン酸鉄・アルミニウムアンモニウム、リン酸マグネシウムアンモニウムを形成し、水溶性のリン酸の有効成分が低下する。

#### シリカ

低品位化で問題となったように、副産する石膏の結晶形が針状化する懸念がある。

#### 重金属

亜鉛は溶解し、肥料中の亜鉛が増加し、土壌蓄積が問題となる。

鉛は石膏に移行し、石膏の鉛含有量が増加し、品質規格で定められている石膏の鉛の溶出に関する基準を満足できなくなる。

そこで、筆者らは焼却灰のリン酸原料としての再資源化の取り組み方針として、図-4. 2のように、使用方法是、リン鉱石の代替一部原料として混合使用を前提とし、各下水処理場の焼却灰の品質を調査し比較的品質の良い焼却灰を選別収集し、リン酸製造のプラント性能を及び製品（リン酸液、石膏）品質を維持できる範囲で使いこなすこととし、焼却灰のリン酸製造原料としての利用を検討した。

第4章では、全国の下水处理場から下水汚泥の焼却灰を収集し、その成分評価を行い、各焼却灰を用いて、ラボスケールでリン酸製造を行い、リン酸製造の性能及び製品（石膏、リン酸液）の品質への影響を把握、評価し、使用のための課題と使用可能な焼却灰の品質基準を

明確にして、使用可能な比率を導いた。ここで、焼却灰を使用していくうえでの制約条件の一つとなった石膏の結晶形への影響について、第2章の成果を応用し、結晶形状の改善を試みた。

そして、再資源化の事業化の実現に向けた諸課題を解決し、事業化に至った経緯を述べる。

最後に焼却灰使用増量のための技術課題を整理する。

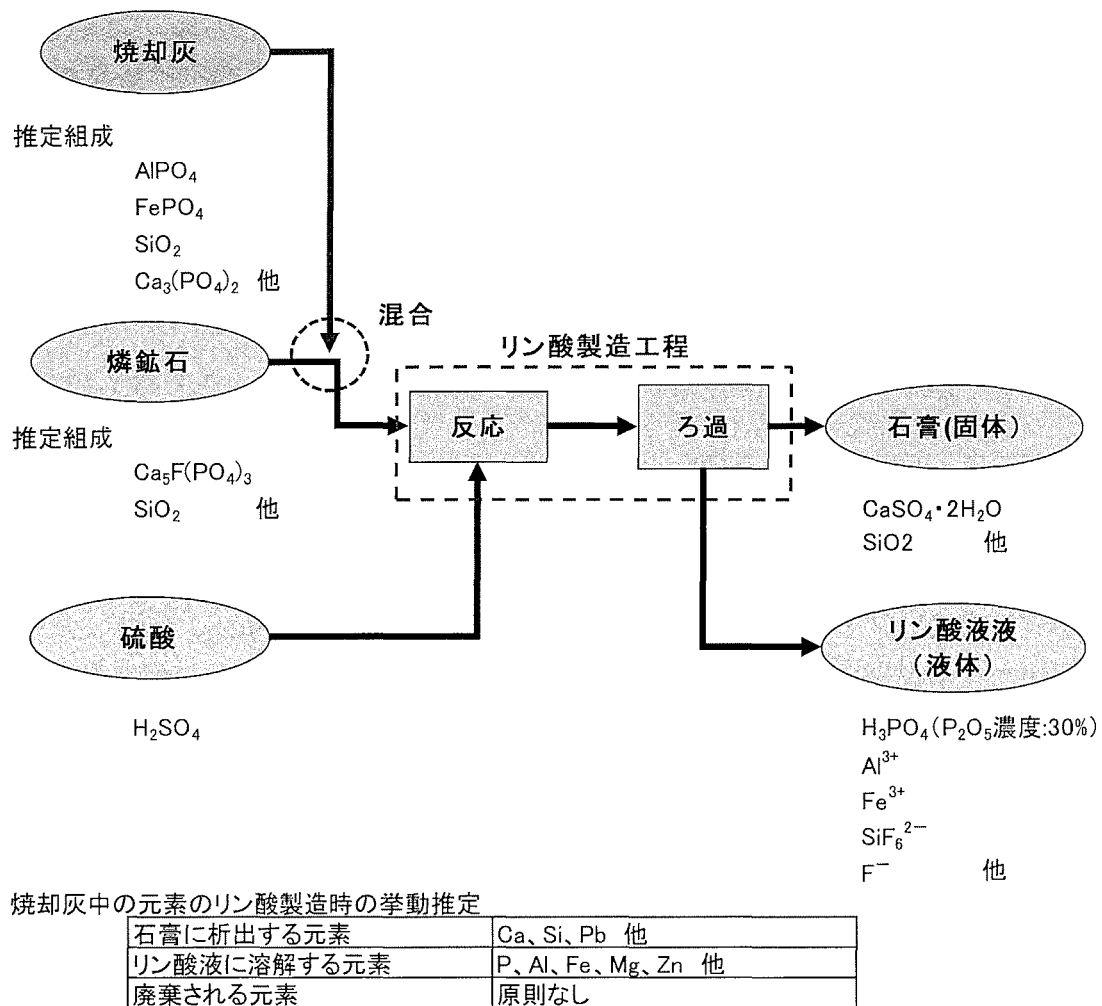
表－4．2 下水汚泥焼却灰の成分のリン鉱石との比較

		焼却灰成分			リン鉱石成分 <sup>※2</sup>	
		平均値	最小	最大	最小	最大
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(wt%)	29.0	20.8	34.8	32	38
CaO	(wt%)	9.1	3.6	13.7	48	53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(wt%)	14.4	5.2	32.6	0.2	0.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(wt%)	7.4	2.3	30.2	0.2	0.7
MgO	(wt%)	3.9	1.0	6.3	0.2	1
T-不溶分 <sup>※1</sup>	(wt%)	29.8	21.5	45.6	2	11
As	(mg/kg)	8	2	44	2	20
Cd	(mg/kg)	6	1	20	0.1	15
Hg	(mg/kg)	0.3	0.01	2.2	0.01	1
Pb	(mg/kg)	63	20	104	1	15
Zn	(mg/kg)	2389	970	4900	10	300

※1:T-不溶分:True-insolubleの略称で過塩素酸不溶解の残分を示す。

※2:リン鉱石の成分は輸入している産地別の分析値の範囲であり、リン酸製造時に配合する成分の使用基準は別途定めている。





図－４．２ 下水汚泥焼却灰のリン酸製造原料のリン鉱石の一部代替としての使用方法  
 焼却灰中の元素のリン酸製造時の挙動

## 4. 2. 実験方法

### 4. 2. 1. 下水汚泥焼却灰試料

東京都、千葉県、埼玉県、愛知県、長野県の分流式の下水処理場から下水汚泥焼却灰を採取、収集し、その成分を分析し、ラボスケールでのリン酸製造試験に使用した。

収集した下水汚泥焼却灰の分析値を表－4. 3 に示す、硫青酸化物、亜硝酸、ピュウレット性窒素、スルファミン酸、Zn、Cu は肥料分析法<sup>3)</sup>に準じて分析を行った。分析は日本肥糧検定協会にて実施した。その他の項目は第3章に記載のように燐鉱石分析法に準拠して分析を行った。

なお、ラボスケールで使用したリン鉱石は筆者らがリン酸製造プラントで使用しているリン鉱石（中国リン鉱石 40%、ヨルダンリン鉱石 40%、モロッコリン鉱石 20%を混合調整、主要成分を表－4. 6 に示す。）を対象（ブランク）として使用し、結晶形状改善に使用した蛍石は第3章にて使用した同じ試料を使用した。

### 4. 2. 2. ラボスケールでの焼却灰使用によるリン酸製造試験

ラボスケールでのリン酸製造試験は第3章と同じ方法で行い、焼却灰はあらかじめリン鉱石と所定の比率で混合して、反応に投入した。

第3章と同様に、ビーカーにてリン鉱石と焼却灰の混合原料の分解、水和の実験を5回以上繰り返して行った後、二水石膏の懸濁液を採取、所定量 1500g 採取し、内径 100mm（ろ過面積 0.00785m<sup>2</sup>）のポリプロピレン製ブフナーにリン酸製造設備にて使用しているろ布を敷いて、ろ過の第一工程では一定の真空度（-0.06MPa）でろ過、脱液を行い、ろ過時間を計測した。ろ過第二工程では、最後のろ過第三工程でろ過ケーキを純水にて洗浄して得られたろ液（希薄なリン酸液）で洗浄し、同様にろ過時間と脱液時間を計測、最後のろ過第三工程では純水 430g で洗浄し、同様にろ過時間、脱液時間を計測し、第一、第二、第三工程のろ過時間と脱液時間の合計時間から、単位ろ過面積当たりのろ過能力を算出した。図－4. 3 にろ過試験の写真を示す。この一連のろ

過操作はリン酸製造プラントの濾過工程をシミュレートしたものである。

得られたろ過ケーキが副産石膏であり、含有するリン酸分からリン酸回収率を算出し、付着水分（45℃減量分）、そして顕微鏡観察を行った。第一ろ過工程のろ液から目漏れの固形分を NO.1 ろ紙でろ過し得られたリン酸液を採取し、組成の分析を行った。

ラボスケールでのリン酸製造試験において次の項目の評価を行った。

ラボスケールのリン酸製造試験の評価項目

- ・プラント性能関すること

リン酸回収率、ろ過能力、ろ過ケーキ付着水分

- ・石膏品質に関すること

石膏の結晶形状、石膏の鉛溶出試験（環境庁告示 13 号に準拠<sup>4)</sup>）

- ・リン酸液品質に関すること※

試作肥料（リン安）の規格成分<sup>5)</sup>、有害成分<sup>5)</sup>、植害試験<sup>6)</sup>

※試験方法は後述 4. 2. 4. と 4. 2. 5. に記載する。

表－4. 3 品質評価のため収集した下水汚泥焼却灰の分析値

下水処理場名		処理場A	処理場B	処理場C	処理場E	処理場F	処理場G	処理場H	処理場I	処理場J	処理場K	処理場L	処理場M	処理場N	処理場O	処理場P	処理場Q	処理場R
高度処理 凝集剤使用		未使用	未使用	未使用	未使用	未使用	未使用	未使用	未使用	凝集剤併用	凝集剤併用	凝集剤併用	凝集剤併用	凝集剤併用	凝集剤併用	凝集剤併用	凝集剤併用	凝集剤併用
Igloss	%	2.3	1.5	2.0	1.9	1.7	1.2	1.6	1.9	1.1	1.9	1.9	2.2	2.0	2.6	2.3	1.9	1.3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	26.0	32.4	32.1	29.5	29.0	27.9	34.3	34.8	34.4	31.8	20.8	32.6	27.0	28.0	21.9	26.7	24.2
CaO	%	13.7	8.8	8.4	11.6	12.1	10.7	12.5	11.9	8.1	6.5	4.4	8.1	3.6	6.4	4.4	13.7	10.3
SO <sub>3</sub>	%	0.5	0.5	0.7	0.7	0.5	0.5	0.5	0.6	0.7	0.9	0.6	0.8	2.0	0.9	0.4	0.5	0.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	14.5	11.1	13.5	14.0	11.5	11.7	9.7	11.4	10.7	18.9	17.4	21.6	9.9	32.6	24.4	7.3	5.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	3.9	6.3	3.8	4.0	4.5	7.8	2.6	2.3	15.2	3.2	2.6	2.5	30.2	3.0	2.5	15.4	16.5
T-不溶分	%	29.4	28.2	27.8	30.2	32.6	32.2	28.9	27.9	23.6	31.1	45.6	24.0	22.9	21.5	40.1	25.7	34.8
MgO	%	4.9	6.1	5.5	4.8	4.9	4.4	6.3	5.8	4.6	3.3	1.2	3.4	1.3	1.3	1.0	3.7	3.3
F	%	0.05	0.1以下	0.1以下	0.02	0.01以下	0.1以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下
Na <sub>2</sub> O	%	0.9	1.0	0.9	0.7	0.8	0.4	0.5	0.7	0.5	0.6	0.2	0.7	0.2	0.4	0.2	1.1	0.4
K <sub>2</sub> O	%	1.6	2.0	1.5	2.4	2.4	1.1	3.2	2.8	2.6	1.3	0.8	1.4	0.9	1.0	0.7	0.6	0.4
Org-C	%	0.9	0.5	0.4	0.6	0.4	0.8	0.6	0.4	0.4	0.3	0.5	0.5	0.2	1.0	1.4	0.1	0.1
硫酸化物	%	0.05未満	0.05未満	0.05未満	0.05%未満	0.05%未満	0.05 未満	0.05%未満	0.05%未満	0.05%未満	0.05%未満	0.05%未満	0.05%未満	――	――	――	0.05未満	0.05未満
亜硝酸	%	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01%未満	0.01%未満	0.01 未満	0.01%未満	0.01%未満	0.01%未満	0.01%未満	0.01%未満	0.01%未満	――	――	――	0.01未満	0.01未満
ビュレット性窒素	%	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01%未満	0.01%未満	0.01 未満	0.01%未満	0.01%未満	0.01%未満	0.01%未満	0.01%未満	0.01%未満	――	――	――	0.01未満	0.01未満
スルファミン酸	%	0.05未満	0.05未満	0.05未満	0.05%未満	0.05%未満	0.05 未満	0.05%未満	0.05%未満	0.05%未満	0.05%未満	0.05%未満	0.05%未満	――	――	――	0.05未満	0.05未満
Zn	ppm	2260	2250	2480	2530	4900	3580	2480	1980	2190	2530	1250	1250	3770	2600	970	1880	1710
Cu	ppm	970	830	980	2600	2800	1680	1400	1400	1300	1350	780	890	1200	1360	900	2110	880
As	ppm	10	2	2	5	5	8	4	8	8	4	2	4	6	44	3	9	14
Cd	ppm	5	11	9	4	3	4	3	1	2	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	20	3	2
Hg	ppm	2.2	0.03	0.09	0.03	0.01	0.1	0.13	0.04	0.03	0.98	0.34	< 0.05	< 0.05	0.2	< 0.05	0.02	0.06
Pb	ppm	80	60	62	63	58	100	40	48	41	67	53	64	83	104	20	73	63
Ni	ppm	70	52	58	830	1250	270	90	70	110	173	47	56	131	69	54	162	84
Cr	ppm	70	72	70	140	480	180	100	70	90	122	40	58	270	61	46	66	64
Ti	ppm	1630	2110	1590	1500	1700	3250	800	2100	2100	2610	2260	2440	10930	1490	1190	2730	2100

分析値は水分を除き全て乾物換算(ドライベース)

T-不溶分: True-insolubleの略称で過塩素酸不溶解の残分で、シリカ分の指標としている。



図 - 4 . 3 リン酸スラリーのろ過試験の写真

後述の 4. 3. 1. 及び 4. 3. 2. 項にてラボスケールで焼却灰を使用可能と判断されたので、次に処理場 B から実証試験のための焼却灰 55.7t・乾物ベースを入手し、リン酸製造プラント(能力 280t・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/d)において、焼却灰 13t・乾物/d をリン鉱石 520t/d に使用比率 2.5%で混合使用して、実証試験を行った。

・プラント性能関すること

## ・石膏品質に関すること

石膏の結晶形状、石膏の鉛溶出試験（環境庁告示 13 号に準拠<sup>4)</sup>）

**使用期間と使用量**  
 使用した下水汚泥焼却灰 処理場名 処理場B  
 平成22年4月5日 8時30分 ～ 4月9日 15時30分 延べ102時間使用  
 搬入した焼却灰74.8tー有姿(55.7tードライ)全量使用  
 使用比率 リン鉱石に対して2.5% 焼却灰使用量:13tードライ/日  
 リン鉱石使用量:520t/日


**焼却灰のリン酸製造プラント投入方法**  
 焼却灰投入設備仮設、手動投入

焼却灰 バケツ投入(手動)

↓

移動式コンベア仮設

↓



原料リン鉱石 → コンベア → 粉碎機 → 反応槽 → 水和槽 → ろ過機

**試験評価項目**

- ・ 焼却灰の成分
- ・ リン酸プラントの運転性能(リン酸の回収率)
- ・ 製品の品質(石膏の形状と重金属溶出、リン酸液の重金属組成)

#### 4. 2. 4. 品質評価用の肥料の製造方法

リン酸製造プラントで製造されたリン酸液は肥料原料として、化成肥料、リン酸質肥料の製造に使用される。肥料を製造したときに、肥料登録の主成分を保証できなければならない。又肥料取締法にて規定されているように有害成分の公定規格を遵守しなければならない。

焼却灰を使用して製造したリン酸液が肥料成分の保証及び有害成分が公定規格を遵守できることを確認しておく必要がある。

本研究では、一般に肥料原料として流通しているリン安（通称 DAP、主成分リン酸二アンモニウム (Diammonium phosphate、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) をラボスケールで作製し、規格成分及び表-4. 5の公定規格に定められた有害成分を確認した<sup>5)</sup>。

