

特集 リン酸塩特集

我が国のリン鉱石産 出国への転換を目指 して

—鶏糞からリン鉱石等価体お よび関連化合物の回収—

Aiming to convert Japan to a phosphate rock producing country

Key-words: Chicken manure, Phosphate rock equivalent, Elution, Precipitation

杉山 茂・劉 志成・佐藤 英俊

Shigeru SUGIYAMA,^{*1} Jhy-Chern LIU,^{*2} and Hidetoshi SATOU^{*3}

(^{*1}Tokushima University, ^{*2}National Taiwan University of Science and Technology, ^{*3}Shimonoseki Mitsui Chemicals)

1. はじめに

ヒトの骨、DNA や RNA に含まれ、食糧生産に不可欠なリンは主としてリン鉱石から得られている。しかし、リン鉱石は枯渇資源であり、枯渇してしまうと人類は滅亡するしかない。実際に、高品位のリン鉱石は世界的に枯渇し、リン鉱石を産出しない我が国は、リン鉱石をアフリカなどの遠方からも輸入している。

本稿では、リン鉱石のない我が国が、最終的には諸外国からのリン鉱石の輸入に影響されず、恒久的にリン鉱石等価体を製造する技術を開発するために行われた最近の結果についてまとめた。リン鉱石等価体を製造するための原料には、阿波尾鶏が代表的な徳島県はもとより、世界的に養鶏業者が処理に苦慮している鶏糞由来の廃棄物を用いた。この廃棄物を 25℃において硝酸水溶液の中に 0.1 時間浸し、ろ過して得られた水溶液にアンモニア水溶液を加えて析出する沈殿が、リン鉱石の主成分である高純度のヒドロキシアパタイトであることを紹介する。本稿の結果は、鶏糞からリン鉱石等価体が得られるため、我が国がリン鉱石産出国に転換する可能性があることを示唆している。

2. リン資源の枯渇と対応技術

リンは、ヒトの骨格、肉体、神経系等の重要な構成元素である。人類は食糧からリンを摂取しており、食

糧生産にはリン肥料が必須であるため、リンは人類の恒久的繁栄のためには不可欠な元素である。

肥料、先端医療に必要な人工骨に代表される高機能製品などのリンを含む製品の原料はリン鉱石である。リン鉱石を産出する地域が限定されており、かつては海鳥の糞が成因となって得られる高純度リン鉱石の産地として栄えていたが、リン鉱石を掘りつくしてしまい、経済的にも破綻したナウル共和国が良く知られている。我が国ではリン鉱石が産出しないために、かつては主として米国から輸入していた。しかし、米国が自国民の食糧生産のためリン鉱石を戦略物質に格上げしたため、1998 年頃にはリン鉱石の米国からの輸出は完全に停止した。それに代わって中国から輸入量が増えたが、中国も次第にリン鉱石輸出関税を上げ、さらに 2009 年には輸出量が制限されている。現在はモロッコなどの遠方の国から低品位のリン鉱石も輸入せざるを得なくなっている。このような背景から、我々は戦略物質でもあるリン鉱石を、我が国の未利用資源から生産する技術開発を始めた。良質なリン鉱石が海鳥の糞由来であることに注目し、陸上の養鶏で排出される鶏糞に着目した。徳島県は、阿波尾鶏に代表される地鶏の生産量が全国 1 位である。しかし、鶏糞の処理を数日しないと養鶏場は鶏糞に埋もれると言われるほど、養鶏業者は鶏糞の処理には苦慮している。このような鶏糞の問題は世界共通の課題である。

鶏糞由来の肥料がリン肥料として利用されることは、食糧生産にとって非常に重要である。しかし、セラミック誌が対象とするリンを含む人工骨、先端材料、さらには食品添加物や薬剤等の高機能製品の生産には全く役に立たない。徳島県では、鶏糞を肥料として利用するだけでなく、鶏糞発電の燃料として利用し、燃え残り（焼却灰）を肥料として利用するなど、鶏糞の利用については先進県である。ただ、リンを含む高機能製品の開発には利用できないという問題は未解決のままである。本稿では、この問題点を解決すべく開発した単純で安価な方法により、鶏糞焼却灰や関連する未利用資源からリン鉱石等価体の製造を行う手法を紹介する。リン鉱石等価体が製造できれば、これまでリン鉱石を利用するために開発されてきた製造プロセスを、これまで通り用いてリンを含む高機能製品の製造ができるため、新規資源開発とともに、これまで開発され、成長してきた様々な含リン製品の製造に係る貴重な技術を継承するという両面に貢献できる。

