

難溶性塩の水溶性化処理による農業への養分循環効率向上



佐賀大学 総合分析実験センター 准教授 兒玉宏樹

2024年 12月 3日

技術説明会

研究背景(1)

難溶性カルシウム(石膏)

石膏ボード 400万トン/年 利用、119万トン/年 廃棄

34万トン/ 年 最終処分 =28%

陶磁器鋳型 2万600トン/年 利用、廃棄

3500トン/ 年 最終処分 =30-40%

参照:再生石膏粉有効利用ガイドライン

(国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター、令和元年5月)



図a. 廃棄石膏置き場

最終処分(30~50%)

処理費用 = 2~3万円/トン



研究背景②

難溶性リン酸(鶏糞灰)

リンの輸入(全量輸入)

リン鉱石 約78万トンリン酸アンモニウム 約49万トン

※H22年度農水省データより

8割以上が農業利用

国内の家畜排せつ物

年間排出量 約8千万トン
内、生鶏糞 約1,350万トン
⇒灰分 約125万トン
(リン20%、カルシウム10~20%、
マグネシウム6%、カリウム10~15%)

リン含有量 約2,800mol/1トン

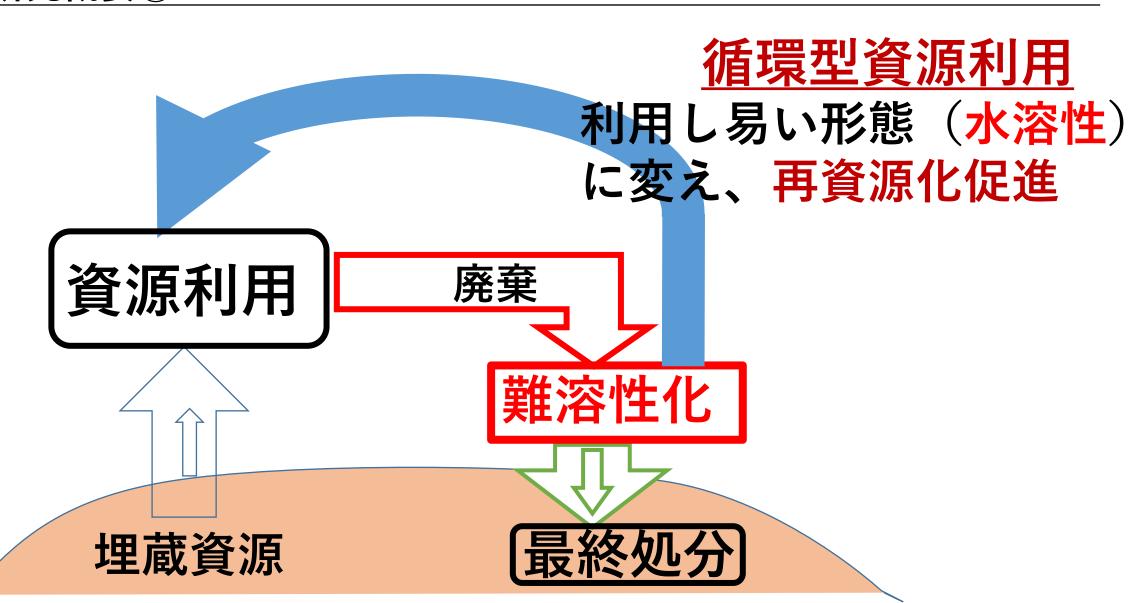
南九州4か所、東北1か所の 鶏糞発電で約40万トンの鶏糞灰排出

鶏糞発電の鶏糞灰には384億円の価値がある!

※農家販売価格(4,900/20kg)を基に計算



研究概要①

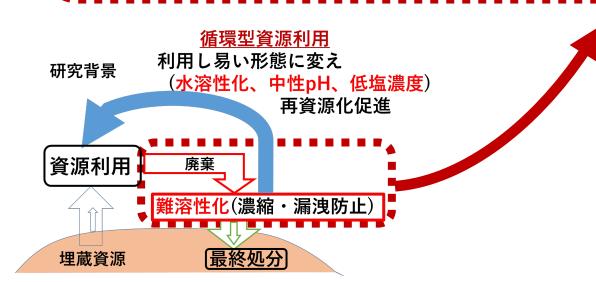




研究概要②

廃棄物処理の事情

- ・水溶液からの回収には難溶性物質とするのが好都合
- ・加熱、燃焼処理により酸化物等になると不溶化
- ・最終処分時には漏洩防止のため不溶性が好都合





研究概要③

廃棄物の循環利用処理の事情

- ・廃棄物を農業資材まで 再生すれば利用が進むはず (=目的達成)
- ・酸添加、焼成処理で
 - 一部可溶化

循環型資源利用

研究背景

利用し易い形態に変え

(水溶性化、中性pH、低塩濃度)