4. 2. 2. 項にて得られたリン酸液 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ : 約 30wt%) 約 2000g を冷却管付の 4.5ℓハステロイ C 真空容器に投入し、真空度(-0.09MPa)にてホットプレート上で加熱(濃縮操作終了時液温: 約 70℃)しながら減圧濃縮し、約 1200 g の濃縮リン酸液 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ : 約 48wt%) を作製した。

得られた濃縮リン酸液 500g を 1.5ℓテフロンビーカー内に投入し、テフロン製かく拌羽根 250rpm でかく拌しながら 25%アンモニア水(和光純薬製試薬特級、 $\text{NH}_3$ :25wt%)550g を 15 分間で滴下投入し、その後 15 分間かく拌放置した。生成した pH 約 9 の懸濁液を、SUS304 角形バット(200mm×300mm×深さ 50mm)上に流し込み室温に冷却、一日通風放置後、45℃恒温乾燥機に移し 1 週間乾燥し、固形物を採取し、分析用の肥料(リン安)の試料を作製した。

#### 4. 2. 5. 肥料分析法と植害試験方法

4. 2. 4. 項にて作製したリン安の試料は、肥料分析法(農林水産省農業環境技術研究所法)に準拠して、可溶性リン酸(SP: クエン酸塩液可溶性リン酸  $\text{P}_2\text{O}_5$ )、水溶性リン酸(WP:  $\text{P}_2\text{O}_5$ )、アンモニア性窒素(AN: 蒸留法  $\text{NH}_3$ )、Zn、Cu、Cd、Ni、Cr、Ti 及び Pb はフレイム原子吸光法、As はジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法、

Hg は還元気化原子吸光法にて分析した<sup>3)</sup>。

植害試験方法は昭和 59 年農蚕第 1943 号農林水産省農蚕園芸局長通知に準拠して実施した。植害試験とは、肥料や土壌等に含まれる重金属等の有害性を、植物の生育状況を観察することにより総合的に判断するものである<sup>6)</sup>。肥料取締法（昭和 25 年 5 月、法律第 127 号）により、肥料を公に販売、配布する場合に、肥料の品質確保のために、この植害試験が義務づけられている。

試料には、4. 2. 4. 項にて焼却灰を使用して製造したリン酸液から作製したリン安と焼却灰を使用しないでリン鉱石から製造したリン安を用いた。試験区は、無リン酸区、供試肥料区（焼却灰を 5% 使用して作成したリン安試料を使用）、対照肥料区（焼却灰を使用しないで作製したリン安試料を使用）を設けた。供試作物にはコマツナを用いた。各試験区ともカリウム( $K_2O$ )は塩化カリウム（試薬）で施用した。試験区の No. は次とおりとした。

供試試料：標準施用区  $T_1$ 、2 倍施用区  $T_2$ 、3 倍施用区  $T_3$ 、4 倍施用区  $T_4$

対照試料：標準施用区  $S_1$ 、2 倍施用区  $S_2$ 、3 倍施用区  $S_3$ 、4 倍施用区  $S_4$

標準区 B



表－４．５ 化成肥料の公定規格（肥料取締法抜粋）

五 複合肥料

（１）登録の有効期間が６年であるもの

肥 料 の 種 類	含有すべき主成分の最小量（％）	含有を許される有害成分の最大量（％）	その他の制限事項
<p>ろ 溶成複合肥料（肥料（よう 溶成汚泥灰複合肥料、混合汚泥複合肥料及び規則第１条の２各号に掲げる普通肥料を除く。）又は肥料原料（汚泥及び魚介類の臓器を除く。）を配合し、熔融したものをいう。）</p>	<p>一 く溶性りん酸12.0 く溶性加里 3.0 二 く溶性りん酸及びく溶性加里のほかアルカリ分、可溶性けい酸又はく溶性苦土を保證するものにあつては、一に掲げるもののほかアルカリ分については 45.0 可溶性けい酸については 30.0 く溶性苦土については 20.0</p>	<p>りん酸及び加里の主成分の量の合計量の含有率1.0%につき カドミウム0.000075 ニッケル 0.005 クロム 0.05 チタン 0.02</p>	<p>一 ２ミリメートルの網ふるいを全通すること。 二 牛の部位を原料とする場合にあっては、せき柱等が混合しないものとして農林水産大臣の確認を受けた工程において製造されたものであること。</p>
<p>化成肥料（次に掲げる肥料をいう。） 一 窒素質肥料、りん酸質肥料、加里質肥料、有機質肥料、複合肥料、石灰質肥料、けい酸質肥料（シリカゲル肥料に限る。）、苦土肥料、マンガン質肥料、ほう素質肥料又は微量要素複合肥料のいずれか二以上を配合し、造粒又は成形したもの 二 一に掲げる化成肥料の原料となる肥料に米ぬか、発酵米ぬか、乾燥藻及びその粉末、発酵乾ぶん肥料、よもぎかす、骨灰、動物の排せつ物（鶏ふんの炭化物に限る。）又は動物の排せつ物の燃焼灰（鶏ふん燃焼灰に限る。）のいずれか一以上を配合し、造粒又は成形したもの 三 肥料（混合汚泥複合肥料及び規則第一条の二各号に掲げる普通肥料を除く。）又は肥料原料（汚泥及び魚介類の臓器を除く。）を使用し、これに化学的操作を加えたもの 四 三に掲げる化成肥料を配合し、造粒又は成形したもの 五 一若しくは二に掲げる化成肥料又はその原料となる肥料若しくはその原料となる肥料を配合したものに三に掲げる化成肥料、その化成肥料を配合したもの又は四に掲げる化成肥料を配合し、造粒又は成形したもの</p>	<p>一 窒素、りん酸又は加里のいずれか二以上についてそれぞれの最も大きい主成分の量の合計量 10.0 二 1 窒素全量を保證するものにあつては 窒素全量 1.0 2 アンモニア性窒素を保證するものにあつては アンモニア性窒素 1.0 3 硝酸性窒素を保證するものにあつては 硝酸性窒素 1.0 三 1 りん酸全量を保證するものにあつては りん酸全量 1.0 2 く溶性りん酸を保證するものにあつては く溶性りん酸 1.0 3 可溶性りん酸を保證するものにあつては 可溶性りん酸 1.0 4 水溶性りん酸を保證するものにあつては 水溶性りん酸 1.0 四 1 加里全量を保證するものにあつては 加里全量 1.0 2 く溶性加里を保證するものにあつては く溶性加里 1.0 3 水溶性加里を保證するものにあつては 水溶性加里 1.0</p>	<p>窒素、りん酸又は加里のそれぞれの最も大きい主成分の量の合計量の含有率1.0%につき 硫酸化合物 0.005 ひ素 0.002 亜硝酸 0.02 ピウレット性窒素 0.01 スルファミン酸 0.005 カドミウム0.000075 ニッケル 0.005 クロム 0.05 チタン 0.02 水銀 0.00005 鉛 0.003</p>	<p>一 窒素全量を保證する肥料は、アンモニア性窒素又は硝酸性窒素以外の成分形態の窒素を含有するもの並びにアンモニア性窒素及び硝酸性窒素を併せて含有するものであること。 二 りん酸全量又は加里全量を保證する肥料は、原料として動植物質のものを使用したものであること。 三 原料としてく溶性りん酸を含有する肥料及び可溶性りん酸を含有する肥料を併せて使用する普通肥料にあつては、く溶性りん酸又は可溶性りん酸のいずれか一を保證するものであること。 四 可溶性マンガンを保證する肥料は、原料として可溶性マンガンを保證する肥料を使用したものであること。 五 規則第七条の六第五号の農林水産大臣が指定する化成肥料であること。</p>

#### 4. 3. 結果及び考察

##### 4. 3. 1. 下水汚泥の焼却灰の成分

筆者らが収集した焼却灰の分析値（表－4. 3）から下水汚泥焼却灰の成分上の特徴を次に示す。

##### リン酸とシリカ

$P_2O_5$  含有量は概して 25%～35%の範囲にあり、T-不溶分が 40%を超えると  $P_2O_5$  が 25%以下になる。すなわち T-不溶分はシリカを表し、下水から混入する土砂由来、もしくは下水処理場で採用されている流動式焼却炉で使用している珪砂の流動砂の混入が原因と考えられる。すなわち、下水処理場固有の特徴であり、下水処理場を選別すれば  $P_2O_5$  含有量が高く、同時にシリカの少ない焼却灰を期待できる。

##### 金属（鉄、アルミニウム、マグネシウム）

鉄系、アルミ系の無機凝集剤を使用していない下水処理場の平均的な金属含有量は、 $Al_2O_3$ ：10～15wt%、 $Fe_2O_3$ ：2～8wt%、 $MgO$ ：4～6wt%であり概してアルミニウムが多いのが特徴である。これはシリカ同様に下水から混入する土砂由来と考えられる。下水処理場で脱リンの高度処理のため無機系凝集剤を使用している処理場では明らかに鉄、アルミニウムの増加が顕著である。したがって無機凝集剤を使用していない処理場を選別すれば、リン酸、シリカ同様に鉄、アルミニウムの少ない焼却灰の収集が可能になる。

##### 重金属（亜鉛、銅）

亜鉛、銅は、肥料取締法において肥料の規制はないが、農用地の蓄積防止のため、農用地において次のような基準が設けられている<sup>7)</sup>。亜鉛：土壌 1kg 中 120mg、農用地における土壌中の重金属等の蓄積防止に係わる管理基準（昭和 59 年環境庁）、銅及びその化合物；土壌 1kg 中 125mg 農用地の土壌の汚染防止等に関する農用地における土壌中の重金属等法律（昭和 45 年）。多いところでは処理場 F において、 $Zn$ :4900mg/kg、 $Cu$ :2800mg/kg ある。下水処理場を選定し、その焼却

灰の使用比率に応じて、肥料製造時の含有濃度を確認しておく必要がある。

#### 重金属（鉛）

鉛はリン酸製造工程で、石膏側に移行し、石膏の品質規格である溶出試験において問題となる。焼却灰の Pb 含有量は 20~100mg/kg であり、その許容範囲については次項にて明らかにする。焼却灰の鉛の由来は下水の流域の特性に依存するので、処理場により焼却灰の鉛濃度を分別できると期待される。

#### 肥料取締法の公定規格の有害成分

化成肥料の公定規格で定められている重金属以外の有害成分、硫酸化物、亜硝酸、ピウレット性窒素、スルファミン酸は定量下限値未満であり、焼却灰の使用は全く問題ない。

### 4. 3. 2. ラボスケールでのリン酸製造における焼却灰使用時の性能評価

4. 2. 2. 項のラボスケールのリン酸製造試験にて、表－4. 3 の焼却灰の使用、評価を行った。その評価結果から代表例を次に示す。

#### ・プラント性能関すること

##### リン酸回収率

焼却灰からのリン酸回収率は表－4. 6 に示すようにいずれの焼却灰とも基準 98%を満足している。無機凝集剤未使用の処理場 B、アルミ系凝集剤使用の処理場 K、鉄系凝集剤使用の処理場 R の焼却灰に、特に顕著な差なく焼却灰中のリン酸分が有効に回収できることを示す。

#### ろ過能力

ろ過能力に関して、使用比率 10%までリン酸製造設備の生産能力の

保証に必要なろ過能力の基準  $4.7\text{t}\cdot\text{P}_2\text{O}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$  を満足している。焼却灰を 20% 使用すると、ろ過速度が著しく阻害され、ろ過能力はこの基準を満足できず、問題である。これは焼却灰の中のリン酸に溶解しないシリカが遊離してろ過ケーキを目詰まりさせるためと推察される。

以上、ろ過能力に関して、事業化目標の使用比率 2.5% 使用において問題なし。

#### ろ過ケーキ付着水分

ろ過ケーキ付着水分は、石膏の保水性を示す指標でもあり、石膏の用途である石膏ボード製造において、石膏の焼成、及びボードの乾燥工程でのエネルギー効率の悪化につながる。現状リン酸製造プラントの運転基準として 20% 以下を一つの指標としている。次項にて述べるように石膏の結晶形が細長くなった時には、処理場 B の焼却灰の場合、焼却灰 10% 以上使用したとき、処理場 R の焼却灰の場合は、焼却灰 5% 使用したとき、付着水分の基準を超過して不適合である。

以上、ろ過ケーキ付着水分に関して、事業化目標の使用比率 2.5% 使用において問題なし。

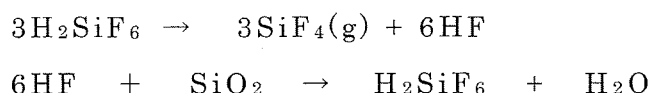
#### ・石膏品質に関すること

##### 石膏の結晶形状

図 - 4. 4 にラボスケールのリン酸製造試験にて作製の石膏の結晶形状を示す。通常の焼却灰（処理場 B）、アルミ系凝集剤使用の処理場 K の焼却灰の場合、使用比率 5% まで石膏の結晶形状は菱形板状晶を維持しており問題ない。鉄系凝集剤を使用している処理場 R の焼却灰の場合、2.5% 使用でも石膏の結晶が細長くなり、石膏の結晶の問題から焼却灰 2.5% 使用も難しい。

表 - 4. 7 にリン酸製造試験で作製したリン酸液の分析値を示す。リン酸液中の F、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度をみると、処理場 B の場合、使用比率 10% 以上では、free-F は 0.5~0.6wt% 維持しているが、リン酸液中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度が増加し、free-F/Al モル比の低下により石膏結晶形が菱形板状晶を維持できなくなったと推察される。処理場 B の焼却灰を増やしてい

ったとき、リン酸液中の F 濃度が低下している。焼却灰に含まれるシリカがリン酸液中のフッ酸と反応し、下式のようにリン酸製造の反応時に  $\text{SiF}_4$  が揮発してフッ素がロスしたのではないかと考えられる。但し、何故リン鉱石に含まれるシリカに比べ、焼却灰のシリカが  $\text{SiF}_4$  の揮発を促すのか不明である。



焼却灰の中のシリカのリン鉱石のフッ素との反応性について、まだ十分に解明できていない。焼却灰のシリカに限らないが、リン鉱石の中のシリカの反応性、リン酸液中の F 濃度の予測について今後の研究課題であることは第 3 章で述べたとおりである。

次に、処理場 R の焼却灰を使用したとき、表 - 4. 7 に示すようにリン酸液中の free-F の減少、free-F/Al の低下が認められる。明らかに石膏結晶が細長くなった要因になっている。処理場 R の焼却灰の特徴として T-不溶分が高く、これが石膏の結晶形状変化の要因と考えられるが、このようなリン酸液中の free-F の減少との定量的な因果関係まで把握できていない。

処理場 R の焼却灰に多い鉄含有量の影響も無視できない。このように、現段階では、焼却灰の成分（T-不溶分、鉄含有量他）と副産石膏の結晶形状との因果関係はまだ定量的に説明できていない。併せて今後の研究課題である。

以上の結果から、石膏の結晶形状に関して、事業化目標の使用比率 2.5% 使用のため、 $\text{P}_2\text{O}_5$  含有量 30wt% 以上（T-不溶分の少ない）の焼却灰を選別することにした。但し、焼却灰の  $\text{P}_2\text{O}_5$  含有量変動への対応策としてシリカ含有量の多い焼却灰使用への石膏の結晶形状の改善方法についても後述の 4. 3. 4. 項にて検討する。

## 石膏の鉛溶出試験

表－４．３の処理場の焼却灰を使用して作製した石膏の溶出試験の溶出液の鉛濃度の測定結果と使用した焼却灰とリン鉱石の混合原料の鉛含有量との関係を図－４．５に示す。リン鉱石の鉛含有量と副産石膏の溶出試験の溶出液の鉛濃度との関係とほぼ一致することが確認され、石膏の溶出試験の溶出液の鉛濃度の規格値を満足させるためにはリン鉱石と焼却灰を混合した原料の鉛含有量を制限する必要がある。

焼却灰から持ち込まれる鉛含有量と焼却灰の使用可能な比率について計算値を図－４．６に示す。下水処理場によって焼却灰の鉛含有量が異なり、使用可能な比率が異なる。又、リン鉱石の鉛含有量によっても変動があり、Pb含有量 50mg/kg の焼却灰使用した場合、リン鉱石の Pb 含有量により、焼却灰の使用可能な比率は 1～3%である。

ここで、鉛の挙動について、リン鉱石及び焼却灰の原料中の鉛の形態は不明だが、リン酸製造工程で硫酸鉛となり石膏側に析出し、石膏の溶出試験時には、水にわずかながら溶解するので、石膏に含有する Pb 含有量に比例して、溶出液に溶出してくると推測している。

以上の結果から、石膏の鉛溶出試験に関して、事業化目標の使用比率 2.5%使用のためには、使用する焼却灰の鉛含有量を 50mg/kg とし、リン鉱石の鉛含有量に関しても、比較的鉛の少ないリン鉱石の組み合わせで使うことが条件になる。