3. 鶏糞類からリン鉱石等価体の回収方法

3.1 鶏糞類の硝酸処理によるリン等の溶出

鶏糞をそのまま利用することは法規上困難であるため、上記で示した鶏糞焼却灰 (図 1-1) と肥料化したコンポスト化鶏糞 (図 1-2) を用いた。鶏糞焼却灰は徳島市内で 800°C における鶏糞発電後得られたもので、コンポスト化鶏糞は東京工業大学から提供を受けて実施した^{1,2)}。基本的な処理方法は、まず 25°C において、これらの鶏糞由来のサンプル 1.0 g を所定の濃度の硝酸水溶液 (100 mL) に入れ、所定時間攪拌した。ろ過後得られた水溶液 (水溶液 A) は誘導高周波プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) で分析した。



図 1-1 鶏糞焼却灰



図 1-2 コンポスト化鶏糞

3.2 硝酸処理溶液からリン鉱石等価体の沈殿

上記で得られた水溶液 A にアンモニア水を加え、pH を 6.0 から 7.5 にすると淡褐色の固体 (固体 A) を得た。X 線回折 (XRD) および蛍光 X 線 (XRF) を用いて、固体 A を分析した。後述のように、固体 A はリン鉱石の主成分である高純度のカルシウムヒドロキシアパタイト (CaHAp ; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) であった。さらに、結晶化度を高めて結晶形態と純度を確認するために、固体 A を 800°C、5 時間焼成し分析した (固体 B)。

4. 溶出-析出挙動

前述したように、本稿では鶏糞類を硝酸水溶液に加え、リンやカルシウムなどを溶出させ、この溶出溶液にアンモニアを加え、沈殿を析出させる溶出-析出機構を採用した結果について述べる。溶出挙動と析出挙動に分けて以下では説明する。

4.1 硝酸による鶏糞由来廃棄物からの溶出挙動¹⁾

まず、鶏糞焼却灰を用いた場合の詳細を述べ、その後コンポスト化鶏糞の結果について述べる。鶏糞焼却灰を XRD で分析すると、リン資源には変換できない水酸化カルシウムとともにリン鉱石の主成分である CaHAp 、リン酸カルシウムおよびリン酸水素カルシウムが検出された。したがって、リン鉱石等価体を得るために鶏糞焼却灰に着目したことが、間違っていない

ことが分かる。この鶏糞焼却灰 1.0 g を 0.08 から 0.5 M の硝酸水溶液に入れて、0.1, 0.2, 0.3 および 0.4 時間後のリンの溶出状況を検討した。図 2 に示すように、硝酸の濃度が 0.5 M の場合、0.1 時間の処理でリンの溶出が完了しており、0.2 M 以上の濃度では 0.3 時間処理すれば、リンの溶出が完了した。したがって、硝酸水溶液に鶏糞焼却灰を室温で数分間浸す容易な操作によって、リンを良好に溶出できる。

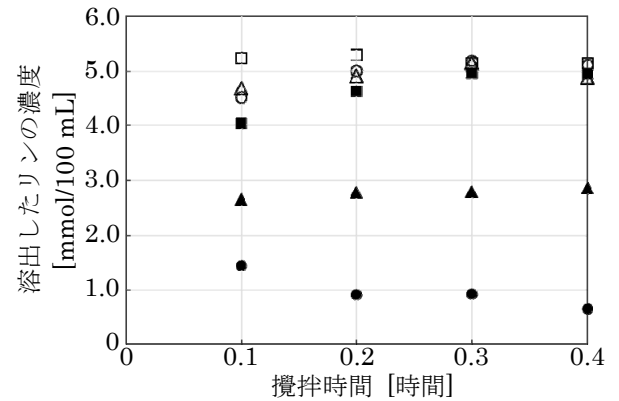


図 2 硝酸による鶏糞焼却灰からのリンの溶出挙動

●: 硝酸濃度 0.08 M, ▲: 同 0.1 M, ■: 同 0.2 M, ○: 同 0.3 M, △: 同 0.4 M, □: 同 0.5 M (化学工学会より許可を得て文献 1 より転載)