再資源化促進

致

資源利用

廃棄

難溶性化(濃縮・漏洩防止)

埋蔵資源

是終処分

循環利用者(農業)の事情

- ・難溶性物質は吸収効率が低い、 効きが遅い
- ・効きが悪いので大量投与の 必要性(労力大、費用大)
- ・利用条件(中性pH、低塩濃度)と 再資源化された農業資材の条件 が異なるため使い難い

新技術説明会 New Technology Presentation Meetings!

研究概要4

リン ;生物の3大栄養素の一つ

カルシウム;細胞壁の構成要素で農業では準必須元素。

不足すると根の伸長抑制、果実の尻腐れ病が起こる。

難溶性

CaSO₄・2H₂O(石膏) リン酸カルシウム 水溶性化

水溶性

Ca(OH)₂, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, Ca(CH₃COO)₂, Na₂SO₄, リン酸K塩,リン酸Na塩 etc.

従来法による水溶性化

- ・焼成処理
- ・酸添加処理(+中和)
- ⇒アルカリ化、共存塩の増加

農業利用し"難い"資材

新技術による水溶性化

・イオン交換法

(2段階処理により2種の水溶性塩化)

⇒中性pH、共存塩が少ない

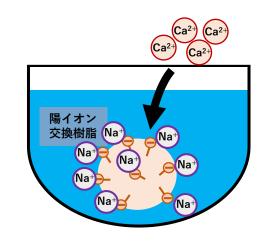
農業利用し"易い"資材



技術概要①

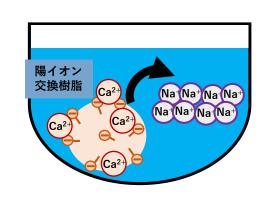
陽イオン交換法

Ca²⁺ + 2Na⁺- Resin → 2Na⁺ + Ca- Resin



青色;外部溶液相

茶色;樹脂相内



樹脂骨格にSO₃-基を持ちプラスイオンを結合する陽イオン交換樹脂を用い、 樹脂に保持しているプラスイオンと外部溶液中のプラスイオンを等価交換する ことにより、樹脂が保持しているイオンと外部溶液中のイオンを置き換える方法。 プラスイオンとマイナスイオンの組み合わせで溶解性は決まるため、難溶性塩を水溶性に 変換できる。

新技術説明会 New Technology Presentation Meetings!

技術概要②

陽イオン交換法

Resin; 陽イオン交換樹脂

第1段階

CaSO₄ + Resin → Na₂SO₄ + Ca- Resin 水溶性塩(芒硝) リン酸カルシウム + Resin → リン酸 + Ca- Resin 鶏糞灰

第2段階

① 2NaCl + Ca- Resin → CaCl₂ + 2Na- Resin 5.8円/mol(33,000円/ton処理) → CaCl₂ + 2Na- Resin 260円/mol(1,460,000円/ton処理) # 融雪剤、「カルクロン」

② 2CH₃COONa + Ca- Resin → Ca(CH₃COO)₂ + 2Na- Resin 62.8円/mol 720円/mol(4.040.000円/ton処理)

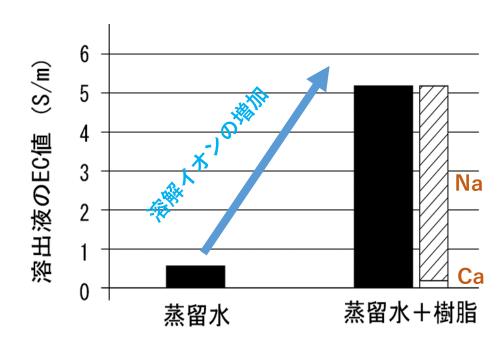
(353,000円/ton処理)