表 - 4 . 6 ラボスケール

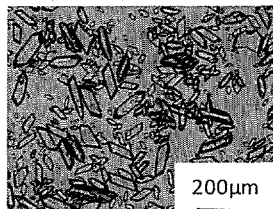
焼却灰使用時のリン酸製造におけるリン酸回収率とろ過能力

	焼却灰 使用比率	晶癖改良 蛍石添加	リン酸回収率 (%)	ろ過能力 (t-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /m <sup>2</sup> ・d)	ろ過ケーキ 付着水分 (wt%)	参考 生成石膏結晶形
判定基準			98%以上	4.7t以上	20%以下	菱形板状晶又は粒状晶
ブランク	0%	無	98.0%	5.3	17.4%	菱形板状晶
処理場B	2.5%	無	98.2%	5.2	16.0%	菱形板状晶
	5%	無	98.4%	6.2	16.7%	菱形板状晶
	10%	無	98.9%	8.0	20.3%	細長い板状晶
	20%	無	98.6%	2.4	21.3%	細長い板状晶
処理場K	2.5%	無	98.6%	4.7	17.7%	菱形板状晶
	5%	無	98.6%	5.2	16.3%	菱形板状晶
処理場R	2.5%	無	98.6%	5.8	16.8%	細長い板状晶
	5%	無	98.2%	7.3	20.2%	細長い板状晶
		有	98.2%	4.7	16.7%	菱形板状晶

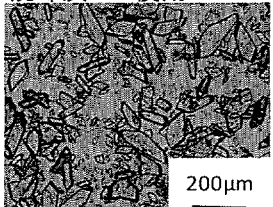
参考 使用したリン鉱石、焼却灰の分析値 (wt%)

	リン鉱石	焼却灰		
		処理場B	処理場K	処理場R
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33.9	32.4	31.8	24.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	11.1	18.9	5.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	6.3	3.2	16.5
T-不溶分	4.2	28.2	31.1	34.8
a-SiO <sub>2</sub>	0.6	---	---	---

ブランク  
焼却灰未使用



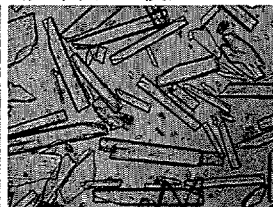
処理場Bの焼却灰  
焼却灰2.5%使用



焼却灰5%使用



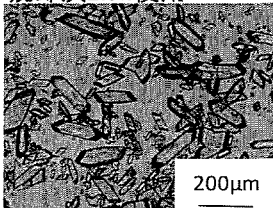
焼却灰10%使用 不適



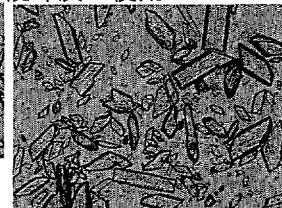
焼却灰20%使用 不適



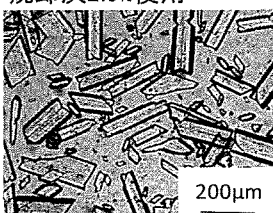
処理場Kの焼却灰  
焼却灰2.5%使用



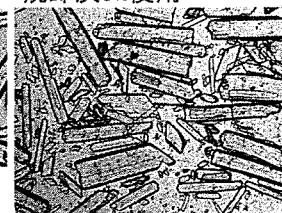
焼却灰5%使用



処理場Rの焼却灰  
焼却灰2.5%使用 不適



焼却灰5%使用 不適



焼却灰5%使用+蛍石添加



図 - 4 . 4 ラボスケール

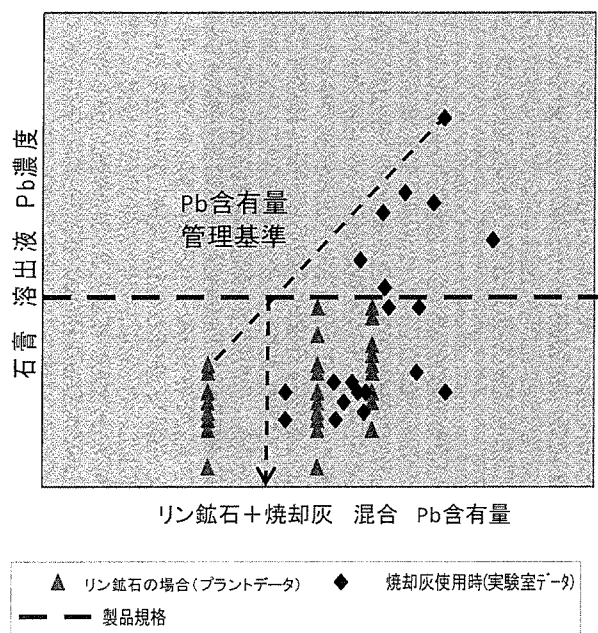
焼却灰使用時のリン酸製造における生成石膏の  
顕微鏡写真



表 - 4 . 7 ラボスケール

焼却灰使用時のリン酸製造における  
生成 30%リン酸液の分析値

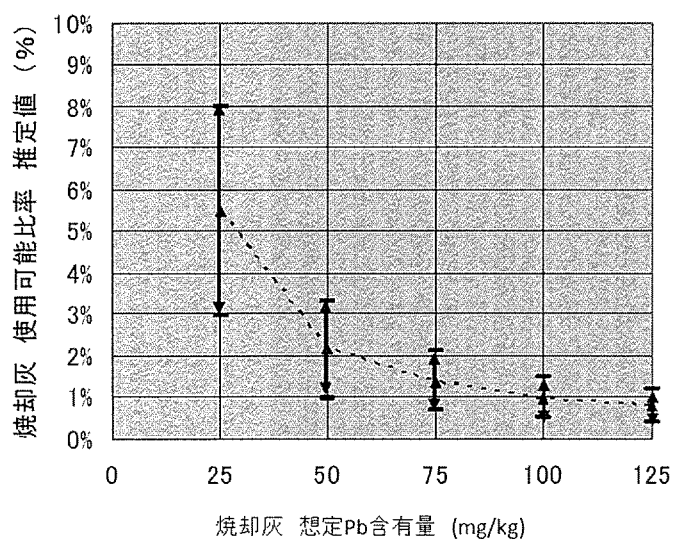
	焼却灰 使用比率	晶癖改良 蛍石添加	30%リン酸液 分析値 (wt%)					参考 生成石膏結晶形
			F	SiO <sub>2</sub>	free-F(計算値)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	free-F/Alモル比	
ブランク	0%	無	1.60	0.72	0.23	0.28	2.2	菱形板状晶
処理場B	2.5%	無	1.49	0.45	0.64	0.53	3.2	菱形板状晶
	5%	無	1.50	0.36	0.82	0.99	2.2	菱形板状晶
	10%	無	1.09	0.32	0.48	1.19	1.1	細長い板状晶
	20%	無	0.88	0.14	0.61	2.11	0.8	細長い板状晶
処理場R	2.5%	無	1.56	0.77	0.10	0.61	0.4	細長い板状晶
	5%	無	1.72	0.87	0.07	0.60	0.3	細長い板状晶
		有	2.52	1.19	0.26	0.63	1.1	菱形板状晶



※図中の軸目盛は製品規格項目のため非公開

図－４．５ ラボスケール

焼却灰使用時のリン酸製造における生成石膏からの鉛の溶出



図－４．６ 焼却灰の鉛濃度とリン酸製造時の使用可能な比率の推定値

#### 4. 3. 3. ラボスケールで焼却灰使用により製造したリン酸液の品質評価

焼却灰の使用比率を変え製造したリン酸液から作製したリン安の分析値を表-4. 8に示す。一般に流通しているリン安(18-46)の肥料成分は、SP(可溶性リン酸): 46wt%以上、WP(水溶性リン酸): 40wt%以上、AN(アンモニア性窒素): 18wt%以上である。焼却灰の使用比率を増やすとWPの低下が顕著で、焼却灰を10%使用すると規格を満足できない。WP低下の原因は焼却灰使用による鉄、アルミニウム、マグネシウムの増加であり、図-4. 7に試作リン安中の金属含有量( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ の合計)とWPの関係を示すが、WPが金属の増加と負の相関を示し、金属含有量増加によりWPが低下している。金属含有量の合計が4wt%以上ではWP40%を維持できなくなる。処理場B(金属含有量: 23.5wt%)の場合、使用比率に換算すると約8%が限界といえる。

金属の挙動に関して、リン酸液中の金属はリン鉱石原料からも溶解してくる。このリン酸液中の金属が、肥料製造時にアンモニアで中和したとき、 $(\text{Fe}, \text{Al})\text{NH}_4\text{HF}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ のような水に溶けにくいリン酸塩を形成するといわれている<sup>8)</sup>。この問題はしたがって焼却灰のみならず金属の多い低品位リン鉱石を使用したリン酸液においても問題になる。

表－４．８ ラボスケール

焼却灰使用時のリン酸製造にて生成したリン酸液から  
試作したリン安の分析値

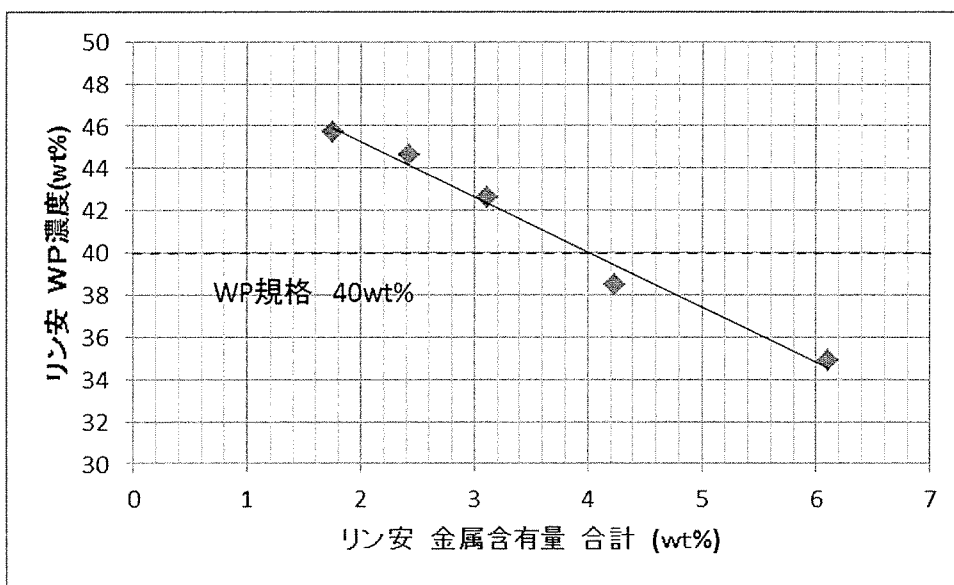
単位：wt%

		規格	ブランク	処理場Bの焼却灰使用				
焼却灰使用比率			0%	2.50%	5%	10%	20%	
試作リン安 分析値 (%)	SP	46%以上	46.9	47.2	46.5	47.0	45.4	
	WP	40%以上	45.7	44.6	42.6	38.5	34.9	
	AN	18%以上	19.1	18.1	18.8	17.5	17.2	
	WP/SP	---	97%	94%	92%	82%	77%	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	0.4	0.6	0.8	1.1	1.6	
	MgO	---	0.8	1.0	1.1	1.3	1.7	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	0.5	0.9	1.2	1.8	2.9	
	金属合計	---	1.7	2.4	3.1	4.2	6.1	

SP: 可溶性リン酸(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

WP: 水溶性リン酸(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

AN: アンモニア性窒素(NH<sub>3</sub>)



図－４．７ ラボスケール

焼却灰使用時のリン酸製造にて生成したリン酸液から  
試作したリン安の金属含有量と水溶性リン酸（WP）の  
関係

次に焼却灰を使用して作製したリン安試料の有害成分について、表－４．９に示すように重金属関係の有害成分は公定規格を十分満足している。亜鉛と銅について肥料取締法の公定規格はない。焼却灰使用比率５％ではＺｎ及びＣｕ含有量の増加が認めらるが、それぞれリン鉱石の変動範囲から推定されるリン安製品中の最大含有量Ｚｎ：約４５０ppm、Ｃｕ：約８０ppm以下であり、変動範囲内である。化成肥料の公定規格で定められている重金属以外の有害成分、硫青酸化物、亜硝酸、ピウレット性窒素、スルファミン酸は表－４．３の通り原料の焼却灰中の分析値は定量下限値未満であることが判っているので、ここでは分析していない。

次に、作製したリン安の植害試験の結果を表－４．１０に、コマツナの生育状況の写真を図－４．８に示す。試験結果から焼却灰を５％使用して作製したリン安（供試肥料）の施用によるコマツナへの植害は確認されなかった。

以上、焼却灰を５％使用したリン酸液から作製したリン安は肥料の有効成分、肥料取締法の有害成分、及び植害試験とも問題ないことを確認できた。

表－４．９ ラボスケール

焼却灰使用時のリン酸製造にて生成したリン酸液から  
試作したリン安の有害成分の分析値

		焼却灰５％使用 試作リン安	ブランク粉リン安 焼却灰未使用	肥料取締法許容値	
				化成肥料 公定規格※１	リン安換算※２
SP	wt%	46.5	46.9		
WP	wt%	42.6	45.7		
AN	wt%	18.8	19.1		
Zn	mg/kg	380	230		
Cu	mg/kg	65	14		
As	mg/kg	5	5	20	1280
Cd	mg/kg	7	7	0.75	48
Ni	mg/kg	80	80	50	3200
Cr	mg/kg	140	170	500	32000
Ti	mg/kg	210	40	200	12800
Hg	mg/kg	0.01以下	0.01以下	0.5	32
Pb	mg/kg	0.5以下	0.5以下	30	1920

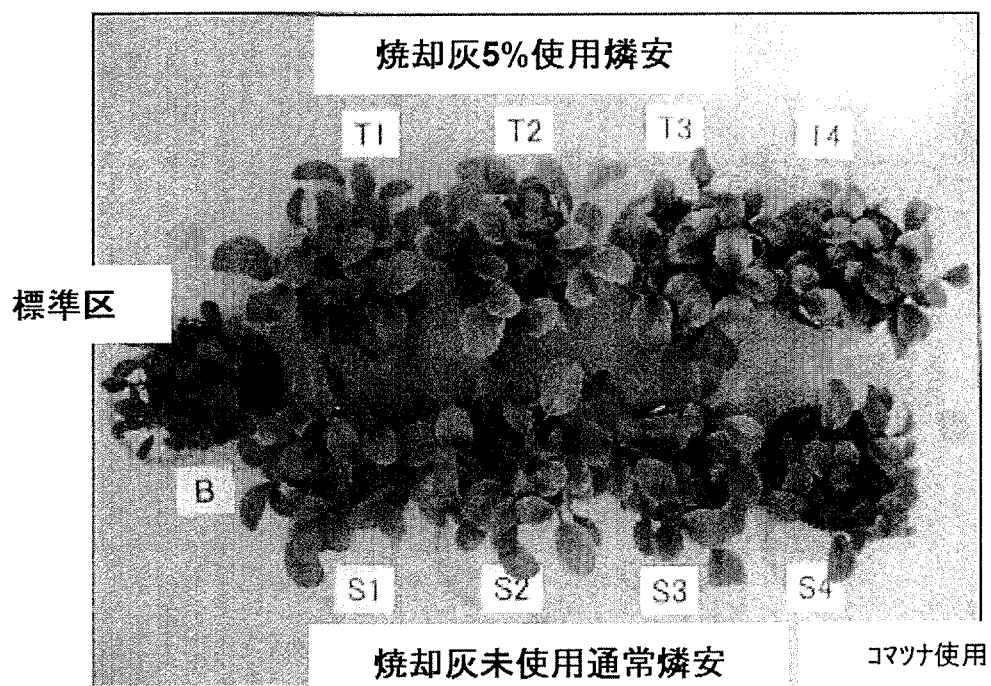
※１ 主成分１％につき含有を許される最大量

※２ 公定規格値をリン安主成分（SP：４６％、AN：１８％）に換算

表－４． １０ ラボスケール

焼却灰使用時のリン酸製造にて生成したリン酸液から試作したリン安の植害試験結果

試験区No.		ポットNo.	発芽調査成績		生育調査成績				異常 症状
			H23.1.16	H23.1.18	H23.1.24	H23.2.1			
			発芽率 (%)	発芽率 (%)	葉長 (cm)	葉長 (cm)	生体重 (g/鉢)	生体重 指数	
供試肥料	T <sub>1</sub>	1	95	95	3.3	8.8	15.9		
		2	80	90	3.3	8.6	14.8		
		平均	88	93	3.3	8.7	15.4	96.5	
	T <sub>2</sub>	1	85	95	3.5	8.6	15.7		
		2	95	95	3.5	9.3	16.4		
		平均	90	95	3.5	9.0	16.1	101.1	
	T <sub>3</sub>	1	65	80	3.0	8.1	11.0		
		2	80	95	3.6	8.3	14.0		
		平均	73	88	3.3	8.2	12.5	78.6	
	T <sub>4</sub>	1	90	100	2.6	7.7	9.6		
		2	80	90	2.6	7.7	10.5		
		平均	85	95	2.6	7.7	10.0	63.1	
対照肥料	S <sub>1</sub>	1	80	95	3.3	8.8	14.8		
		2	80	95	3.3	9.4	17.0		
		平均	80	95	3.3	9.1	15.9	100.0	
	S <sub>2</sub>	1	80	95	3.3	8.4	13.2		
		2	85	85	3.2	9.3	14.9		
		平均	83	90	3.3	8.8	14.0	88.1	
	S <sub>3</sub>	1	95	95	3.1	8.5	12.3		
		2	80	90	3.2	9.1	14.2		
		平均	88	93	3.1	8.8	13.2	83.2	
	S <sub>4</sub>	1	85	100	2.7	7.5	9.7		
		2	75	80	2.6	7.0	10.2		
		平均	80	90	2.6	7.3	10.0	62.6	
標準区	B	1	90	100	2.6	6.1	7.5		
		2	85	90	2.4	5.8	7.6		
		平均	88	95	2.5	6.0	7.6	47.6	