リン以外の元素の溶出挙動を検討した。図 2 において鶏糞焼却灰 1.0 g を 0.3 M の硝酸水溶液 100 mL で 0.1 時間処理して溶出した各元素の濃度と溶出した割合 (溶出率) を表 1 に示す。溶出した各元素の濃度は、処理前の鶏糞焼却灰中の含有量が違うために 0.12~5.65 mmol/100 mL の範囲であった。一方、各元素の溶出率は、元素によらず 80~90%と同程度であった。したがって、次の析出過程では、このような様々な元素を含む溶出溶液から、リンとカルシウムのみを沈殿させてリン鉱石等価体を析出させなければならない。

表 1 鶏糞焼却灰 1.0 g からの各元素の溶出濃度 (mmol/100 mL) および溶出率 (%)

	Mg	Al	P	Ca	Mn	Fe
濃度	1.01	0.14	4.51	5.65	0.13	0.12
溶出率	84.1	76.5	91.8	93.2	80.4	83.5

4.2 溶出溶液からリン鉱石等価体の析出挙動¹⁾

様々な元素が含まれる上記の溶出溶液から固体を析出させ、固体と液体中にそれぞれの元素を濃縮する方法として、酸性の状態にある溶出溶液をアルカリ性

にすることにより沈殿が析出する溶出-析出機構に注目した。ここでは、養鶏業者が鶏糞とともに処理に苦しんでいる鶏糞由来の尿、つまりアンモニアの利用を意識して、溶出溶液にアンモニア水溶液を加え、溶出溶液の pH を 6.0, 6.5, 7.0 および 7.5 に調整した。加えた直後に 0.368, 0.443, 0.451 および 0.449 g の沈殿が析出した。これが 3.2 項で示した固体 A である。溶出溶液は、鶏糞焼却灰 1.0 g を用いて得ているので、4 割近くが沈殿として析出したことになる。XRD 分析から、これらの結晶は CaHAp であった (図 3)。

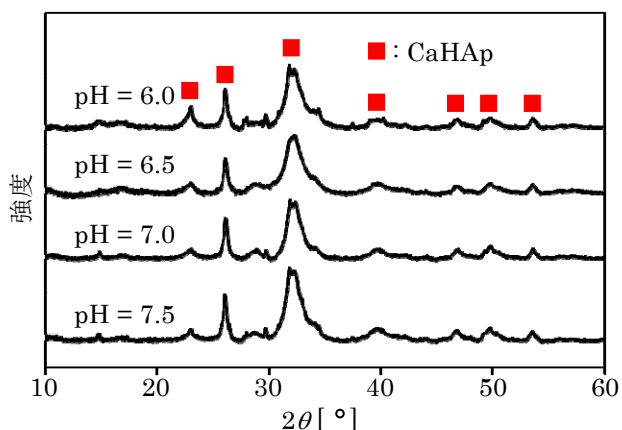


図 3 アンモニア処理で析出した固体 A の XRD (化学工学会より許可を得て文献 1 より転載)

これらの結晶の純度を検討するため、固体 A を 800°C、5 時間焼成して結晶化を進め、3.2 項の固体 B とした後に XRD で測定した。いずれも $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2$ で表記できる工業製品レベルにある純度の高いリン酸カルシウムであった。この焼成過程は実際には不要である。焼成前に得られた CaHAp はリン鉱石の主成分の一種類であり、鶏糞焼却灰を短時間硝酸水溶液に溶解させ、ろ過後アンモニア処理するという特別な装置も必要なく、安価で簡便な手法で鶏糞焼却灰からリン鉱石等価体を取得できた。本手法を我が国の全鶏糞に应用すると、我が国で使用されるリンの 14% に匹敵するリン鉱石等価体を得られると試算され、リン鉱石を産出しない我が国にとっては、鶏糞由来の廃棄物が貴重なリン資源になることが分かる。

4.3 コンポスト化鶏糞を用いた場合²⁾

上記で見出した手法の応用性を検討するために、コンポスト化鶏糞を用いて同様に処理を行った結果について示す。コンポスト化とは、日本語では堆肥化と同義語で、コンポスト化すると有機物が分解し、リンの

