

■ 研究課題名

リン資源の再利用技術とリサイクルシステムの開発

■ 研究項目と実施体制（◎は技術コーディネーター）

- ①人工リン鉱石からの有機物及び窒素除去技術の開発
（◎大竹 久夫／国立大学法人大阪大学）
- ②リン資源のライフサイクルアセスメント
（佐藤 恵一／東和環境科学株式会社）
- ③人工リン鉱石製造及び改質技術の開発
（長谷川 進／株式会社神鋼環境ソリューション）
- ④人工リン鉱石からのリン酸質肥料の製造技術の開発
（美濃和 信孝／小野田化学工業株式会社）
- ⑤人工リン鉱石及び人工リン鉱石由来のリン酸質肥料を用いた植栽試験
（古畑 哲／財団法人日本土壌協会）
- ⑥人工リン鉱石及び人工リン鉱石由来のリン酸質肥料の有効性及びその機構解明
（阿江 教治／国立大学法人神戸大学）
- ⑦人工リン鉱石からの工業用リン酸製造技術の開発
（佐藤 英俊／下関三井化学株式会社）
- ⑧ポリリン酸を活用するバイオ技術の開発
（黒田 章夫／国立大学法人広島大学）

■ 研究の目的

都市下水処理場で発生する余剰汚泥を約 70℃で 1 時間加熱する方法（HeatPhos 法）で溶出させたリンを、カルシウム添加により凝集沈殿させて、天然リン鉱石の代替物となりうる人工リン鉱石を製造する（図 1 及び 2）。焼成等により改質した人工リン鉱石を原料に用いて、リン酸質肥料や工業用リン酸及び各種リン化合物を生産する技術の開発を行う。これらの技術開発の成果を基に、人工リン鉱石の生産からリン製品の製造と販売に至るリン資源のリサイクル事業を創出する。

■ 主要な成果

- ①人工リン鉱石の製造と改質技術
HeatPhos 法は、嫌気好気生物脱リン法を採用している処理場の余剰汚泥に有効であった。また、改質前人工リン鉱石に含まれる有機物（強熱減量）は、焼成により除去することができた（表 1）。
- ②人工リン鉱石製造コスト
人工リン鉱石 1 kg 当たりの建設費用も含めた製造コスト及び償却費を含まないランニングコストは、それぞれ 605 円及び 185 円、汚泥加熱等に下水処理場の消化ガス等の余熱を利用し、消化汚泥脱離液からも合わせてリン回収を行う場合には、それぞれ 151 円及び 95 円と見積もられた。
- ③リン酸質肥料の製造技術の開発
焼成改質人工リン鉱石を一部天然リン鉱石の代替原料に用い、保証成分と造粒性を満足する加工リン酸肥料を製造できた（表 2 及び図 3）。147 円/kg の改質前人工リン鉱石を原料に用いた場合、加工リン酸肥料 kg 当たりのコスト上昇は約 20-60 円程度であった。
- ④非晶質ケイ酸カルシウムによるリン回収と副産リン酸肥料製造技術の開発
非晶質ケイ酸カルシウムを用いて製造したリン吸着材は高いリン回収性能を持ち、リン回

収品はカルシウム凝集沈殿で多く混入する有機物や窒素成分を含まないので、そのまま副産リン酸肥料として用いることが可能であった(図4及び5)。

⑤リン酸質肥料の有効性と肥効の解明

改質前人工リン鉱石は酸性土壌で溶解し易く、含まれる有機物が分解することにより生成する有機酸がリンの可溶化を促進し、作物収量の増加に有利に働いた。焼成改質人工リン鉱石を用いて製造した加工リン酸肥料は、キャベツやハクサイなど養分吸収期間が長くて生育後半にもリンの吸収を必要とする作物により適していた(表3、図6及び7)。

⑥工業用リン酸とポリリン酸の製造

現在稼働中の工業用リン酸製造プロセスの原料として用いるためには、人工リン鉱石中のMgやAlなどの金属成分の総含有率を約2%以下にまで抑える必要がある。焼成改質人工リン鉱石を20%ブレンドした原料を用いた場合、リンの抽出率は天然リン鉱石のみ(天然鉱)を使用した場合に比べて約15%低かったが、製品の品質はほぼ同等であった(表4)。また、ポリリン酸ナトリウムも重合度65を越えて製造できた(図8)。