供試試料：標準施用区 T1、2 倍施用区 T2、3 倍施用区 T3、4 倍施用区 T4

対照試料：標準施用区 S1、2 倍施用区 S2、3 倍施用区 S3、4 倍施用区 S4

標準区 B

図 - 4 . 8 ラボスケール

焼却灰使用時のリン酸製造にて生成したリン酸液から試作したリン安の植害試験の写真

#### ラボスケールでのリン酸製造試験のまとめ

焼却灰の使用比率の制約となる項目と焼却灰の品質基準及び使用可能比率は次のように総括できる。

- ・石膏の鉛の溶出

焼却灰の Pb 含有量 50mg/kg、使用可能な比率 1~3%

但し、リン鉱石中の Pb 濃度依存

- ・石膏の結晶形状

焼却灰の性状依存（シリカ依存と推測、定量的な解明不足）

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含有量 30wt%以上の焼却灰ならば 5%使用可能と期待

処理場によっては 2.5%使用不可

- ・肥料の有効成分規格

焼却灰の金属濃度 25wt%、使用可能な比率 7~8%

但し、リン鉱石中の金属濃度依存

有害成分、植害試験に関して、

焼却灰使用比率 5%では問題ないことを実証

以上、ラボスケールでのリン酸製造試験結果から、使用する焼却灰の鉛含有量を 50mg/kg とし、リン鉱石の鉛含有量に関しても、比較的鉛の少ないリン鉱石の組み合わせで図-4. 5の鉛含有量管理基準を満足させること、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含有量 30wt%以上の焼却灰を選別使用すれば、事業化目標の使用比率 2.5%にて焼却灰を使用できることが判った。



#### 4. 3. 4. リン酸製造原料として焼却灰使用時の石膏晶癖制御

前項で、焼却灰によって、石膏の結晶形状に変動があることが判明した。焼却灰のシリカの増加が一要因と考えられる。焼却灰の安定的使用のため、対処的な処置になるが、第3章の蛍石添加の効果を応用してみた。

その結果について、既に結果を引用しているが、図-4. 4に示すように生成する石膏が細長い結晶になる処理場 R の焼却灰を使用するときに、蛍石添加を試みた。図-4. 4に示すように、蛍石添加により生成する石膏の結晶が菱形板状晶に改善できた。ろ過ケーキの付着水分も結果的に表-4. 6に示すように低下した。

リン酸液中の free-F も表-4. 7に示すように、蛍石の添加により、増加していることが判った。このことにより石膏の結晶形が変化したことが頷ける。

依然、石膏晶癖と焼却灰の成分との関係は定量的に把握できていないが、焼却灰の品質の変動で石膏の結晶形が細長くなる性質があれば、蛍石の添加により改善が可能で、焼却灰を安定的に使用できる見通しが立った。

#### 4. 3. 5. 商業運転設備での焼却灰使用によるリン酸製造の実証運転

ラボスケールのリン酸製造試験により、プラント性能、製品品質を維持しながら焼却灰を 2.5%使用可能と判ったので、次にリン酸製造プラントにて実証試験を行うことにした。試験期間は確保できる焼却灰に数量的に限界があったので、約 4 日間とし、リン酸製造の性能評価において最重要事項である製造される石膏の形状、品質が問題なく運転できることの確認を目的とした。

以下、リン酸製造プラントでの焼却灰使用の実証試験結果を要約する。

##### 石膏の結晶形状

図－4. 9. 1 に示すように、焼却灰 2.5%使用しても石膏の結晶形状はほとんど変化しなかった。

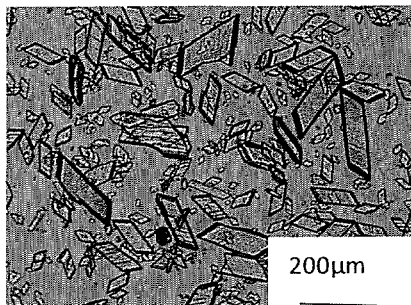
##### ろ過性能

石膏の結晶形状に変化なかったことから、リン酸製造プラントの濾過性能に変化なく、リン酸回収率は図－4. 9. 2 に示すように焼却灰使用による変化はなかった。

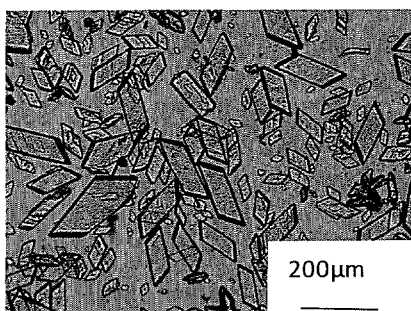
##### 石膏の品質（鉛溶出試験）

石膏の溶出試験においても溶出液の Pb 濃度は図－4. 9. 3 に示すように、規格を十分にクリアしている。

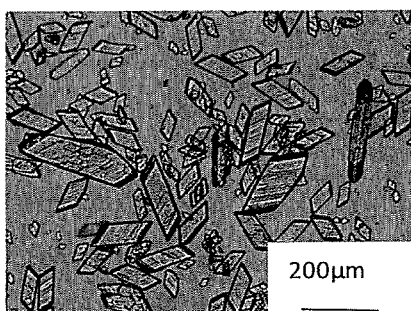
以上、リン酸製造プラントの実証試験において、焼却灰をリン鉱石の代替として使用比率 2.5%使用可能なことを確認できた。



通常操業  
焼却灰使用前 4月5日 9時

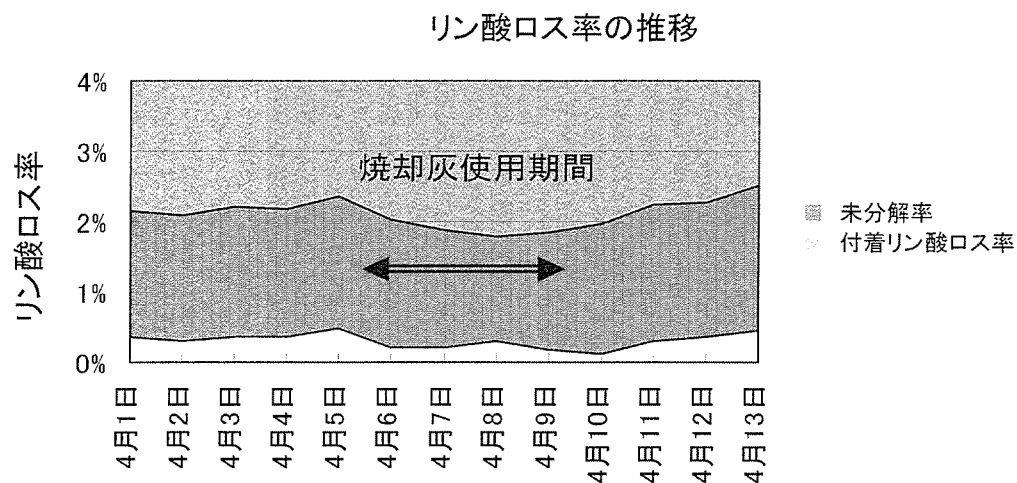


焼却灰使用試験中  
4月9日 10時



通常操業  
焼却灰使用後 4月11日 13時

図－４．９．１ リン酸製造プラントでの焼却灰使用時  
生成石膏の顕微鏡写真



リン酸回収率 = 100% - リン酸ロス率

リン酸ロス率 = 未分解率 + 付着リン酸ロス率

未分解率: リン鉱石及び焼却灰中のリン酸分が溶解せず固体側に残る割合

付着リン酸ロス率: リン酸液がフィルター工程で洗浄回収されず石膏に付着して残る割合

図 - 4 . 9 . 2 リン酸製造プラントでの焼却灰使用時  
リン酸ロス率の運転実績

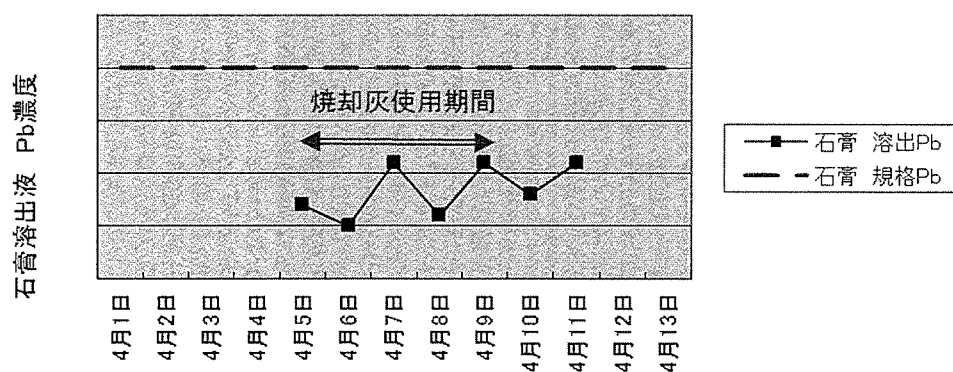


図 - 4 . 9 . 3 リン酸製造プラントでの焼却灰使用時  
副産石膏の鉛溶出濃度

#### 4. 3. 6. 焼却灰のリン酸製造原料としての再資源化事業

リン酸製造プラントでの実証ができたことで、焼却灰のリン酸製造原料としての再資源化事業を決定した。事業化に向けた諸課題を表 4. 11 に示す。

まず焼却灰の品質のガイドラインを設定し、これに従って処理場を選別し、適正な品質の焼却灰を収集することにした。

##### 焼却灰の品質のガイドライン

- ・  $P_2O_5$  : 30wt% 以上
- ・ Pb : 60mg/kg 以下
- ・ 金属含有量 : 25wt% 以下

ここで、 $P_2O_5$ 30wt%以上ならば結果的シリカ分も少なり、石膏の形状改善のため敢えて蛍石添加しなくても良い使用条件を意図している。Pb は実験結果では 50mg/Kg を基準としたが、本事業化を各自治体に広報した結果この基準に適合する焼却灰は希少であるとの反論を受け上記のガイドラインに修正したいきさつがある。現実、焼却灰の収集に際し、個別に下水処理場と交渉、焼却灰試料を取り寄せ、ラボスケールでの評価試験を行いつつ、使用可否の判定を行っているのが実情である。

設備においては、製品品質を維持していくため、リン鉱石に対して使用可能な比率を厳密に計量する必要があり、専用の貯蔵設備と計量設備を新設した。

なお、焼却灰の利用はリン酸製造の原料としての使用が目的であり廃棄物処分が目的ではないが、現状の下水処理場の焼却灰が産業廃棄物として取り扱われていて、商品として流通していないとの理由で、既存のリン酸製造プラントを産業廃棄物の中間処理施設とし、産業廃棄物処分業を取得した。

下水処理場との協働で、焼却灰を年間安定して使用できるか年間の品質変動調査を行い、又焼却灰の搬出設備の若干の手直しを行ってもらうことにした。すくなくとも下水処理場でも投資が必要ということ

である。

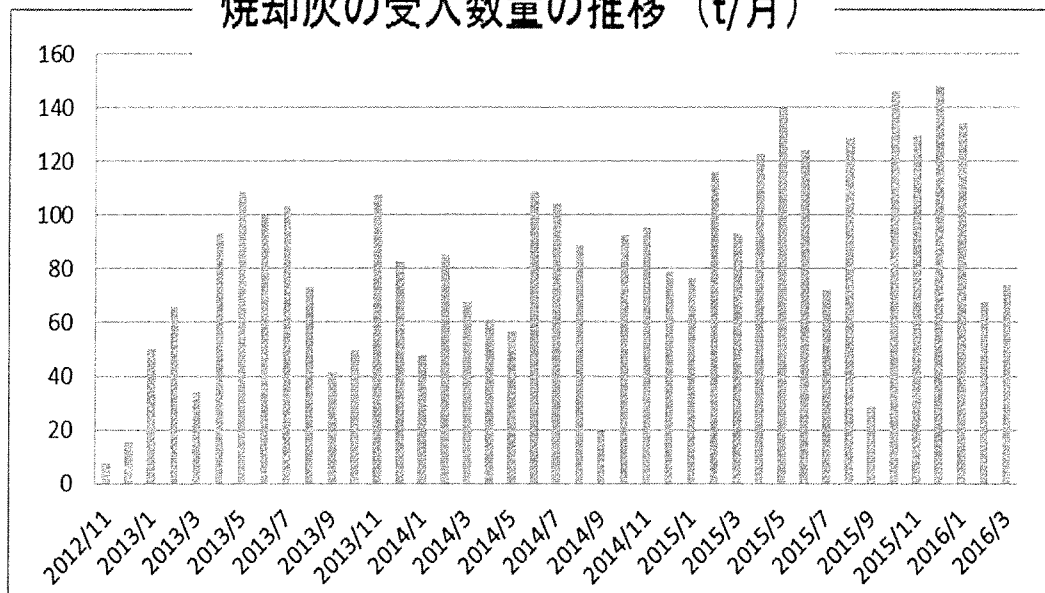
当初は関東近郊の近隣から焼却灰を持ち込むことにしていたが、平成 23 年の原発事故の影響で焼却灰に放射性セシウムが検出されるため使用できなくなり、放射性セシウム不検出の焼却灰を探し、平成 24 年 11 月から愛知県の焼却灰の試験的使用を開始し、平成 25 年から本格使用を始めた。

下水汚泥の焼却灰のリン酸原料としての使用実績を図－4. 10 に示す。現在の使用比率は 1.5%にも満たない。焼却灰の再資源化事業の目標である使用比率 2.5%、使用数量 3,000 t /年間の達成に向けて、さらなる焼却灰の収集、使用増量に向けて取り組みを継続している。現在、各下水処理場への焼却灰の再資源化の意義の説明、協働での取り組みに関して P R 活動を本研究と併行して行っている。

表－４．１１ 下水汚泥焼却灰のリン酸原料としての再資源化事業  
への課題と対応

留意事項(抜粋)	実施内容	
プラント実証試験	焼却灰使用実証試験(70t使用、4日間試験)実施	
焼却灰使用設備	貯蔵・計量設備の設置工事(中間処理施設)	
焼却灰の品質	ガイドライン設定	基準適合焼却灰の選別 下水処理場別に品質、適合性評価試験実施
焼却灰の品質管理	受入検査体制	受入車両毎、 $P_2O_5$ 、Pb使用前分析確認
下水処理場との協働	適合処理場の選択	関東圏(5箇所計画、放射性Csのため中断)
		愛知県(2箇所、本格使用中) 静岡県(1箇所、本年度使用開始)
	出荷体制整備	乾灰出荷設備の設置
		品質変動調査(一年間)
	放射性Cs対策	原発事故以降、関東圏焼却灰の計画中断
		静岡県、長野県、山梨県以西の焼却灰(放射性Cs不検出)使用検討
関係先へのアナウンス	省庁、行政	農林水産省、廃棄物関連行政に相談
	製品の顧客	肥料、石膏の顧客の事前了解
産業廃棄物処理体制	産業廃棄物処分業(中間処理施設の設置)取得	

焼却灰の受入数量の推移 (t/月)



