

論文要旨

リンは農作物の肥料、家畜肥料の添加剤、界面活性剤、金属製品の表面処理など我々の生活で様々な用途に利用されている。リンのほとんどはリン鉱石から採取しており、2016年の全世界のリン鉱石生産量は年間約2億5500万トンであるとアメリカ地質調査所が報告している。

世界におけるリン鉱石の生産量は年々増加している。この要因として世界人口の増加、生活水準の向上による食生活の変化、開発途上国の発展などが考えられ、今後益々の需要増加が見込まれる。これらのことから資源の枯渇が危惧されており、一説では枯渇まで300年～400年と言われている。リン鉱石生産量の約74%を中国、アメリカ、モロッコ・西サハラの3地域が占めているが、アメリカや中国はリン鉱石の輸出を制限している。そのため、日本のようにリン鉱石が産出されない国はリン鉱石の入手が困難になりつつある。日本のリン鉱石の輸入量は2012年から減少傾向となっているが、工業用原料となる黄リンの輸入量は2014年以降では増加傾向にある。リンの輸入は日本にとって未だに不可欠であるため、リン資源を確保するための対策が早々に必要であると考えられる。

リンは水に溶けやすく自然環境中ではその多くがリン酸イオンとして存在し、全世界で年間0.2億トンものリンが川や土壌を介して海へ流れ出ていると言われている。海や湖沼などにリンが大量に流入すると、プランクトンや藻類の増殖に大きく影響を及ぼすことで富栄養化を引き起こすこともある。富栄養化は人体に直接的な被害を与える危険性もあり、1980年には滋賀県琵琶湖の富栄養化の防止に関する条例が制定された。これらのことから水域環境に流入するリンを回収することは資源確保の問題だけでなく環境汚染の対策にもなり社会的な重要性は高いと考える。

リンの除去・回収法としては、生物学的リン吸着法、凝集沈殿法、吸着法、晶析法等がある。なかでも晶析脱リン法は処理能力に優れ、リンを純度の高いリン酸カルシウムとして回収できることから非常に有効なリン回収方法であると言える。当初は種結晶としてリン鉱石、骨炭などが用いられたが、炭酸イオンによって処理能力が大きく低下してしまうためあまり普及に至っていない。その後、脱炭酸工程を必要としない種結晶として酸化マグネシウムやケイ酸カルシウム水和物を主成分とする種結晶が開発されてきたが、これらの種結晶はいずれも実用化に至っていない。この要因として人工的に作製したものでは製造コストがかかるため、種結晶の価格を抑えることが難しいということが考えられる。そのため、晶析脱リン法を普及させるためには種結晶は安価に入手できる可能性がある自然界に豊富に存在する天然材料のようなものが好ましい。また、種結晶に適した材料を選択する際に、リン酸カルシウム析出能に優れている且つ炭酸イオンによる影響を受けにくいということが重要になってくる。そこで本研究では以下のような理由でCaO-MgO-SiO₂系化合物に着目した。

CaO-MgO-SiO₂系化合物は地球上に多く存在し、ディオプサイドやオケルマナイトなどマグネシウムを含んでいる化合物である。もし含まれているマグネシウムを水溶液中で溶出するようなものであれば、炭酸イオンによるリン吸着性能の低下を抑制できる可能性がある。また、カルシウムを多く溶出するものであればカルシウムを添加せずにリンを吸着できる可能性がある。

これらの中でも人工的に作製したディオプサイドは生体内でリン酸カルシウムの一種で歯や骨の主成分であるヒドロキシアパタイト (HAp) を析出し、生体材料として研究が盛んに行われている。したがって、ディオプサイドのようなCaO-MgO-SiO₂系化合物は水溶液中でリン酸カルシウムを析出することでリンを吸着できる可能性が高い。本研究ではCaO-MgO-SiO₂系化合物に注目し、晶析脱リン法の種結晶に用いるための理想的な天然材料の条件を明らかにすることを目的とし、人工的に合成したCaO-MgO-SiO₂系化合

物を用いて基礎的検討を行った。

第1章では、本研究の背景や目的について述べた。

第2章では、第3章から第5章で実施する CaO-MgO-SiO₂ 系化合物の合成方法やリン酸カルシウムの析出、リン吸着の実験方法について述べた。

第3章では、CaO-MgO-SiO₂ 系化合物の中で晶析脱リン法の種結晶として適した材料を特定するため、固相反応法により CaO-MgO-SiO₂ 系化合物を作製してリン酸カルシウムの析出特性を評価した。その結果、ディオプサイドとウォラストナイトの表面にリン酸カルシウムと思われる析出物を確認できた。ディオプサイドはマグネシウムを含有するため、水溶液中でマグネシウムを溶出する可能性がある。そのため、炭酸カルシウムの生成を抑え炭酸イオンの影響を受けにくい可能性がある。これらのことから、リン吸着・回収材としてディオプサイドはウォラストナイト等の他の CaO-MgO-SiO₂ 系化合物より優れていると考え、以下ではディオプサイドについてリン吸着能を評価した。

第4章ではゾル-ゲル法によりディオプサイドを合成しリン酸カルシウム析出能を評価した。ゾル-ゲル法では、650℃以上で焼成することによりディオプサイド結晶の析出を確認することができた。また、焼成温度が高くなると X 線回折図形の強度が大きくなった。600℃で焼成したものは各成分を多く溶出したが X 線回折図形からはディオプサイドの回折図形が確認できなかった。650℃や700℃で焼成したものは HAp を析出し各成分を多く溶出した。一方、750℃以上で焼成したものは HAp の析出や各成分の溶出が少なかった。このことから、ディオプサイド結晶を有し且つ各成分を多く溶出する試料が種結晶として優れたリン吸着能を有することが期待できると考える。

第5章ではディオプサイドのリン吸着特性を検討した。まず、水溶液中のリンを吸着できるのか検討した結果、650℃で焼成したディオプサイドは比表面積が大きく、リン吸着率が91.1%と最も多くリンを吸着し且つ実際に下水処理施設などで吸着剤として使用されているポリ塩化アルミニウムよりリンを多く吸着した。また、ゾル-ゲル法で合成したディオプサイドは炭酸イオンを含む水溶液中や実際の家庭排水を模倣した模擬排水中でもリン吸着をした。ディオプサイド結晶を含む天然材料（天然ディオプサイド）は水溶液中のリンを吸着することができたが、本研究で用いた天然ディオプサイドは各成分の溶出が少なく、リン吸着能がゾル-ゲル法で合成したディオプサイドと比べて劣っていた。

最後に、第6章では本研究で得られた結論を述べた。結晶化度の低いディオプサイドはリン吸着特性に優れ、リン吸着の阻害物質である炭酸イオンの影響を受けにくいことが明らかになった。一方、天然ディオプサイドもリンを吸着したが、ゾル-ゲル法で作製したディオプサイドより劣っていた。この要因として本研究で使用した天然ディオプサイドはゾル-ゲル法で低温焼成したものと比較して、結晶性が高くカルシウム、マグネシウム、ケイ素の溶出が少ないことと比表面積が非常に小さいという点が考えられる。そのため、①ディオプサイド結晶を含有する、②結晶性が低く非晶質成分を含有する、③比表面積が大きいという3点の条件を満たした材料がリン吸着に効果を発揮すると考えられる。