⑦好熱菌から取得した耐熱性のホスホフルクトキナーゼ遺伝子(PFK)とポリリン酸合成酵素遺伝子(PPK)を発現させ(図9)、70°Cで10分間加熱処理した組換え大腸菌は、75°Cの温度でフルクトース1,6ニリン酸を合成できた。また、耐熱性ポリリン酸グルコキナーゼ遺伝子(GK)とホスホグルコムターゼ遺伝子(PGM)を発現させた後に熱処理した大腸菌も、グルコースとポリリン酸からグルコース-6-リン酸を合成できた(図10)。

■ 公表した主な特許と論文

- ①特願 2008-143895：リン回収資材およびリン回収方法：小野田化学工業株式会社
- ②特願 2008-143896：リン回収資材とその製造方法およびリン回収方法：小野田化学工業株式会社
- ③Ohtake, H., *et al.* Effect of mineral elements on phosphorus release from heated sewage sludge, *Biores. Technol.*, 98: 2533-2537 (2007).
- ④Kuroda, A., *et al.* Use of an *Escherichia coli* recombinant expressing thermostable polyphosphate kinase as an ATP regenerator to produce fructose 1, 6-diphosphate, *Appl. Environ. Microbiol.*, 73, 5676-5678 (2007).

■ 今後の展開方向

- ①本プロジェクトで開発した人工リン鉱石の製造・改質技術、工業用リン酸とリン酸質肥料の製造技術や植栽試験で得られた肥効や農作物への影響に関する知見を基に、人工リン鉱石製造コストのさらなる削減に取り組み、リン資源リサイクル事業化の実現を目指す。
- ②新事業の創出に向け残された課題については、平成20年度に設立されたリン資源リサイクル推進協議会を通して、行政の縦割りや民間企業間の壁を乗り越え総合的かつ戦略的に取り組む予定である。

■ 問い合わせ先

- ①非晶質ケイ酸カルシウムを用いたリン回収法：小野田化学工業株式会社
(093-383-1620) (<http://www.onoda-kagaku.co.jp/>)
- ②大腸菌を用いた各種リン酸化合物の製造方法：国立大学法人広島大学
(082-424-7758) (<http://home.hiroshima-u.ac.jp/~mbiotech/kuroda/>)
- ③リン資源リサイクル技術：国立大学法人大阪大学
(06-6879-7435) (<http://www.bio.eng.osaka-u.ac.jp/be/>)

■ 研究成果の具体的図表



図1 試験材料に用いた人工リン鉱石

表1 人工リン鉱石と改質人工リン鉱石の品質

| | 人工リン鉱石 | 改質人工リン鉱石 | | | | 天然リン鉱石 |
|-----------|---------|----------------|-----------------|-------|-----------------|--------|
| | | 遠心分離 8,000G | UF膜 50,000分画 | 晶析 | 焼成 800°C, 5h | |
| 有機物(強熱減量) | % 30.34 | 29.62 | 11.15 | 15.03 | 0.20 | 0.50 |
| T-P | % 10.10 | 11.20 | 12.65 | 11.52 | 11.50 | 17.03 |
| T-N | % 1.08 | 1.82 | 0.16 | 8.38 | 0.18 | — |
| Ca | % 25.40 | 25.60 | 31.35 | 16.23 | 36.61 | 38.64 |
| Fe | % 0.43 | 1.55 | 0.02 | 0.84 | 0.70 | 0.39 |
| Mg | % 2.74 | 1.33 | 1.73 | 2.54 | 2.92 | 0.54 |
| Al | % 0.12 | 0.23 | 0.01 | 0.23 | 0.25 | 0.07 |



図3 人工リン鉱石を原料に用いた加工リン酸肥料の製造の様子

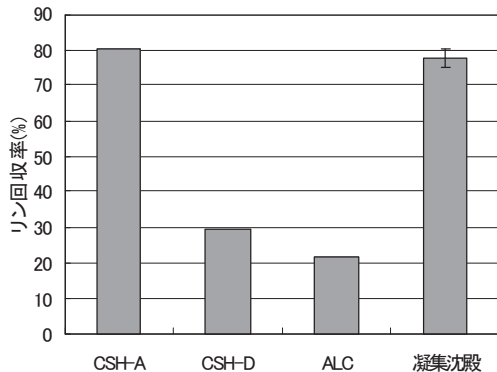


図4 非晶質ケイ酸カルシウムを用いて製造したリン吸着剤による下水余剰汚泥の加熱脱離液からのリン回収結果
CSH-A及びCSH-D：非晶質ケイ酸カルシウム
ALC：軽量気泡コンクリート粉末
凝集沈殿：消石灰添加凝集沈殿による回収