注：毎年 9 月はリン酸製造設備の定期修理のため、長期間運転停止するため、使用量が減少している。

図－４．１０ 焼却灰のリン酸原料としての再資源化事業の使用量の実績



#### 4. 3. 7. 焼却灰使用増量のための技術課題

リン酸製造原料としてリン鉱石の代替使用において、焼却灰の含まれる不純物が使用の制約となる。技術課題と関連する主要成分（阻害要因）は次の3点に集約される。

- ・石膏の鉛の溶出の抑制：鉛
- ・石膏の結晶形状の維持：シリカ、アルミニウム
- ・肥料の有効成分（水溶性リン酸）の保証：鉄、アルミニウム

##### 石膏の鉛の溶出抑制

現状、鉛が焼却灰の使用比率の制限の最大要因となっている。鉛を半減できれば、焼却灰の使用比率を2.5%から5%に増量が可能なる。リン酸製造工程で、現在操業中の石膏を副産するプロセスでは鉛が石膏に同伴することは避けられず、鉛の溶出を抑制するには原料中の鉛含有量を減らすしかない。一つに鉛の少ないリン鉱石の確保、次に下水処理場での鉛の低減技術の実用化である。

下水処理場において下水の固形物由来の汚泥（通称、初沈汚泥）と生物処理工程の活性汚泥（通称、余剰活性汚泥）では表－4. 12に示す通り、初沈汚泥に鉛が多く、余剰汚泥には少ないことが知られている<sup>9)</sup>。すなわち、現状はこれを混合焼却して焼却灰になっているが、これを分別焼却する研究が行われている<sup>10)</sup>。今後、この研究成果の実用化と普及を待ちたい。

表－4. 12 水処理場の最初沈殿池汚泥と余剰活性汚泥の成分調査結果

	重金属 (mg/kg・DS)						平均値
	Hg	Cd	As	Zn	Cu	Cr	Pb
初沈汚泥	1.25	1.1	1.2	610	220	26	21
余剰活性汚泥	0.62	1.3	3.1	610	160	23	14
余剰/初沈	0.5	1.2	2.6	1.0	0.7	0.9	0.7

出典：土木研究所、平成3年度下水道関係調査研究報告書pp203からデータ引用<sup>9)</sup>

### 石膏の結晶形状の維持

第3章の成果で、焼却灰使用で針状化する石膏結晶もあるが蛍石の添加で、結晶形状を改善し、使用できるようになった。これにより、焼却灰の品質が変動しても、使用比率 5%で安定的に焼却灰を使用できる見込みである。但し、焼却灰の品質のバラツキと石膏晶癖の関係について、4. 3. 2. 項でシリカの影響と推察しているが、まだ定量的な因果関係は解明できていないので、今後の継続課題である。

### 肥料の有効成分（水溶性リン酸）の保証

ただし、使用比率 5%の焼却灰の使用に対して、リン酸液への金属濃度の増加による肥料品質の問題が顕在化してくる。本検討結果では金属含有量 25wt%以下であれば、焼却灰使用比率 7~8%まで使用可能との結果を得ているが、金属含有量の変動に対しての懸念が残る。

下水処理場には金属の少ない焼却灰の生成が求められ、リン酸製造サイドでは得られたリン酸液から金属を除去する技術の開発が必要になる。

下水処理場においての課題は、現状焼却灰は廃棄するもので、目的生産物でない。放流水の脱リンのため無機凝集剤でリン酸塩を沈殿除去しているところでは、筆者らが設定している事業化のガイドラインの品質を満足できないところがある。無機凝集剤を使用しない脱リン方式を導入できれば、焼却灰の鉄、アルミニウムの低減にもつながり、焼却灰のリン酸製造原料としての利用拡大につながる。下水処理場に対して、有効利用のための目的生産の意識付けについて、啓発活動を継続していく。

その他、前述の余剰汚泥焼却方式が実用化できれば、結果的に下水の土砂由来のシリカ、アルミニウムの低減にもなる。

一方、これら下水処理場の改善活動を待つとともに、リン酸製造サイドでは、リン鉱石の低品位化と共通の技術課題であるリン酸液からの金属除去の開発が求められる。

#### 4. 4. 結言

下水処理場の下水汚泥焼却灰を収集し、その成分評価とラボスケール及び商業運転設備でのリン酸製造試験を行い、焼却灰使用のための課題、使用可能な焼却灰の品質基準と使用可能な比率をを明確にして、焼却灰の再資源化の実証を行った。この過程において、次のことが判明した。

(1) リン酸製造のリン鉱石代替原料として焼却灰使用において、製品品質の維持が問題で、使用比率が制限される。その品質課題は「石膏の鉛の溶出」、「石膏の結晶形状」、及び「肥料の有効成分」で、これらの制約によりそれぞれの使用可能な比率は次のようになる。

- ・ 石膏の鉛の溶出

焼却灰の鉛含有量依存、使用可能な比率 1~3%

- ・ 石膏の結晶形状

焼却灰の性状依存、蛍石使用前提、使用可能な比率 5%

- ・ 肥料の有効成分規格

焼却灰の金属含有量依存、使用可能な比率 7~8%

(2) 焼却灰の再資源化事業において、上記の通り石膏の鉛の溶出の製品基準を維持することが焼却灰使用の制約条件になる。焼却灰の鉛含有量について次のようにガイドラインを設け、現在使用しているリン鉱石との混合で焼却灰とリン鉱石を混合したときの鉛含有量の管理基準を維持すれば、焼却灰を本検討の目標である使用比率 2.5%使用可能なことが判った。リン酸製造プラントにて実際に焼却灰をこの比率で使用し、リン酸製造プラントの運転性能、製品品質を維持しながら使用できることを実証した。

そして、焼却灰使用の再資源化事業化について、焼却灰の収集の品質のガイドラインを次のように設定、品質基準に適合する焼却灰を収集し、実用化を行った。

焼却灰の品質のガイドライン

- ・  $P_2O_5$  : 30wt%以上
- ・ Pb : 60mg/kg 以下
- ・ 金属含有量 : 25wt%以下

焼却灰の再資源化事業計画

- ・ 焼却灰の使用数量 3,000 t /年間
- ・ 焼却灰の使用比率 リン鉱石に対して 2.5% 混合使用

(3) 焼却灰の使用比率増量のための技術課題を整理して、下水処理場の役割、リン酸製造技術の開発研究の課題を明確にした。

下水処理場の役割:「無機系凝集剤使用の代替脱リン法の導入検討」、  
「焼却灰中の鉛、シリカ、アルミニウム低減のための焼却方法の開発」  
等

リン酸製造メーカーの役割:「リン酸液からの金属除去技術の開発」

リン酸液中の金属除去技術は、焼却灰の使用拡大及び低品位リン鉱石の使用技術にもつながる、共通の技術課題であり、第5章で検討する。

4. 5. 参考文献

- 1) 用山徳美：下水汚泥焼却灰からの肥料用リン酸製造，農業および園芸，第 89 巻，第 4 号，pp441-450(2014)
- 2) 用山徳美：下水汚泥焼却灰の磷酸製造原料としての再資源化事業，肥料時報，通巻第 450 号，pp4-11(2013)
- 3) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC);肥料分析法（農林水産省農業環境技術研究所法、1992 年版）
- 4) 環境省：産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法，昭和 48 年 2 月 17 日公布，環境庁告示 13 号
- 5) 農林水産省：肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件，施行平成 24 年 9 月 7 日，農林水産省告示第 1985 号
- 6) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):植物に対する害に関する栽培試験の方法，昭和 59 年 4 月 18 日付け，59 農蚕第 1943 号農林水産省農蚕園芸局長通知
- 7) 農林水産省：汚泥肥料中の重金属管理手引書改訂第 1 版，平成 27 年 3 月発行
- 8) 秋山堯：高度化成肥料の構成塩類の生成反応に関する研究，日本化成肥料協会，東京，pp8-21(1980)
- 9) 佐藤和明，岡沢邦明，落修一：発生汚泥の分別処理による有効利用の促進に関する調査，土木研究所編平成 3 年度下水道関係調査研究報告書集，pp195-206(1991)
- 10) 日本経済新聞：下水の肥料成分 効率回収 都が事業化へ，日本経済新聞 東京版，2015 年 12 月 16 日

## 第5章 焼却灰の肥料用リン酸原料としての循環利用拡大のための技術開発

### 5. 1. 諸言

下水汚泥の焼却灰は鉄、アルミニウム、マグネシウムの金属を多く含み、焼却灰のリン酸製造の原料として使用するとき使用比率を制限する要因の一つとなっている。肥料用のリン酸液として使用する場合、これら金属は肥料中で水に溶けにくいリン酸塩を形成するため、肥料の有効成分を減じる。リン鉱石の低品位化においても金属が問題となる。もし焼却灰の使用を増やしていこうとすると、金属の少ない高品位のリン鉱石を調達しなければならない。焼却灰の再資源化事業はリン鉱石の低品位化に対して諸刃の剣になりかねない。

焼却灰からリン酸を製造する際に、金属は溶解してくるので、肥料用のリン酸原料としての焼却灰の使用拡大を行っていくためには、これら金属の除去が不可欠である。焼却灰の酸分解、金属除去について第1章にて、イオン交換樹脂<sup>1)</sup>、溶媒抽出<sup>2)</sup>、電気透析法<sup>3)</sup>等を紹介したが、いずれもまだ実用化されていない。その理由の一つに、精製リン酸を回収した後の捕捉した金属を回収する必要がある、この回収工程で硫酸を使用するケースが多く、例えばアルミニウム含有の希硫酸が副産され、この副産物の有効な市場がないことがあげられる。本章では金属の有効利用を考えたとき、アルミニウムの誘導体であるフッ化物の製品として回収できないか考えた。フッ素はリン酸製造時に多量に取り扱っている元素だが、環境負荷物質でもありその除害を行っている。双方の忌避元素を組み合わせることで資源の有効活用を目指したい。そして、このリン酸液からの金属除去技術はとりもなおさず金属増加による低品位リン鉱石への対応技術としても応用できる。

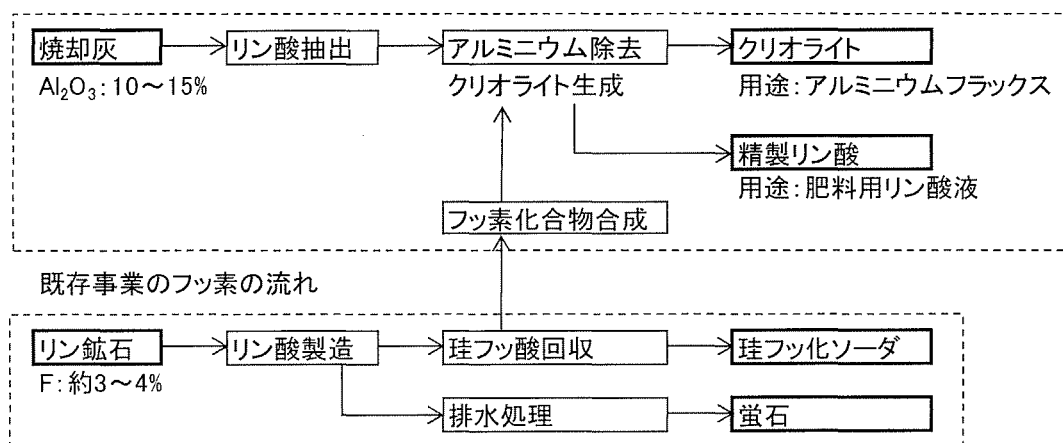
焼却灰からのリン酸製造に関して、リン酸製造でリン鉱石の一部代替としての使用方法では、第4章で述べたように、焼却灰に含まれる鉛、シリカ、アルミニウムの影響で焼却灰の使用可能な量は制限される。本章では焼却灰からの直接リン酸抽出、製造を検討する。焼却灰は硫酸のような酸で分解すればリン酸が抽出されることは自明である。

この時焼却灰中の不純物、鉛やシリカは酸に溶けないので除去され、又カルシウムは硫酸との反応で石膏として析出し容易に分離できる。肥料用のリン酸液として問題となるのは酸分解でリン酸と一緒に溶出してくる金属である。肥料用途の場合、工業用リン酸の品質まで精製する必要はないが、金属が肥料製造時に水に溶けにくいリン酸塩を形成するため、リン酸液の金属濃度を低減しなければならない。

酸による分解で得られた金属を含む粗製リン酸液からの金属除去に関しては、合成氷晶石の硫酸媒質中での製造法<sup>4)</sup>に着目し、リン酸液中でもこの反応を応用できないかと発想し、アルミニウムフッ化物として、世界的にアルミニウム産業向けの需要拡大が見込めるアルミニウムフラックスとしてのクリオライト（氷晶石、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ）<sup>5)</sup>の回収をターゲットに、アルミニウムの除去、低減方法を検討する。

図－５．１にクリオライト回収による焼却灰からのリン酸製造法の目指すフローを示す。クリオライト生成に必要なフッ素化合物はリン酸製造設備からの発生する珪フッ酸を活用することを目指す。

図－５．１ クリオライト回収法による焼却灰からのリン酸製造の想定フロー



## 5. 2. 実験方法

### 5. 2. 1. 下水汚泥の焼却灰のリン酸分解実験

硫酸添加により焼却灰中のカルシウムを石膏として除去、酸に溶けない鉛、シリカ等の残渣を除去し、リン酸に溶解する不純物のみを含んだ粗製リン酸を得ることを目的とした。

1.5ℓ テフロンビーカーに純水 300 g 又はりん酸（試薬特級、和光純薬工業、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 85%）を純水で希釈し所定の濃度（ $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度; 10wt%、20wt%、30wt%）に調製したリン酸液 300 g に投入し、50℃に昇温後、テフロン羽根でかく拌（250rpm）しながら、焼却灰（第3章、処理場 B）150g を添加し、30 分間かく拌放置後、工業用 75%硫酸を希釈して調製した希硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 37.5%）66.5 g を 60 分かけて滴下し、滴下後 30 分間かく拌放置した。生成した懸濁液をポリフロンフィルター（PF050, 110mmφ）を備えた磁性ヌッチェを用いて吸引ろ過を行い、ろ液を採取、ろ過後、水 250g にて洗浄/ろ過し、ろ過残渣を 45℃で 2 日間乾燥して、ケーキを採取した。採取したろ液について、 $\text{P}_2\text{O}_5$ （バナドモリブデン酸アンモニウム法）、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ （塩化バリウム法、比濁法）、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ （ICP 法）を分析、ケーキについて X 線回折装置（リガク製、MiniFlex, ターゲット: Cu）で観察し、Total  $\text{P}_2\text{O}_5$ （王水分解、バナドモリブデン酸アンモニウム法、全リン酸）、Water soluble  $\text{P}_2\text{O}_5$ （水と混合、振とう抽出液、バナドモリブデン酸アンモニウム法、水溶性リン酸）を分析した。

### 5. 2. 2. 試薬系でのリン酸液中のアルミニウムからのクリオライト生成実験

りん酸（和光純薬製試薬特級、純度: 85%）とフッ酸（和光純薬製試薬特級、純度: 46%）、フッ化ナトリウム（和光純薬製試薬特級、純度: 99%）を溶解した HF、NaF 溶解リン酸液（ $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度; 30wt%、HF 濃度: 1.8wt%、NaF 濃度: 3.7wt%）とりん酸に水酸化アルミニウム（和光純薬製試薬特級、純度: 95%）を溶解した Al 含リン酸液（ $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度: 30wt%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度: 3wt%）を調製し、実験 No.5 では図 - 5 .