720円/mol(4,040,000円/ton処理) # 防除効果あり、「葉活酢」

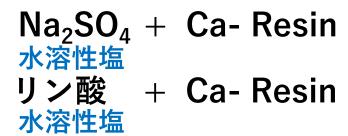


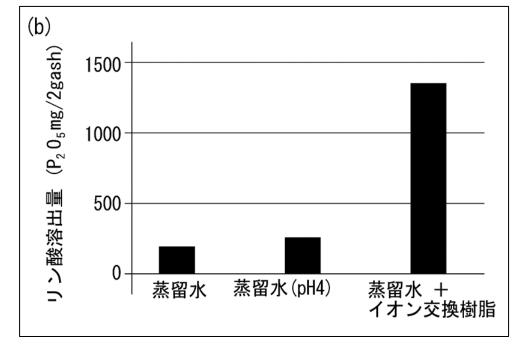
実証データ①

第1段階



石膏への陽イオン交換樹脂添加の効果





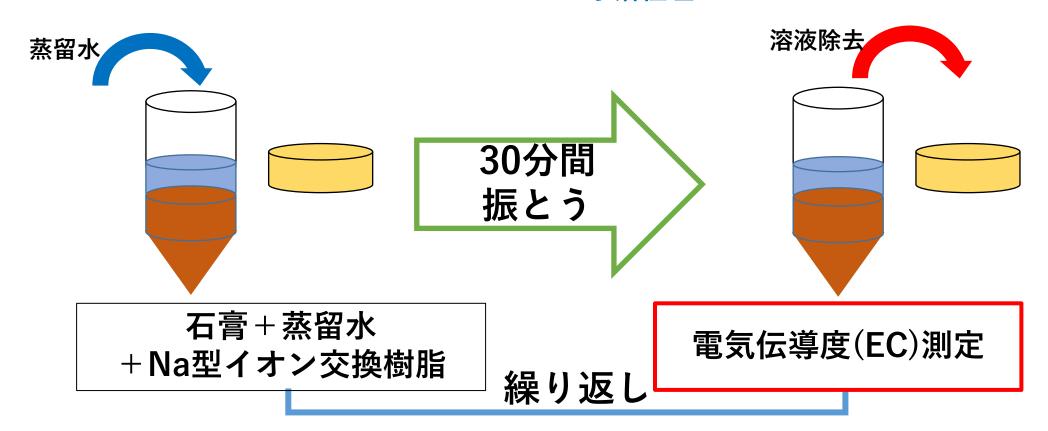
鶏糞灰への陽イオン交換樹脂添加の効果

新技術説明会 New Technology Presentation Meetings!

実験方法

第1段階

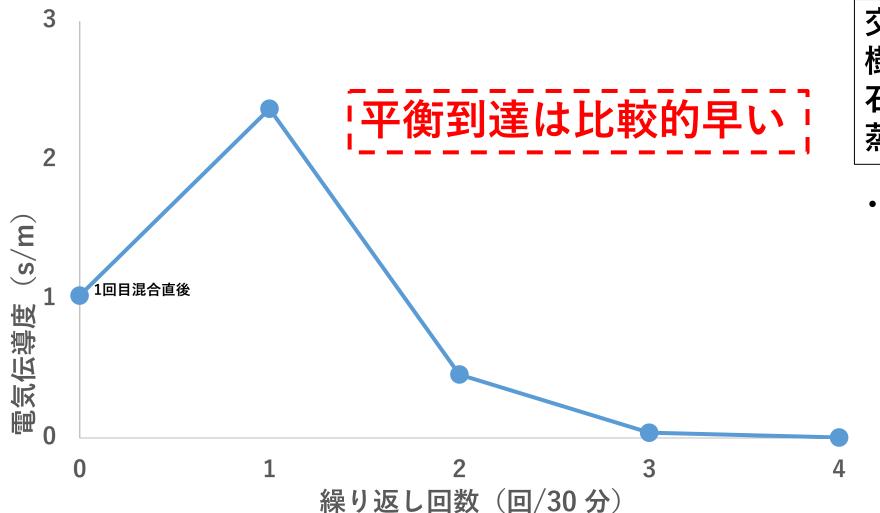
$$CaSO_4 + Na- Resin \rightarrow Na_2SO_4 + Ca- Resin$$
 水溶性塩



新技術説明会 New Technology Presentation Meetings!