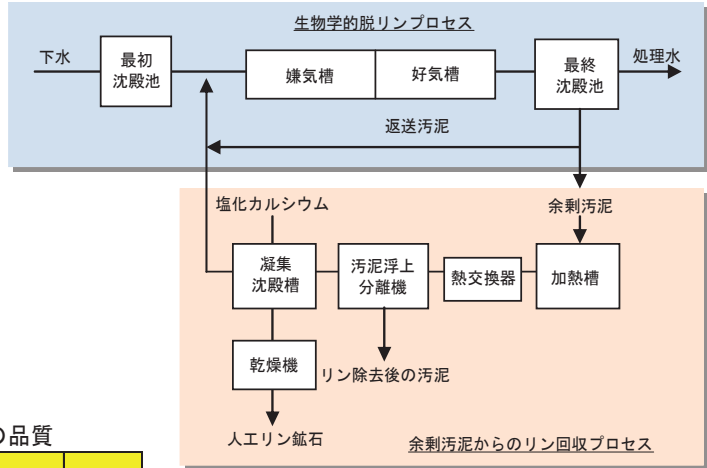


図2 HeatPhosプロセスの概略図

表2 一部を人工リン鉱石で代替した原料より合成した加工リン酸肥料の品質 (重量%)

| No. | 人工リン鉱石比率 (%) | T-P ₂ O ₅ | C-P ₂ O ₅ | W-P ₂ O ₅ | T-MgO | C-MgO | 硬度 kgf |
|-----|--------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------|-------|--------|
| 保証値 | | — | ≥35 | ≥16 | — | ≥4.5 | — |
| 1 | 15 | 38.00 | 37.40 | 22.68 | 8.01 | 5.83 | |
| 2 | 44 | 37.22 | 36.52 | 19.75 | 8.15 | 6.35 | 2.4 |
| 3 | 49 | 39.67 | 36.68 | 23.85 | 7.21 | 5.12 | 5.8 |

T-P₂O₅、T-MgO：全含有量
W-P₂O₅：水溶性の含有量
C-P₂O₅、C-MgO：2%クエン酸に可溶する含有量
硬度：木屋式硬度計による測定値

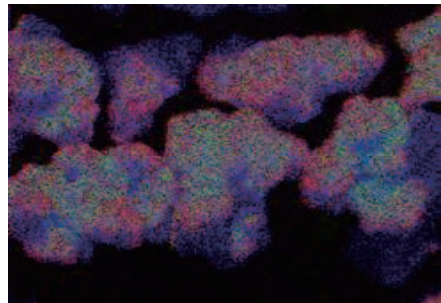
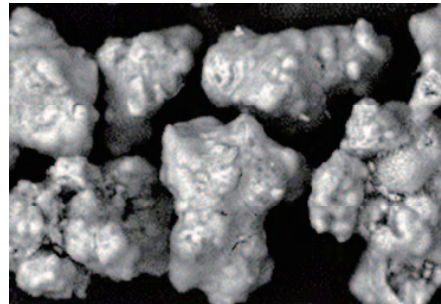


図5 非晶質ケイ酸カルシウムによるリン吸着後のEDX分析結果
赤点：リン 黄点：ケイ素 青点：カルシウム

表3 加工リン酸肥料と過リン酸石灰の施用による収量結果

| 時期 | 作物 | 単位 | 加工 A | | 加工 B | | 過石 | |
|-------|--------|--------|------|-----|------|-----|------|-----|
| | | | 収量 | 指数 | 収量 | 指数 | 収量 | 指数 |
| 17年 春 | 菜豆 | kg/10a | 103 | 79 | 112 | 86 | 130 | 100 |
| | コマツナ | g/株 | 200 | 82 | 204 | 84 | 241 | 100 |
| 17年 秋 | シュンギク | g/株 | 42 | 80 | 48 | 91 | 53 | 100 |
| | キャベツ | g/株 | 1102 | 114 | 1243 | 124 | 1004 | 100 |
| 18年 春 | レタス | g/株 | 498 | 84 | 491 | 83 | 590 | 100 |
| 18年 秋 | ブロッコリー | g/株 | 589 | 100 | 614 | 104 | 589 | 100 |