2のように1.5ℓテフロンビーカーにAl含リン酸液200gを投入し予め60℃に加温し、攪拌しながらHF、NaF溶解リン酸液400gを20分間で滴下し、生成した懸濁液をポリフロンフィルター(PF050,110mmφ)を備えた磁性スッチェを用いて吸引ろ過を行い、ろ液を採取、ろ過後、水100gにて洗浄/ろ過し、ろ過残渣を40℃で2日間乾燥して、ケーキを採取した。実験No.6では図-5.2に示すように逆にHF、NaF溶解リン酸液400gにAl含リン酸液200gを滴下した。

採取したろ液について、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ICP法)を分析、ケーキについてX線回折装置で観察し、 $\text{P}_2\text{O}_5$  (王水分解、バナドモリブデン酸アンモニウム法、全リン酸)を分析した。

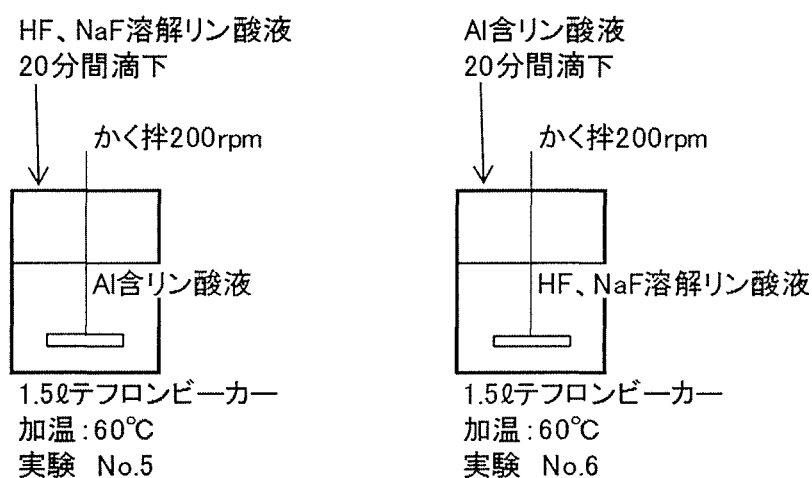


図-5.2 リン酸液中アルミニウムからのクリオライト生成  
実験方法

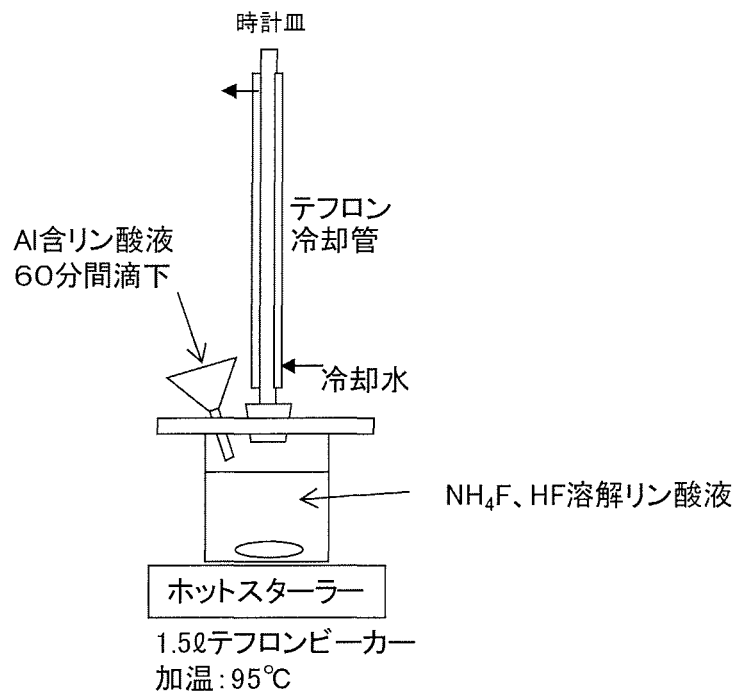
### 5. 2. 3. 試薬系でのリン酸液中のアルミニウムから $\text{NH}_4\text{AlF}_4$ 経由 クリオライト生成実験

5. 2. 2. 項の実験で、後述のようにクリオライトを容易に生成し、リン酸液中のアルミニウムの除去が可能になったが、クリオライト中の  $\text{P}_2\text{O}_5$  が多く、 $\text{P}_2\text{O}_5$  を低減する精製法を検討した。

水溶液中で  $\text{Al}^{3+}$  と  $\text{NH}_4^+$  と  $\text{F}^-$  の反応でアンモニウムクリオライト ( $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ) が析出することを応用し<sup>6)</sup>、アンモニウムクリオライト経由のクリオライト再結晶を着想した。しかしながら、5. 3. 3. 項の実験結果のとおりリン酸液中ではアンモニウムクリオライトは生成せず、 $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  を生成したので、次のようにリン酸液中のアルミニウムからの  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  生成実験と  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  からのクリオライト生成実験を行った。

#### リン酸液中のアルミニウムからの $\text{NH}_4\text{AlF}_4$ 生成実験

図-5. 3の反応設備を設置し、りん酸（和光純薬製試薬特級、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ：85%）とフッ酸（和光純薬製試薬特級、 $\text{HF}$ ：46%）、フッ化アンモニウム（和光純薬試薬特級、純度：97%）を溶解した  $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{HF}$  溶解リン酸液（ $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度：30wt%、 $\text{NH}_4\text{F}/\text{Al}$  モル比：3~6、 $\text{HF}/\text{Al}$  モル比：0~3 に調製）500g を 1.5ℓ テフロンビーカーにあらかじめ投入し 95℃ に加温し、5. 2. 2. 項と同様に調製した Al 含リン酸液（ $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度：30wt%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度：3wt%）500g を 60 分間で滴下し、温度 95℃ を保ちながら、1 時間~7 時間攪拌放置し、前項同様に生成懸濁液をろ過、洗浄、乾燥し、ろ液とケーキ（ $\text{NH}_4\text{AlF}_4$ ）を採取し、ろ液について、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を分析、ケーキについて X 線回折装置で観察し、 $\text{P}_2\text{O}_5$ （全リン酸）を分析した。



図－５．３ リン酸液中アルミニウムから NH<sub>4</sub>AlF<sub>4</sub> 生成実験

#### NH<sub>4</sub>AlF<sub>4</sub> からのクリオライト生成実験

得られた NH<sub>4</sub>AlF<sub>4</sub> ケーキ 3g を 60℃ に加温した純水又は 5% 希硫酸水溶液 97g を入れた 300ml テフロンビーカーに投入し、テフロン製時計皿で蓋をして、ホットスターラー上で 60℃、2 時間攪拌後、フッ化ナトリウム（試薬特級）3.1g を添加し、さらに 1 時間攪拌放置し、前項同様に生成懸濁液をろ過、洗浄、乾燥し、ろ液とケーキ（クリオライト）を採取し、X 線回折装置で観察し、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (全リン酸) を分析した。

#### ５．２．４．下水汚泥焼却灰から抽出の粗製リン酸液からのアルミニウム除去及びクリオライト回収実験

５．２．３．項の NH<sub>4</sub>AlF<sub>4</sub> 経由二段階クリオライト生成法により、後述の ５．３．３．項の実験結果に示すようにリン酸液からのアルミニウムの除去及びクリオライト回収が可能なが判ったので、焼却

灰から抽出した粗製リン酸液からのアルミニウム除去、精製リン酸液製造を図－5．4のフローにて、試薬系の実験で得られた反応条件を用いて、実験を行った。

ここで焼却灰の分解に使用するプラントリン酸液はリン酸製造プラントで製造されたものを使用し、その他添加薬剤のフッ化アンモニウム、フッ酸、フッ化ナトリウムは前述の試薬を使用した。実験装置も同じ容器を使用し、同様の操作で反応を行った。但し、ろ過、洗浄ろ液に関しては、循環使用して反応に供した。

生成物のリン酸液について、 $P_2O_5$ （バナドモリブデン酸アンモニウム法）、 $SO_3$ （塩化バリウム法、比濁法）、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ （ICP法）、F（蒸留法、イオンクロマト法）、 $NH_3$ （ケルダール法）を分析、固形物について王水分解後、 $P_2O_5$ （バナドモリブデン酸アンモニウム法）、 $SO_3$ （塩化バリウム法、比濁法）、 $Al_2O_3$ （ICP法）を分析、 $SiO_2$ （アルカリ熔融法、ICP法）、F（蒸留法、イオンクロマト法）を分析した。

#### 各工程の反応条件

##### ① リン酸分解

プラントリン酸液：リン酸製造プラント製造の肥料用リン酸液  
使用

焼却灰／プラントリン酸液重量比：1部／3部

粗製リン酸液  $P_2O_5$  濃度：30wt%

反応温度：60℃、反応時間：60分

##### ② $NH_4AlF_4$ 合成、アルミニウム除去

添加薬剤：試薬特級フッ化アンモニウム、試薬特級 46%フッ酸

$NH_4F/Al$  モル比：3、 $HF/Al$  モル比：3

反応温度：95℃、反応時間：8時間

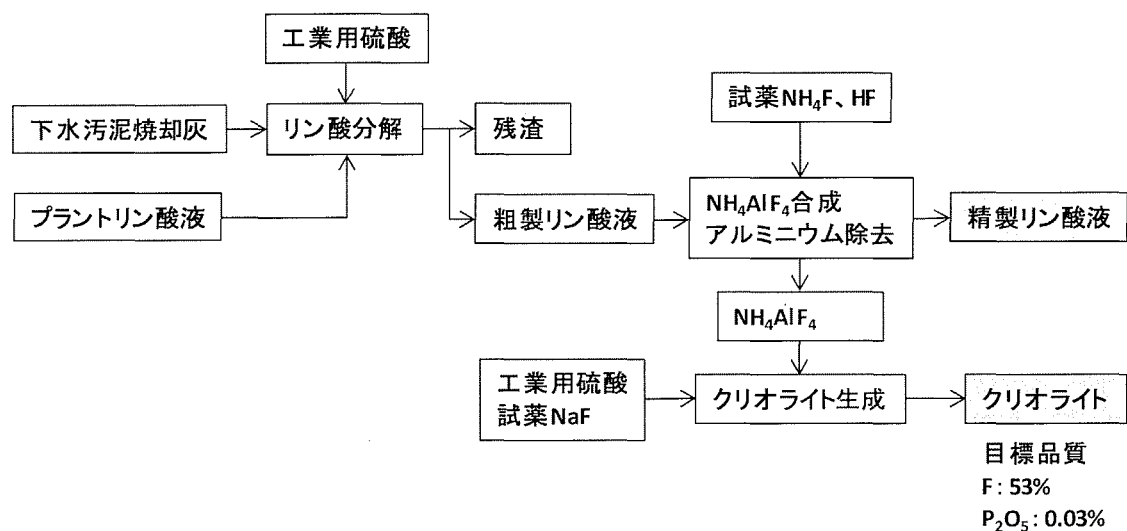
##### ③ クリオライト生成

硫酸水溶液中、固形濃度：30wt%

添加薬剤：試薬特級フッ化ナトリウム

$NaF/Al$  モル比：3

反応温度：60℃、反応時間：3時間



図－５．４ 焼却灰からの精製リン酸液製造実験フロー

### ５．３．結果及び考察

#### ５．３．１．下水污泥の焼却灰のリン酸分解によるリン酸抽出

表－５．１に示すとおり、硫酸のみでは焼却灰の分解が悪くリン酸回収率は 54%と低い。焼却灰をあらかじめリン酸で分解させるとリン酸濃度が高くなるほど分解が促進され、 $P_2O_5$  濃度 30%のリン酸液を使用すればリン酸回収率を 94%まで改善できた。

焼却灰のリン酸回収率が高くなった理由は、リン酸で分解することにより焼却灰中のリン酸カルシウム塩がリン酸に溶解し、またリン酸濃度が高いほどその溶解度が上がるためと考察する。

ケーキは X 線回折により、主成分が二水石膏とシリカの混合物であることを確認している。石膏ボード等の用途には不適だが、セメント原料としての利用を期待する。

表－５．１ 焼却灰のリン酸分解実験結果

実験 No.		No.1	No.2	No.3	No.4
溶媒P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 濃度 (wt%)		0%	10%	20%	30%
ろ液 分析値 (wt%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.1%	14.0%	22.8%	31.1%
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.6%	2.9%	2.3%	2.3%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1%	2.6%	2.9%	2.9%
ケーキ	TP-WP	18.2%	10.2%	5.6%	3.0%
リン酸回収率		54%	78%	89%	94%

TP: Total P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、全リン酸濃度 (wt%)

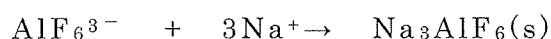
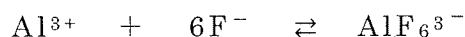
WP: Water soluble P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 水溶性リン酸、付着リン酸を示す。(wt%)

TP-WP: 全リン酸から付着リン酸を除いたもので、ケーキ内のリン酸分を示す。

反応温度: 50℃、攪拌: 250rpm、リン酸分解時間: 30分、硫酸滴下時間: 60分

### ５．３．２．試薬系でのクリオライト回収によるリン酸液中のアルミニウム除去

アルミニウムを溶解させたリン酸液とフッ化ナトリウム及びフッ酸との反応で、表－５．２、図－５．５に示すように、Al<sup>3+</sup>溶解のリン酸液に NaF を滴下反応させた場合、実験 No.5 のようにチオライト (Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>) が生成した。これは滴下初期に Al<sup>3+</sup>過剰 (F<sup>-</sup>不足) となりチオライトを生成しやすくなったためと考察する。実験 No.6 のように F<sup>-</sup>過剰のところに Al<sup>3+</sup>を添加すると、チオライトの生成は認められず、クリオライトのみが安定的に生成した。あらかじめ F<sup>-</sup>と Al<sup>3+</sup>の錯体 AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>を生成させ、Na<sup>+</sup>イオンを作用させればよい。このときの反応式を次のように推察する。



このときリン酸液中の Al<sup>3+</sup>に対してクリオライトがほぼ理論量的に析出している。フッ化ナトリウム添加によるクリオライト生成でリン酸液中のアルミニウムの除去が容易であることが判ったが、クリオラ

イト中にリン酸が残留し、クリオライトの利用を考えると  $P_2O_5$  含有量の低減が課題となった。

そこで、アンモニウムクリオライト ( $(NH_4)_3AlF_6$ ) 合成後、これを再結晶して精製する二段階のクリオライト生成を試みることにした。

表－５．２リン酸液中アルミニウムからのクリオライト生成  
実験結果

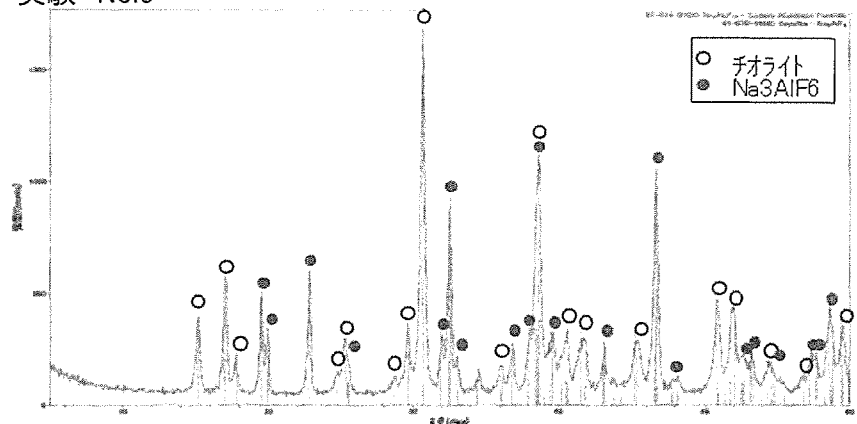
分析値単位：wt%

実験 No.		No.5	No.6
反応 モル比	NaF/Al	3	3
	HF/Al	3	3
ろ液 分析値	$Al_2O_3$	0.01%	0.15%
	Al除去率	99%	85%
ケーキ	$P_2O_5$	---	1.7%
X線回折確認ピーク		クリオライト チオライト	クリオライト

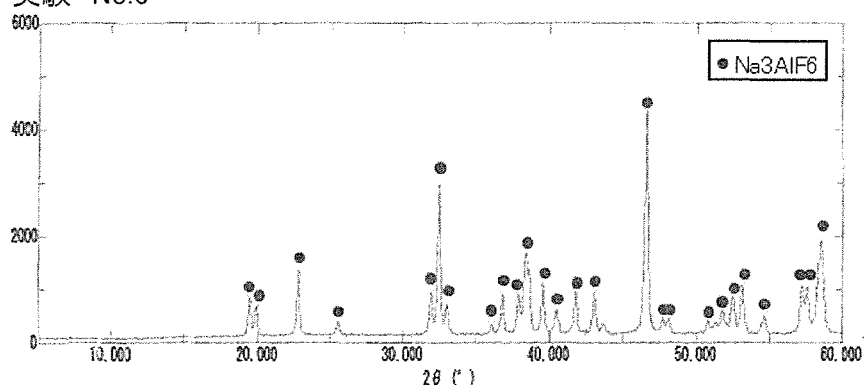
クリオライト： $Na_3AlF_6$

チオライト： $Na_5Al_3F_{14}$

実験 No.5



実験 No.6



図－5．5 リン酸液中アルミニウムからのクリオライト生成  
実験の X 線回折パターン

### 5．3．3．試薬系でのリン酸液中のアルミニウムから $\text{NH}_4\text{AlF}_4$ 経由 クリオライト生成実験

リン酸液中のアルミニウムからの  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  生成実験

アンモニウムクリオライト生成の実験結果を表－5．3に示す。

実験 No.8 において、 $\text{Al}^{3+}$  に対して  $\text{NH}_4\text{F}$  を F/Al モル比 6 で反応させたが、アンモニウムクリオライトは生成せず、 $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  を生成した。実験 No.7 で、F/Al モル比を 5 に下げると  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  の生成量が減った。 $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  の理論 F/Al モル比 4 に比べ、F 過剰の F/Al モル比 6 で反応



させることで  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  が生成し、リン酸液中のアルミニウム除去が可能になる。次に  $\text{NH}_4^+$  の影響について、実験 No.9 のように  $\text{F}^-$  源の一部を  $\text{NH}_4\text{F}$  から  $\text{HF}$  に置き換えると反応が抑制される。過剰の  $\text{NH}_4^+$  が必要なようだ。実験 No.9 ではリン酸液中の  $\text{Al}^{3+}$  濃度に対して  $\text{NH}_4\text{F}$  と  $\text{HF}$  をそれぞれ  $\text{F}/\text{Al}$  モル比 3 でアンモニウムクリオライト ( $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ) 相当を反応させているにもかかわらず、繰り返しになるがアンモニウムクリオライトの析出はなく  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  が析出した。ここで実験 No.10 のように反応時間を 2 時間から 8 時間に延長すれば、リン酸液中の  $\text{Al}^{3+}$  とほぼ理論量的に  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  が析出し、リン酸液中の  $\text{Al}^{3+}$  を除去率 96% で除去できた。