実証データ①

平衡到達時間検証



交換容量 2.0mol/L 樹脂量 10 mL(18meq) 石膏 1.5 g(8mmol) 蒸留水 30 mL

・繰り返し回数 3~4回で 電気伝導度に変化なし



振とう時間 30分×3回で98%

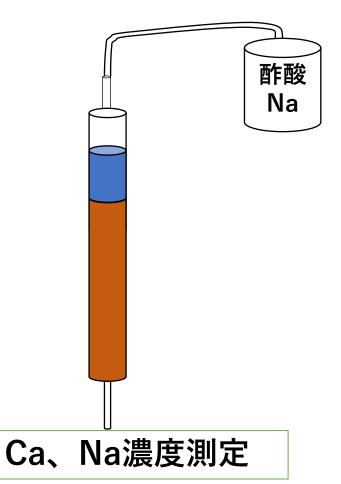


実証データ②

第2段階 (

(実験室スケール)

② CH₃COONa + Ca- Resin → Ca(CH₃COO)₂ + Na- Resin

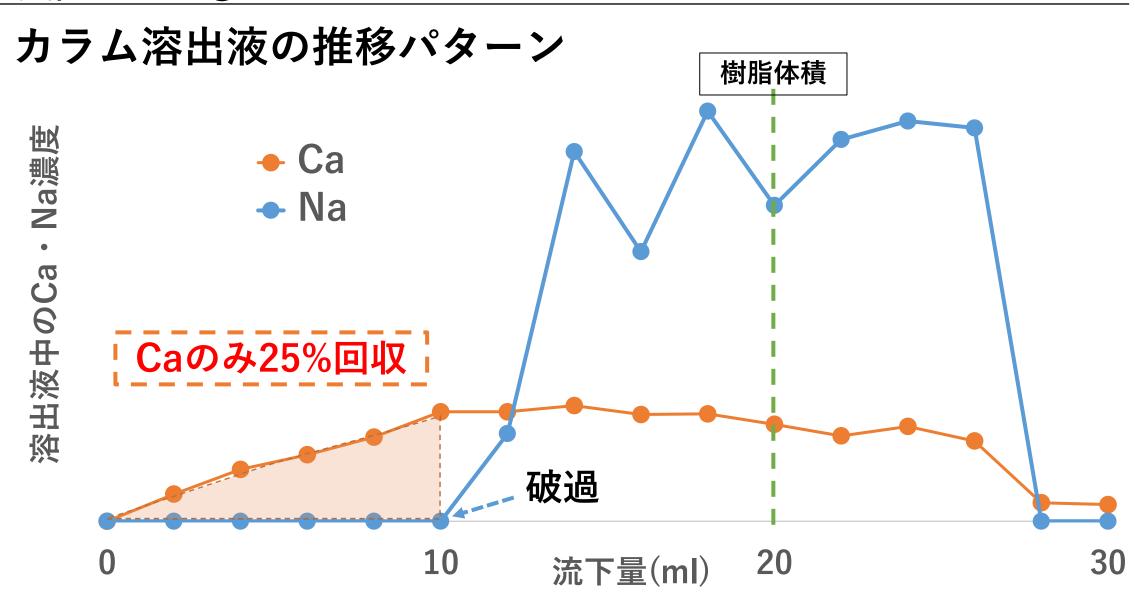


できれば溶解性カルシウムのみを回収したい。

共存塩が少ない (低塩濃度)



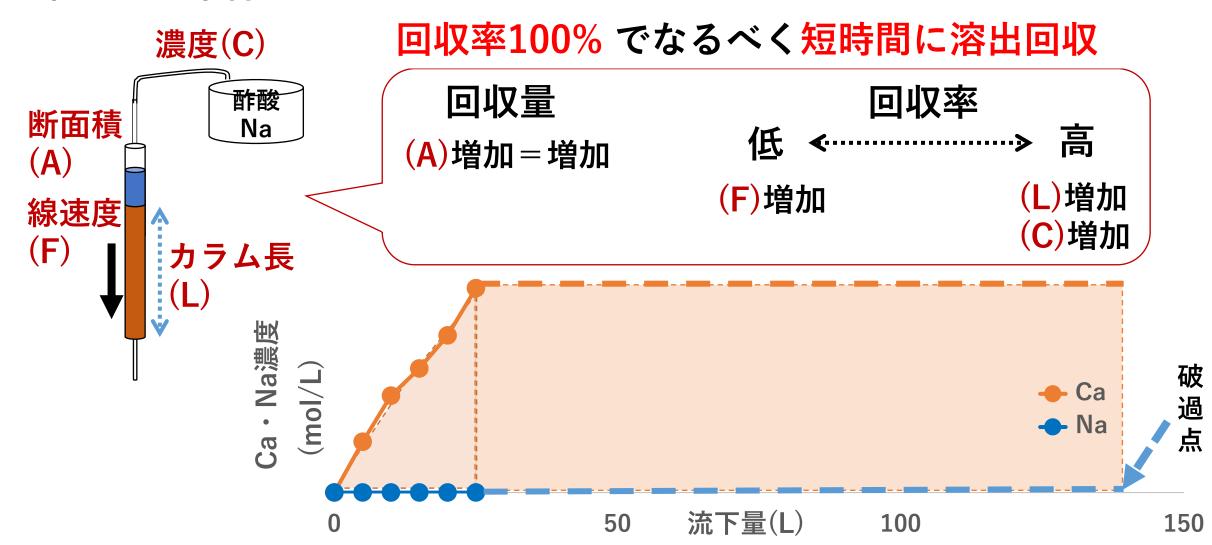
実証データ③





実証データ4

最適運用条件?