加工 A : 焼成改質人工リン鉱石を天然リン鉱石の代替原料に用い製造した加工リン酸肥料
 加工 B : 市販の加工リン酸肥料
 過石 : 市販の過リン酸石灰



図6 人工リン鉱石より製造したリン酸肥料を用いた菜豆の栽培

表4 天然リン鉱石と人工リン鉱石の混合原料から製造したリン酸液の品質

| | | 天然鉱石 100% | 5% ブレンド | 10% ブレンド | 20% ブレンド |
|-------------------------------|-----|--------------|------------|-------------|-------------|
| P ₂ O ₅ | % | 40.4 | 39.7 | 39.5 | 39.4 |
| 抽出率 | % | 75.0 | 70.1 | 69.3 | 59.4 |
| Fe | ppm | 21.7 | 25.2 | 19.6 | 32.2 |
| Mg | ppm | 12.1 | 12.1 | 9.6 | 10.3 |
| Al | ppm | 5.3 | 4.8 | 5.0 | 5.8 |
| K | ppm | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.7 |
| Na | % | 1.0 | 0.8 | 0.7 | 0.8 |



図7 人工リン鉱石より製造したリン酸肥料を用いたキャベツの栽培

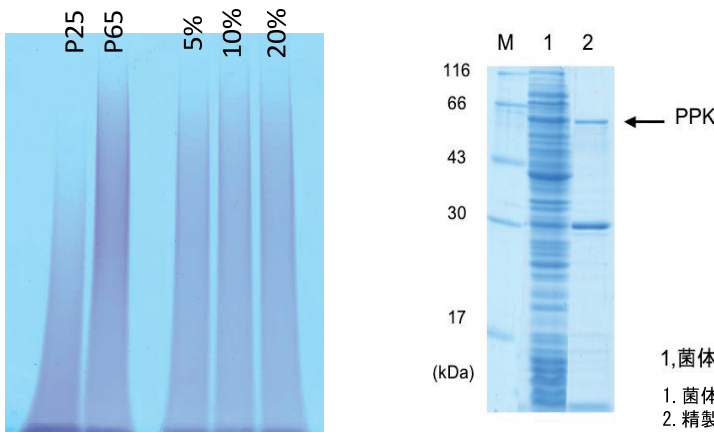


図8 天然リン鉱石と人工リン鉱石の混合原料から合成したポリリン酸の鎖長
 P25及びP65 : 市販の鎖長25及び65のポリリン酸
 %は原料に含まれる人工リン鉱石の割合。

図9 SDS-PAGEによるPPK精製の確認
 M : 分子量マーカー
 PPK : ポリリン酸合成酵素

1. 菌体破砕液
 1. 菌体破砕液
 2. 精製酵素

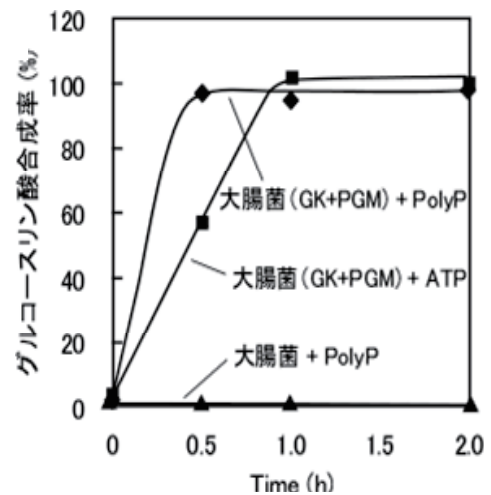


図10 耐熱性ポリリン酸グルコキナーゼによるグルコースとポリリン酸からのグルコース-6-リン酸の合成
 GK : 耐熱性ポリリン酸グルコキナーゼ
 PGM : 耐熱性ホスホグルコムターゼ
 PolyP : ポリリン酸
 ATP : アデノシン三リン酸