アンモニウムクリオライトは  $\text{Na}$  クリオライト ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) に較べ水中では溶けやすい。反応初期には一旦リン酸液中で錯体  $\text{AlF}_6^{3-}$  を形成するが、 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  がリン酸液中でも溶けやすいので、溶解度の低い  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  が徐々に析出してくるのではないか。しかしながら、中間生成物と推察するアンモニウムクリオライトの生成は確認できておらず、なぜ水溶液中とは異なり、リン酸液中ではアンモニウムクリオライトを生成せず、 $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  を生成するのか、そのメカニズムは解明できていない。

いずれにせよ、 $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  の生成に対して過剰な  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{F}^-$  が必要、かつ反応時間が必要である。

ここに、 $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  の析出でリン酸液のアルミニウム除去が可能と判ったので、次に  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  ケーキからのクリオライト生成を検討した。

#### $\text{NH}_4\text{AlF}_4$ からのクリオライト生成実験

表 - 5. 4 に  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  ケーキからのクリオライト生成の実験結果を示す。水中では未反応の  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  が残留するが、希硫酸水溶液中では完全にクリオライトに転移し、クリオライト中の  $\text{P}_2\text{O}_5$  含有量は定量下限値未満でリン酸がほとんど残留していない。

希硫酸で処理すれば  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  からこのように後述の表 - 5. 6 に示す市販の合成氷晶石の  $\text{P}_2\text{O}_5$  含有量よりも少ないクリオライトを生成できることが判った。

水中に比べ、硫酸水溶液中では  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  の溶解度が高くなり、 $\text{Na}$  イオンとの反応で溶解度の低いクリオライトとして析出するためと推察する。

このように、 $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  経由の二段階のクリオライト生成法にて、リン酸液中でも高品質 ( $\text{P}_2\text{O}_5$  含有量の少ない) のクリオライトの合成が可能になった。

表－５．３ リン酸液中アルミニウムから  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  生成実験結果

実験 No.		No.7	No.8	No.9	No.10
反応 モル比	$\text{NH}_4\text{F}/\text{Al}$	5	6	3	3
	$\text{HF}/\text{Al}$	0	0	3	3
反応時間		2Hrs	2Hrs	2Hrs	8Hrs
ろ液	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (wt%)	0.96%	0.27%	1.12%	0.23%
ケーキ	$\text{P}_2\text{O}_5$ (wt%)	5.3%	4.4%	3.3%	3.1%
Al除去率		46%	89%	42%	96%
X線回折確認ピーク		$\text{NH}_4\text{AlF}_4$	$\text{NH}_4\text{AlF}_4$	$\text{NH}_4\text{AlF}_4$	$\text{NH}_4\text{AlF}_4$

表－５．４  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  からのクリオライト生成実験結果

実験 No.		No.11	No.12
溶媒		水	5% $\text{H}_2\text{SO}_4$
添加ナトリウム塩		$\text{NaF}$	$\text{NaF}$
$\text{NaF}/\text{Al}$ モル比		3	3
ケーキ	$\text{P}_2\text{O}_5$ (wt%)	3.4%	0.001%未満
X線回折確認ピーク		クリオライト $\text{NH}_4\text{AlF}_4$	クリオライト

#### 5. 3. 4. 焼却灰からのリン酸製造法の提案

以上の試薬系での実験結果を要約すると、

- ・ 焼却灰をリン酸液で分解、リン酸分を抽出可能である。
- ・ リン酸分解の残渣は石膏とシリカの混合物でセメント原料への利用が期待できる。
- ・ アルミニウムはリン酸液に溶解するが、フッ化アンモニウムとフッ酸を添加すれば  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  として析出し、アルミニウムを除去できる。
- ・  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  を硫酸媒質中でフッ化ナトリウム添加すれば  $\text{P}_2\text{O}_5$  含有量の少ないクリオライトが得られ、販売を期待できる。

この結果をもとに、焼却灰からのアルミニウムフリーのリン酸製造フローを図-5. 6の通り提案する。

実際にリン酸製造プラントで使用する焼却灰（処理場 K）を用いて、この製造法の模擬実験を行い、表-5. 5のような副産物、精製リン酸液を製造することができた。

精製リン酸液は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度 0.1wt%まで低減できた。このことは焼却灰に含有するアルミニウムだけでなく、分解に使用したリン鉱石から製造したプラントリン酸液に含まれるアルミニウムも除去可能なことを示唆する。但しリン酸濃度が 21wt%であるため肥料用途には濃縮が必要である。又  $\text{NH}_3$  を含有するので肥料製造において反応性に影響が表れる場合もある。

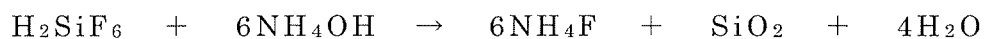
生成したクリオライトの品質と市販の合成氷晶石の品質を表-5. 6に比較する。F濃度が若干市販品よりも低いほか、 $\text{P}_2\text{O}_5$  含有量が市販品よりも多く、アルミニウムフラックスとして使用できるか実需者による評価が待たれる。試薬系の模擬実験では市販品よりも  $\text{P}_2\text{O}_5$  含有量が低かったので、焼却灰由来の不純物の影響も考えられる。 $\text{P}_2\text{O}_5$  の低減が今後の検討課題である。実用化に向けて、クリオライトの実需者による評価を受け、評価結果に応じた品質改善を検討しなければならない。

その他、残渣についてもセメント原料として活用できると期待する

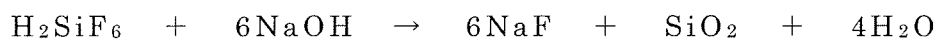
が、同様にセメント製造メーカーの評価が必要である。

品質以外の、実用化においての課題は、薬剤としてフッ化アンモニウム、フッ酸、フッ化ナトリウムが必要でその経済的な供給方法について検討の余地がある。リン酸製造プラントでは珪フッ化水素酸を副産するので、これを原料としてこれら誘導体を効率的に製造、供給することが可能になれば、表－５．７のように事業化の利益が期待できる。反応上は次のように珪フッ化水素酸からのフッ化アンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ酸を合成する方法は既に知られている。但し、これら製造設備の経済的な設備設計、又焼却灰からのリン酸製造設備においてもまだ反応方式の最適化と経済的な設備設計について、実用化に向けて検討すべき課題を残す。

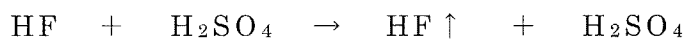
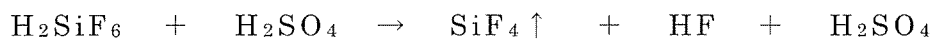
#### フッ化アンモンの合成法



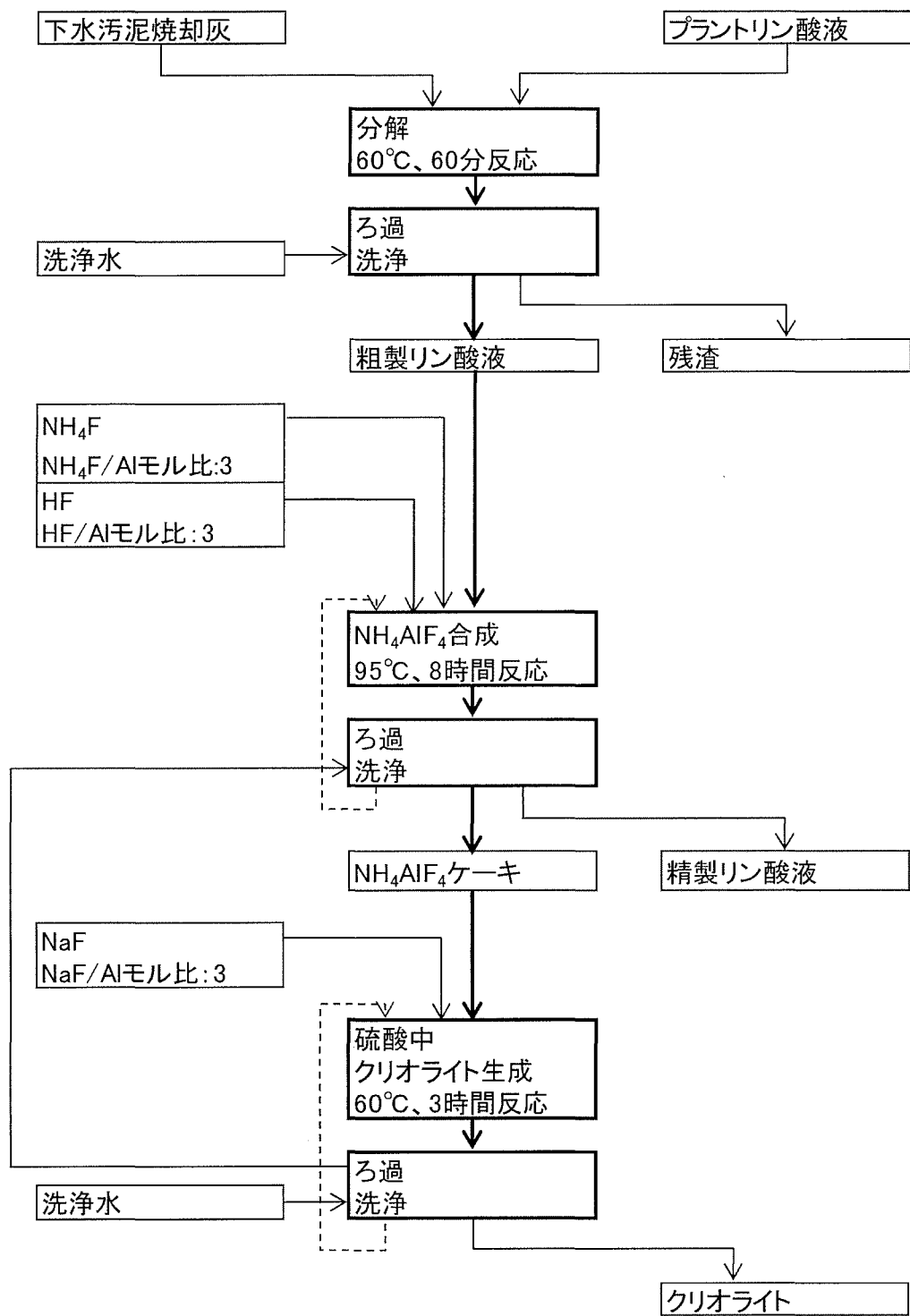
#### フッ化ナトリウムの合成法



#### フッ酸の合成法



加熱



図－５．６ 焼却灰からの精製リン酸製造フローと反応条件

表－５．５ 焼却灰からの精製リン酸製造実験の使用原料と生成物の分析値

原料系		単位：wt%	
	下水汚泥焼却灰	プラントリン酸液	粗製リン酸液
重量※ <sup>1</sup>	1,000	3,000	5,729
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32.2	46.6	30.0
SO <sub>3</sub>	0.7	4.1	0.9
SiO <sub>2</sub>	29.8	0.3	0.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.0	1.0	3.8
F	<0.1	1.4	0.7
NH <sub>3</sub>	---	---	---

生成物		単位：wt%		
	残渣	NH <sub>4</sub> AlF <sub>4</sub> ケーキ	精製リン酸液	クリオライト
重量※ <sup>1</sup>	456	487	8,095	877
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.4	3.0	21.1	0.5
SO <sub>3</sub>	17.5	0.2	4.3	5.0
SiO <sub>2</sub>	62.4	1.4	0.3	3.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	42.1	0.1	19.7
F	<0.1	62.8	2.5	52.3
NH <sub>3</sub>	---	---	1.7	---

※1: 焼却灰1000kg基準の各工程の重量を示す。 単位：kg

※2: 各工程とも回分式にて反応、ろ過実施

表－５．６ 試作クリオライトと市販合成氷晶石の成分比較

単位：wt%		
	試作クリオライト	合成氷晶石 中国品
F	52.3	53
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5	0.03

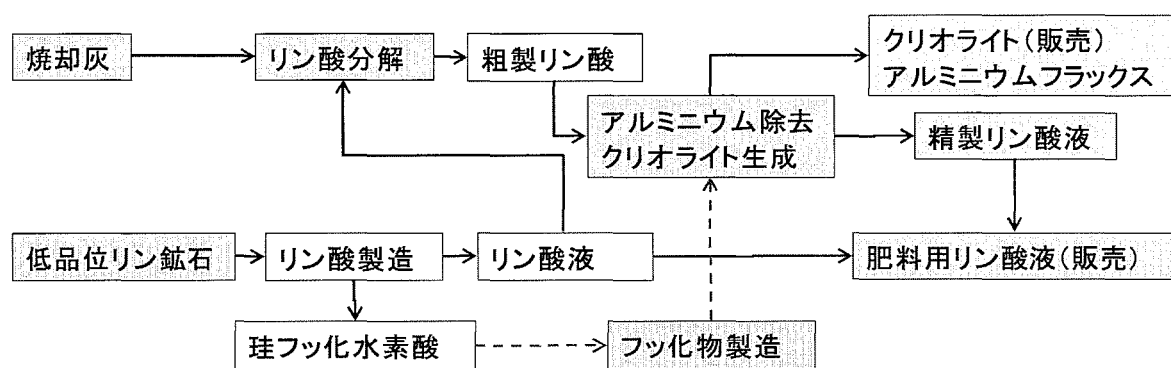
表－５． ７ 焼却灰からの精製リン酸製造（クリオライト回収法）の  
利益試算 リン酸製造設備からフッ素化合物供給した場合

前提 焼却灰 1万t/年間使用  
リン酸生産量 3,000t- $P_2O_5$ /年間  
クリオライト生産量 3,300t/年間

金額 損益符号	
原料価格差	200 百万円/年
副原材料 <sup>※1</sup>	-200 百万円/年
残渣処分費	-60 百万円/年
用役	-70 百万円/年
クリオライト売上 <sup>※2</sup>	442 百万円/年
利益	312 百万円/年

※1: アンモニア、苛性ソーダ購入費

※2: 2015年貿易統計輸入氷晶石価格134円/kg



図－５． ７ 焼却灰からの精製リン酸製造（クリオライト回収法）  
と低品位リン鉱石使用の事業化イメージ

#### 5. 4. 結言

リン酸液中の金属の中でアルミニウムにターゲットを当て、リン酸液中のアルミニウムを市場性があり販売可能なクリオライトとしての回収を検討し、焼却灰からの肥料用リン酸製造の方法を開発した。

(1) 焼却灰をリン酸液で分解、リン酸分を抽出可能で、残渣は石膏とシリカの混合物でセメント原料への利用が期待できる。

(2) アルミニウムはリン酸液に溶解するが、フッ化アンモニウムとフッ酸を添加すれば  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  として析出し、アルミニウムを除去したリン酸液が製造できる。

(3) 生成した  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  を硫酸中でフッ化ナトリウムを添加することでクリオライトが得られる。但し、市販品に比べ  $\text{P}_2\text{O}_5$  含有量が高く、アルミニウムフラックスとして使用できるか実需者からの評価が待たれる。

今後実用化に向けて、残渣、クリオライトの副産物の実需について顧客からの評価とそれに応じた品質改善、そして必要なフッ化物の薬剤についてリン酸製造設備からの経済的な確保、そして焼却灰からのリン酸製造設備の反応方式の最適化、経済的設備の設計等の課題が残される。

本章で開発したリン酸液からのアルミニウムの除去技術を応用することで、金属の多い低品位リン鉱石を使用に対して、リン酸液の金属濃度の低減が可能になり(参考 図-5.7)、肥料用リン酸液の品質に十分対応できるリン酸液の製造が可能になると期待できる。



5. 5. 参考文献

- 1) 工藤洋晃, 佐々木昭仁, 河合成直, 佐藤佳之, 阿部貴志, 菅原龍江: 岩手県内で排出される下水汚泥焼却灰および廃酸を用いたリン回収プロセスの検討, 日本土壌肥料学雑誌, 第 83 巻, 第 3 号, pp286-291(2012)
- 2) 日野彰, 平井隆之, 駒沢勲: 溶媒抽出法を用いた下水汚泥焼却灰からのリン資源の回収, 化学工学論文集, 第 24 巻, 第 2 号, pp273-278(1998)
- 3) 高橋健太, 伊藤歩, 落修一: 電気透析法を用いた下水灰酸性溶出液からのリン酸の回収に関する研究, 下水道研究発表会講演集, 第 50 巻, pp277-279 (2013)
- 4) U.S. patents., 3,506,395 (1970)
- 5) 経済産業省製造産業局: フッ素 (蛍石) の安定供給確保に向けた課題の調査報告書 平成 24 年度中小企業支援調査, 経済産業省製造産業局化学課, 東京, pp71-77(2013)
- 6) セントラル硝子(株): 特開平 6-64917(1994)