濃度を高めることができる。ただし、コンポスト化の際には微生物による生分解を促進するために、図 1-2 に示したような木屑が入ったサンプルとなる。80°C で 2 日間乾燥したコンポスト化鶏糞 1.0 g を鶏糞焼却灰 1.0 g と同様に硝酸水溶液とともに、塩酸水溶液と硫酸水溶液でも処理した。硝酸水溶液を用いた場合、鶏糞焼却灰の場合と同様に、硝酸の濃度が 0.5 M の場合、0.1 時間の処理でリンの溶出が完了した。リンの溶出に関しては、0.1 M 硝酸、塩酸および硫酸を用いても差異はないが、硫酸を用いるとカルシウムの溶出は抑制される。これは、溶出したカルシウムが硫酸と反応し、硫酸カルシウムとなって沈殿したことを示しており、硫酸の使用は、リン鉱石等価体を得るためには不都合である。また、硝酸を用いるとカリウムの溶出を硫酸や塩酸より明確に抑えることができた。リン鉱石等価体を製造することが目的の場合、アンモニア水溶液による処理で得られる固体サンプルにカリウムやマグネシウムが混入することを極力抑える必要がある。リン鉱石等価体にカリウムが少しでも含まれていると、リン鉱石等価体からリン製品を製造する初期の段階で、致命的な問題の原因となる。また、マグネシウムはリン酸カルシウムの生成を抑えて、リン酸マグネシウムアンモニウム (MgNH_4PO_4) を生成するために、リン鉱石等価体を得るためには除去する必要がある。

そこで、硝酸処理で得られた溶出溶液にアンモニア水溶液を加えて沈殿を析出させた後のカリウムやマグネシウムの水溶液中への残存状況を検討した。コンポスト化鶏糞 1.0 g を 0.1 M 硝酸で 0.1 時間処理し、ろ過して得た溶出溶液に、アンモニア水溶液を加え沈殿を析出させた後の、各 pH におけるリン、カルシウム、カリウムおよびマグネシウムの濃度を図 4 に示した。

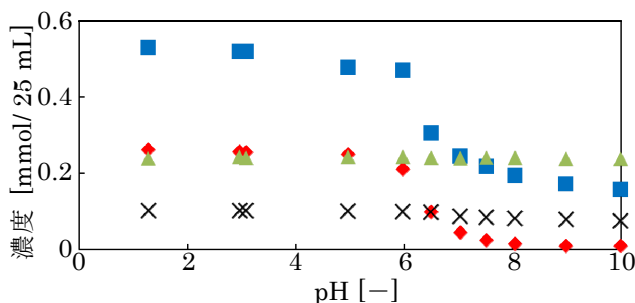
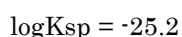
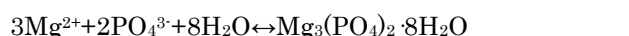
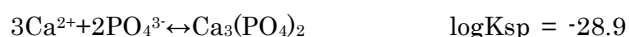
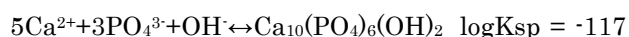


図 4 硝酸処理した水溶液にアンモニア水溶液を滴下した後の水溶液中のリン (◆), カルシウム (■), カリウム (▲), マグネシウム (×) の濃度変化 (化学工学会より許可を得て文献 2 より転載)

◆と■で示した溶液中のリンとカルシウムの濃度は、pH = 6 付近まではほぼ一定である。一方、pH が 6 より高くなると、リン、カルシウムとも濃度が一気に減少し、リンとカルシウムによる沈殿が析出し、水溶液中から除去されたことを示している。水溶液中のリンの濃度が、ほぼ 0 となると、カルシウムの濃度もほとんど減少しなくなるので、リンとカルシウムから沈殿が析出していることがわかる。一方、カリウムとマグネシウムの水溶液中の濃度は図 4 の全 pH 領域でほぼ一定で、これらの元素は沈殿として析出することはなく、水溶液の中に存在し続けることが示されている。つまり、アンモニア水溶液を加えただけで、本研究で必要なリンとカルシウムは沈殿を作り、沈殿に含まれたくないカリウムとマグネシウムは水溶液中に分離できることが明らかになった。したがって、複雑な分離操作を行うことなく、リンとカルシウムをリン鉱石等価体として分離できることが明確になった。析出した結晶を XRD 分析すると、鶏糞焼却灰と場合と同様に、高い純度の CaHAp であった。