技術検証・適用事例

水溶性化プラント

タンク内径:600 mm

陽イオン交換樹脂量:300L

1回処理石膏量:54kg (300mol)

最適運用条件を特定(予測可能)

カラム実験条件 → プラント条件

リン酸カルシウム廃材(鶏糞灰等) でも同装置で実用可能



図b.水溶性化処理プラント 特許出願2022.01.28 (特願2022-12320)



新技術の特徴

循環利用農業資材

従来技術

- 加熱、酸添加処理等
- 農業者が利用し難い (酸性、高塩濃度)
- ・費用対効果が低い

本技術

- ・難溶性資材を水溶性資材に変換可能
 - 養分供給が速い、費用対効果高い
- ・農業者が利用し易い (中性pH、低イオン強度)
- ・加熱処理無し
- ・酸・アルカリ等薬剤の利用無し
- ・処理の規模は処理量に応じて調整可能



実用化の方向性

- ・石膏($CaSO_4$ ・ $2H_2O$)、鶏糞灰(リン酸カルシウム)をイオン交換樹脂を用いる 2 段階処理により水溶性カルシウム資材($CaCl_2$ 、 $Ca(CH_3COO)_2$)、および水溶性リン酸資材を調製する手法を確認している。
- ・この手法を用いることにより中性pHで低塩濃度の水溶性農業資材を得るとともに産業廃棄物を削減し、 栄養塩資源循環利用に寄与すると期待される。

実用化に向けた課題

- ・難溶性塩(石膏、鶏糞灰)を水溶性塩に 変換する工程の確認しているところで、 プラントレベルでの実証、効率化が必要。
- ・生成した水溶性塩を農業利用し、生産物 を出荷するためには資材登録が必要である。
- ・廃棄物の確保、利用者への説明(理解促進)できるよう実証データを取得していく。



企業への期待

- 難溶性栄養塩を処理する廃棄業者に、この技術の利用を期待している。
- ・農業資材を開発し、取り扱いをしている企業と の共同研究を希望。
- ・農業資材の販売促進を推進可能な企業との協働 を希望。



企業への貢献、PRポイント

- ・本技術は産業廃棄物を減らし、栄養資源の循環利用を 促進する持続可能社会の構築に貢献する。
- ⇒企業のSDGsの取り組みに貢献できると考えている。

•本格導入にあたっては技術指導等が可能。



想定される用途・メリット

- 難溶性塩(石膏、鶏糞灰)を排出業者の廃棄物転換技術として 用いることにより、廃棄物削減と有用資材の獲得が期待される。
- 農業資材の水溶性化による施肥効率向上と作業の簡易化、 省コスト化が期待される。
- 養液施設栽培において必要なイオン濃度バランス調整に不可欠な水溶性・低共存イオン資材利用が期待され、用途に応じてイオン種の組み合わせ選択と組み換えが可能であるため養液栽培分野の細かなニーズに対応可能であると考えられる。



本技術に関する知的財産権

・発明の名称 : 「水処理装置」

- 出願番号 : 特願2022-012320

•出願人 : 佐賀大学、厨子啓介

• 発明者 : 兒玉宏樹、厨子啓介

新技術説明会 New Technology Presentation Meetings!

産学連携の経歴

- ・2010-2016 水関係の研究所と共同研究
- ・2010-2012 飲料関係会社と共同研究
- ・2011-2012 水産系研究所と共同研究
- ・2013-2014 食品関係会社と共同研究
- ・2015-2016 製薬会社と共同研究
- ・2016-2024 水産関係会社、自治体と共同研究
- ・2017-2019 環境系会社と共同研究
- ・2019-2022 製造系会社と共同研究
- ・2020-2022 農家、自治体と共同研究
- ・2024- 環境系会社と共同研究
- 2024-2026 佐賀県TSUNAGIプロジェクト事業採択



お問い合わせ先

佐賀大学

リージョナル・イノベーションセンター

T E L : 0952 - 28 - 8961

e-mail: ura-team@mail.admin.saga-u.ac.jp



ご清聴ありがとうございました。