## 第 6 章 総括

### 6. 1. 本研究における検討と成果

第 1 章において、リン資源を巡る現状分析を行い、リン鉱石資源の持続的利用に向け、世界のリン鉱石資源の延命、採掘コストの低減のために低品位リン鉱石のリン酸製造における使用技術開発の重要性を示した。そして低品位リン鉱石では金属とシリカが増加することを明らかにし、これら不純物による影響に対して、リン酸製造工業において不可避の副産石膏の品質制御が技術課題として最優先の課題であることを提起した。

次に、リン資源問題のもう一方の観点では、資源の循環型社会の実現に向け、国内の未利用リン資源で、リン賦存量の大きい下水汚泥の焼却灰のリン酸製造への再資源化事業の挑戦を取り上げ、焼却灰の利用の現状の技術レベルを把握、使用技術の基盤を構築することをもう一つの技術課題とした。

そして、これら低品位リン鉱石使用技術、焼却灰の使用技術の共通技術課題としてリン酸液中の金属除去技術開発の必要性を示した。

以上の技術課題に対して、第 2 章以降で検討を行い、以下にその検討の成果を概説する。

第 2 章では、シリカやアルミニウムの多い低品位リン鉱石をリン酸製造プラントで使用するための使用技術の開発のため、リン酸液中での石膏晶析のモデル実験を構築し、 $F^-$ と  $Al^{3+}$ イオンの石膏晶癖への影響を調べ、石膏形状改善の検討を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) モデル実験からリン酸液中の  $F^-$ と  $Al^{3+}$ が  $F/Al$  モル比 4 で析出し、石膏の長軸方向の成長を抑制することを明らかにした。

(2) リン酸液中の  $F^-$ や  $Al^{3+}$ 濃度と石膏晶癖の関係について定量的な区分を見いだし、柱状又は粒状の結晶の石膏を生成する適正なリン

酸液中の F 濃度と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度の範囲を第 2 章の図 - 2 . 6 の濃度と結晶形の分布図で示した。リン酸液中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度 0.05~0.5wt% の範囲では F 濃度を 0.3~0.4wt% に調整することで、石膏の結晶は柱状晶や粒状晶になる。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度が増加して、リン酸液中の F/Al モル比が 1 以下になると細長い板状結晶となる。

モデル実験により、リン酸液中の  $\text{F}^-$  濃度と F/Al モル比を制御することにより、二水石膏の晶癖制御の可能性が示唆された。

第 3 章では、実際にリン鉱石を用いてラボスケールの実験を通して、第 2 章のモデル実験から得られた  $\text{F}^-$  と  $\text{Al}^{3+}$  濃度と石膏晶癖の関係の実用性を検証し、低品位リン鉱石使用時の課題を明確にするとともに、問題となった石膏の結晶改善のための方法を開発し、商業運転設備のリン酸製造プラントにおいてもその有効性を実証した。

(1) リン鉱石を使用したラボスケールでのリン酸製造において、生成する石膏の結晶形状がリン酸液中の錯イオン  $\text{SiF}_6^{2-}$  を形成していない free-F 濃度と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度に依存し、モデル実験と同じ傾向であることを見いだした。

(2) シリカ含量の多いリン鉱石の場合、リン酸液中の free-F 濃度が減少するため、また、アルミニウム含量の多いリン鉱石の場合にはリン酸液中の F/Al モル比が低下するため、結果として、細長い板状結晶の石膏を生成し、リン酸製造原料としての使用が難しい。しかし、フッ素源としてリン酸プラントの排水処理工程から排出される蛍石を添加することで、リン酸液中の free-F 濃度を増加させ、石膏形状を改善できることを見出した。

(3) 低品位リン鉱石を使用するため、蛍石を添加して石膏の結晶を制御、改善する方法を商業運転設備のリン酸製造プラントで実証した。

以上の成果から、リン酸液中の free-F 濃度と F/Al モル比を制御すること、その有効な手段として蛍石添加により、シリカ、アルミニウ

ムの多い低品位リン鉱石に対応できることで当面のリン鉱石の低品位化に対しては対応ができるようになった。しかしながら将来のさらなる低品位化においては、そのほかの不純物、鉄、マグネシウムの増加に対して、リン鉱石の精製工程の経済的な金属除去技術の開発のみならず、リン酸製造技術においても金属除去技術が必要になる。

第4章では、下水処理場の下水汚泥焼却灰を収集し、その成分評価とラボスケール及び商業運転設備でのリン酸製造試験を行い、焼却灰使用のための課題、使用可能な焼却灰の品質基準と使用可能な比率を明確にして、焼却灰の再資源化の実証を行った。この過程において、次のことが判明した。

(1) リン酸製造のリン鉱石代替原料としての焼却灰使用において、製品品質の維持が問題で、使用比率が制限される。その品質課題は「石膏の鉛の溶出」、「石膏の結晶形状」、及び「肥料の有効成分」で、これらの制約によりそれぞれの使用可能な比率は次のようになる。

- ・石膏の鉛の溶出

焼却灰の鉛含有量依存、使用可能な比率 1~3%

- ・石膏の結晶形状

焼却灰の性状依存、蛍石使用前提、使用可能な比率 5%

- ・肥料の有効成分規格

焼却灰の金属濃度依存、使用可能な比率 7~8%

(2) 焼却灰の再資源化事業において、上記の通り石膏の鉛の溶出の製品基準を維持することが焼却灰使用の制約条件になる。焼却灰の鉛含有量について次のようにガイドラインを設け、現在使用しているリン鉱石との混合で焼却灰とリン鉱石を混合したときの鉛含有量の管理基準を維持すれば、焼却灰を本検討の目標である使用比率 2.5%使用可能なことが判った。リン酸製造プラントにて実際に焼却灰をこの比率で使用し、リン酸製造プラントの運転性能、製品品質を維持しながら使用できることを実証した。

そして、焼却灰使用の再資源化事業化について、焼却灰の収集の品

質のガイドラインを次のように設定、品質基準に適合する焼却灰を収集し、実用化を行った。

焼却灰の品質のガイドライン

- ・  $P_2O_5$  : 30wt%以上
- ・ Pb : 60mg/kg 以下
- ・ 金属含有量 : 25wt%以下

(3) 焼却灰の使用比率増量のための技術課題を整理して、下水処理場の役割、リン酸製造技術の開発研究の課題を明確にした。

下水処理場の役割:「無機系凝集剤使用の代替脱リン法の導入検討」、  
「焼却灰中の鉛、シリカ、アルミニウム低減ための焼却方法の開発」  
等

リン酸製造メーカーの役割:「リン酸液からの金属除去技術の開発」

リン酸液中の金属除去技術は、焼却灰の使用拡大及び低品位リン鉱石の使用技術にもつながる、共通の技術課題であり、第5章で検討した。

第5章では、

リン酸液中の金属の中でアルミニウムにターゲットを当て、リン酸液中のアルミニウムを市場性があり販売可能なクリオライトとしての回収を検討し、焼却灰からの肥料用リン酸製造の方法を開発した。

(1) 焼却灰をリン酸液で分解、リン酸分を抽出可能で、残渣は石膏とシリカの混合物でセメント原料への利用が期待できる。

(2) アルミニウムはリン酸液に溶解するが、フッ化アンモニウムとフッ酸を添加すれば  $NH_4AlF_4$  として析出し、アルミニウムを除去したリン酸液が製造できる。

(3) 生成した  $NH_4AlF_4$  を硫酸中でフッ化ナトリウムを添加することでクリオライトが得られる。但し、市販品に比べ  $P_2O_5$  含有量が高く、アルミニウムフラックスとして使用できるか実需者からの評価が待たれる。

今後実用化に向けて、残渣、クリオライトの副産物の実需について顧客からの評価とそれに応じた品質改善、そして必要なフッ化物の薬剤についてリン酸製造設備からの経済的な確保、そして焼却灰からのリン酸製造設備の反応方式の最適化、経済的設備の設計等の課題が残される。

本章で開発したリン酸液からのアルミニウムの除去技術を応用することで、金属の多い低品位リン鉱石を使用に対して、リン酸液の金属濃度の低減が可能になり、肥料用リン酸液の品質に十分対応できるリン酸液の製造が可能になると期待できる。

以上の研究成果により、実用化への技術課題を残すが、低品位リン鉱石の使用、及び下水汚泥焼却灰からのリン酸製造のための基礎技術を開発することができた。

本研究の成果と取組が社会的にも評価され、平成 26 年 7 月に、リン資源リサイクル推進協議会から、世界に先駆けて実業としてのリン酸製造におけるリン鉱石代替原料として下水汚泥焼却灰を活用した実績は、海外からも注目されるところとの評価を受け、そして、さらなる利用量増加に向けた技術開発等の取り組みに対しての功績が認められ、「リン資源リサイクル推進功績者表彰」を受賞することができた。

## 6. 2. 今後の課題と展望

リン酸製造時における石膏晶癖制御はリン酸製造の運転管理上の最重要課題である。本研究によりリン酸液中の  $F^-$ 、 $Al^{3+}$  濃度の調整で石膏晶癖制御が可能であることを検証したが、実際の製造プラントでの多様なリン鉱石使用に対して、まだ含有するシリカの反応性の定量的な解明にはまだ至っていないため、すべてのリン鉱石の特性を予測するには至っていない。リン鉱石の低品位化への対応技術を本研究において提案できたが、今後も実製造プラントでの多様なリン鉱石の使用によ

る運転実績により、より汎用性の高い製造技術の構築を目指したい。

下水汚泥の焼却灰のリン酸製造への活用において、使用技術については本研究の成果への期待は大きいですが、下水処理場においても、焼却灰は廃棄するものでなく資源として価値ある物として、目的生産物としての焼却灰の品質改善への取り組みが望まれる。筆者らは焼却灰のリン酸原料としての再資源化についての普及活動を通して今後も意識改革の啓発を継続していきたい。

本研究で、低品位リン鉱石の使用、焼却灰からのリン酸製造において、共通の技術課題であったリン酸液からの金属除去の技術を提案できた。しかしながら、実用化において副産物の実需者からの評価と品質改善、除去薬剤の経済的な確保、と経済的な設備の検討等の課題に今後引き続き取り組み、早期実現を達成したい。

リン鉱石資源の持続的利用のため、より低品位のリン鉱石をも利用可能にすることが、限られた埋蔵資源の有効活用していくうえで重要である。本研究にてリン酸製造技術から低品位リン鉱石への対応策を見出したが、リン鉱石の精製においても、より経済的な方法の開発を並行して行われるべきで、リン鉱石の採掘、加工者、そしてリン酸製造、肥料製造者のグローバルな連携が求められる。

そして、未利用リン資源として下水のリン資源の循環利用に関して、下水汚泥の焼却灰の再資源化の事業化を達成し、さらなる焼却灰の利用拡大のためのリン酸製造の新技术の開発を行った。しかしながら、資源循環において重要なことは発生側と利用側の双方向のマッチングにより、より効率的で継続性のある方法を構築することである。

本研究の命題である、持続的リン利用、資源循環型社会の形成に向けて、オールジャパンでの取り組みを期待する。

## 謝 辞

本研究を行うに当たり、多くの方々にご指導、ご助力をいただきました。

岩手大学 理工学部化学・生命理工学科 化学コース 大石好行教授には、私が岩手大学大学院工学研究科博士後期課程に入学してから、主任指導教員として論文作成に関し全面的にご指導、ご鞭撻をいただきました。ここに厚くお礼申し上げます。

岩手大学 理工学部化学・生命理工学科 化学コースの先生方にはお忙しい中、本論文の審査委員をお引き受けいただき、適切かつ有益なご教示を賜り、心よりお礼を申し上げます。

本研究の遂行に当たり、森田一弘氏、川上和彦氏、松尾卓馬氏には、長期間、膨大な実験、ならびに研究考察に日夜奮闘いただき、共同研究者として多大なるご助力、ご助言をいただき、ここに深く感謝いたします。

本研究の目指す持続的リン資源利用の推進に関し、リン資源リサイクル推進協議会会長の大竹久夫氏、日本肥料アンモニア協会の成田義貞氏、日本下水道新技術機構の落修一氏には、機会あるごとに、ご指導、ご支援、激励をいただき、深くお礼を申し上げます。

本研究に使用しました下水汚泥焼却灰の試料を提供いただき、また焼却灰の再資源化事業の実現にご協力をいただきました自治体の皆様にも、深くお礼を申し上げます。

元日本燐酸株式会社宮本操氏、日本燐酸株式会社永易一夫氏には博士課程入学を許可いただき、そして宮本操氏には入学の際には心のこもった推薦状をいただき、本研究の実施においてはご指導激励をいただき、また論文作成に関しても丁寧なご指導をいただきました。心より重ねてお礼を申し上げます。

また日本燐酸株式会社において、技術室、製造部、RC・QM推進室の皆様方には、本研究の実施に当たり、言い知れぬご苦勞をおかけしましたことを、ここに陳謝し感謝の意を表します。



私を入社以来、41年間リン酸製造技術者として育てていただいた日産化学工業株式会社および日本燐酸株式会社の先輩、同僚など多くの皆様方のこれまでのご指導と、そしてそこに培われたリン酸製造技術の伝統があったからこそ、本研究を完遂することができたと実感しております。これまでともに会社生活を送らせていただきました皆様方にあらためて感謝いたします。

末筆となりましたが、体調がすぐれない中、私に気を配って、激励し支えてくれた妻に感謝し、この喜びをともに分かち合いたいと思います。

2016年9月

用山 徳美

## 研究業績

### 1) 原著論文

- (1) 湿式法リン酸製造におけるフッ素とアルミニウムのセッコウ  
晶癖への影響  
用山徳美, 森田一弘, 大石好行, 無機マテリアル学会誌, 平成 29  
年 1 月掲載予定
- (2) 下水汚泥焼却灰から抽出したリン酸液からのアルミニウム除  
去技術  
用山徳美, 松尾卓馬, 森田一弘, 大石好行, 下水道協会誌, 投稿中

### 2) 総説、解説

- (1) 最近の燐鉱石資源環境と燐酸製造技術  
用山徳美, PHOSPHORUS LETTER, No.62, pp.18-26 (2008)
- (2) 日産法燐酸製造技術の開発の歴史  
用山徳美, 肥料時報, 通巻第 438 号, pp.5-30 (2010)
- (3) 肥料用リン酸製造原料としての下水汚泥焼却灰の利用  
用山徳美, 配管技術, 第 53 巻, 第 14 号, pp.58-64 (2011)
- (4) 下水汚泥焼却灰の燐酸製造原料としての再資源化事業  
用山徳美, 肥料時報, 通巻第 450 号, pp.4-11(2013)
- (5) 燐酸製造原料としての焼却灰利用の取り組み  
用山徳美, 再生と利用, Vol.38, No.142, pp.49-54 (2014)
- (6) 下水汚泥焼却灰からの肥料用リン酸製造  
用山徳美, 農業および園芸, 第 89 巻, 第 4 号, pp.441-450(2014)

### 3) 講演発表

- (1) リン回収への期待と要望  
用山徳美, 日本水環境学会, 第 12 回日本水環境学会シンポジ  
ウム, pp214-215 (2009)
- (2) 肥料用リン酸原料としての回収リンへの期待と要望  
用山徳美, リン資源リサイクル推進協議会, 第 2 回リン資源

リサイクルシンポジウム，(2009)

(3) 下水汚泥焼却灰の燐鉱石代替としての利用

用山徳美，日本下水道協会，下水汚泥のリサイクル推進に関する講演会，pp49-61(2011)

(4) 肥料用リン酸製造に下水焼却灰を利用する場合の技術的課題

用山徳美，岩手県工業技術センター，第4回岩手県リン資源地産地消研究会，(2012)

(5) 未利用リン資源の肥料用燐酸原料への利用と技術的課題

用山徳美，新化学技術推進協会，エネルギー・資源技術部会資源代替材料分科会講演会「資源としてのリンとその利用」，(2013)

(6) 下水汚泥焼却灰の燐酸製造原料としての利用

用山徳美，リン資源リサイクル推進協議会，第9回リン資源リサイクルシンポジウム，(2013)

(7) 肥料用リン酸資源としての下水道リンの循環のみち

用山徳美，日本下水道施設業協会，下水道循環のみち研究会，(2013)

(8) 下水汚泥焼却灰のリン酸製造への利用

用山徳美，関東東海土壌肥料技術連絡協議会、平成26年度秋季研究会「下水からのリン回収とその肥料化の現状と課題」，(2014)

4) 特許

リン(P)を含有する下水汚泥焼却灰からのリン酸溶液の回収方法

松尾卓馬,用山徳美,森田一弘,特開 2015-199614

5) 表彰

平成26年度リン資源リサイクル推進功績者表彰

受賞者：日本燐酸株式会社

表彰者：リン資源リサイクル推進協議会 (2014年7月)