4.4 析出沈殿の形態予測³⁾

最終的に得られる沈殿の形態は、溶解度積に依存することが予想される。そこで、地球化学的水圏モデリングプログラムである PHREEQC(version 3.1.7-9213)を用いて、沈殿形態のシミュレーションを行った。硝酸、塩酸処理の場合は、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (CaHAp)および $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ が沈殿する以下の溶解度積、また硫酸処理の場合は、 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 MgNH_4PO_4 および $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ が沈殿する以下の溶解度積(Ksp)を用い、今回の沈殿挙動が説明できるか検討した。



シミュレーションを行った結果、PHREEQCが沈殿平衡をベースとして開発されたプログラムであるため、本研究のような短時間に形成される沈殿を対象としている場合、つまり速度論的支配の場合の予測は難しかった。しかし、今回の実験で析出して長時間放置して

て得られた沈殿については、ある程度の予測ができることが明らかになり、沈殿の析出機構などの考察に PHREEQCは有力であることが分かった。

4.5 鶏糞類以外への応用^{4,5)}

ここで開発した鶏糞類を硝酸-アンモニア処理してリン酸カルシウムを分離する手法を、リン、カルシウムとともに希土類元素が含まれている使用済みの蛍光管由来の廃棄物に適用すると、固体としてリン酸カルシウム、液相に希土類元素を分離できる。リン資源として注目されている脱リンスラグにも応用できるが、この場合は固体に鉄やマンガンが含まれ、これらの除去のために、もう一段の処理が必要となる。

以上のように適切な含リン未利用資源を、本研究で開発した簡便で安価な手法で処理するとリン鉱石等価体が獲得できることを明らかにできた。

謝 辞 本研究を進めるにあたって、徳島大学研究クラスター事業(1702001)および徳島大学-国立台湾科技大学共同研究プロジェクトの支援を頂いたことに対し深く感謝致します。

文 献

- 1) S. Sugiyama, K. Wakisaka, K. Imanishi, M. Kurashina, N. Shimoda, M. Katoh, J. C. Liu, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **52**, 778 (2019).
- 2) S. Sugiyama, R. Kitora, H. Kinoshita, K. Nakagawa, M. Katoh, K. Nakasaki, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **49**, 224 (2016).
- 3) S. Sugiyama, E. H. Liu, K. Imanishi, N. Shimoda, M. Katoh, J. C. Liu, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **53**, 667 (2020).
- 4) S. Sugiyama, H. Kinoshita, I. Shinomiya, R. Kitora, K. Nakagawa, M. Katoh, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **48**, 99 (2015).
- 5) S. Sugiyama, I. Shinomiya, R. Kitora, K. Nakagawa, M. Katoh, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **47**, 483 (2014).

筆者紹介



杉山 茂 (すぎやま しげる)

1981年徳島大学大学院工学研究科化学工学専攻修士課程修了, 1987年工学博士(九州大学), 1988年徳島大学助手, 2005年同大教授, 現在徳島大学大学院社会産業理工学研究部で固体触媒, リン資源開発に係わる化学反応工学に関する研究に従事。
[連絡先] 〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1
E-mail: sugiyama@tokushima-u.ac.jp



劉 志成 (りゅう じちえん)

1990年 University of Delaware 修了, PhD. 1990年国立台湾科技大学化学工学科准教授, 1997年同大教授, 現在国立台湾科技大学化学工系教授(兼工程学院院長)として廃水処理の物理化学的検証と資源の再利用に関する研究に従事。
[連絡先] 106335 臺北市大安區基隆路 4 段 43 號
E-mail: liu1958@mail.ntust.edu.tw



佐藤 英俊 (さとう ひでとし)

1992年群馬大学大学院工学研究科材料工学専攻修士課程修了, 同年三井東圧化学(株)入社, 2007年より下関三井化学(株)へ出向, 工業用リン酸、その誘導体製造及びリンサイクルに関する技術検討に従事。
[連絡先] 〒750-0092 下関市彦島町 7-1-1
E-mail: Hidetoshi.Satou@mitsuichemicals.com