

# 鶏ふんの加熱変化について

井上 宮雄\*, 秋山 堯\*\*  
(平成 24 年 1 月 31 日査読受理日)

## On the Thermal Change of Chicken Manure

INOUE, Miyao and AKIYAMA, Takashi  
(Accepted for publication 31 January 2012)

キーワード：鶏ふん，リン資源リサイクル，ク溶率，熱重量分析，粉末X線分析

Key words : chicken manure, phosphorus resource recycling, citric solubility, thermogravimetry analysis, X-ray powder diffraction analysis

### 1. まえがき

リン資源のリサイクルの一環として、鶏ふんの加熱乾燥による含有鉱物の変化について調べた。鶏ふんは、一般に表1に示すような化学組成を有し、従来は主として有機質肥料として使用されてきたが、今日では一部がメタンガス発電のための原料としても利用されている。

表1から明らかなように、生ふんは含水率が高く、また悪臭が発生するために取り扱いが難しく、土壌中で発酵しその発酵熱などで農作物に障害を与えることがあるので肥料用としては望ましくない。メタンガス発生のための原料の一部に使用される。天日乾燥ふんは含水率が低く、さらさらして取り扱いし易い。火力乾燥ふんは高温で急速に乾燥するために臭気や含水率が低く、さらさらして取り扱い

し易い。

本報告では、鶏ふん中に含まれるリン化合物の高度なリサイクルを目的として、100~1000℃に加熱した場合の質量変化、リン化合物の形態の変化および弱酸（クエン酸）に対する溶解率（ク溶率）との関係を調べた。

### 2. 実験材料および方法

#### 1) 供試試料

実験に用いた試料は全農から送付を受けた市販品の採卵鶏ふんと2種のブロイラー鶏ふんで、いずれも乾物である。本実験ではこれらを空気浴中で100℃で1時間乾燥したものを使用した。

表1. 各種平均的な鶏ふんの化学組成の例 (%)<sup>1)</sup>

鶏種と処理方法	水分 <sup>*)</sup>	炭素	窒素	炭素率	灰分	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	
採卵	生ふん	41.4	33.5	4.43	7.7	31.8	5.21	3.63	9.90	1.16
	天日乾燥	20.1	29.9	3.63	8.7	41.1	6.74	4.02	14.2	1.63
	火力乾燥	15.9	31.1	3.83	8.8	39.6	7.34	3.12	12.8	1.51
	堆肥 <sup>**)</sup>	33.5	35.3	3.34	12.7	29.3	5.27	2.50	8.88	1.38
ブロイラー		33.1	33.7	4.81	7.1	29.2	5.54	2.83	4.64	1.10

\*) 水分は原物、他は乾物

\*\*\*) 木質資材（おがくず、チップ）を混合して1ヶ月以上堆積したもの

本報告をリン資源のリサイクルに関する研究第2報とする。

\* 環境教育学科 環境化学研究室

\*\* 本学名誉教授

## 2) 実験方法

各試料(100℃乾燥物)を300~1000℃の種々の温度に1時間加熱して質量減量を測定し、各加熱物についてリガク製ガイガーフレックスを用い、銅対陰極、ニッケルフィルターを使用し、X線強度は30kV、20mA、走査速度1°/minでX線回折を行って含有化合物を調べ<sup>2)</sup>、公定分析法<sup>3)</sup>でリン酸分のク溶率(全リン酸分に対するク溶性リン酸分の割合)を測定した。一部の試料についてはリガク製のサーモプラス TG-8120 を使用して5℃/minの昇温速度で熱質量変化(TG)を行った。

## 3. 結果および考察

### 1) 加熱による質量の変化

鶏ふん試料の100℃乾燥物を300~1000℃の種々の温度でそれぞれ1時間加熱した場合の質量の変化を図1に示す。

100℃乾燥物を加熱すると主として有機物が燃焼するで質量が徐々に減少した。

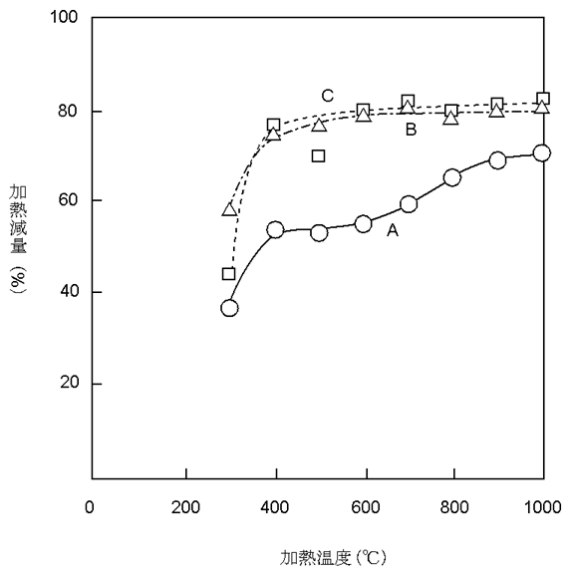


図1. 鶏ふんの加熱質量変化(各温度で1時間加熱した場合)  
A: 採卵鶏 B、C: ブロイラー

すなわち、図1中のA、B、Cに示すように、いずれの場合も300℃付近では有機物が完全に燃焼せず、一部に炭化物が残存したが、400℃以上では有機物が完全に燃焼し、質量がさらに減少した。

採卵鶏ふんAの場合は、加熱減量が400~600℃で55%程度でほぼ一定になったが、炭酸カルシウムの含有量が多いために、これが700℃付近から分解し始まり、700~900℃でさらに減量し、900℃以上ではほぼ一定の70%の減量を示した。他方、ブロイラー鶏ふんBとCでは、加熱減量が400℃付近でいずれも80%程度でほぼ一定になった。

各加熱物についてX線回折で含有化合物を調べた結果、

採卵鶏ふんAの場合は、上述のように多量の炭酸カルシウムを含有し、これに少量のアパタイト $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$ と塩化カリウムを含んでいるが、これを700℃付近に加熱すると炭酸カルシウムの一部が分解して少量の酸化カルシウムが生成し、アパタイトの量が増加した。800℃に加熱すると炭酸カルシウムは完全に分解し、酸化カルシウムの量が著しく増加するとともにアパタイトの量も増大した。これよりも高温になるとアパタイトの量はさらに増加した。1000℃に加熱するとアパタイトと塩化カリウムが減少し、わずかにカリウムレナニット $\text{KCaPO}_4$ が生成した。この場合の反応機構は明らかにすることができなかった。なお、カリウムレナニットは安藤らが初めて焼成リン肥中に見出したものである<sup>4)</sup>。アパタイトは水酸アパタイトに少量のフッ素アパタイトが固溶したものである<sup>5)</sup>。

ブロイラー鶏ふんBの場合は、塩化カリウムが比較的多く、炭酸カルシウムが少なく、少量のアパタイトのほかにはドロマイト $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ と硫酸カリウム $\text{K}_2\text{SO}_4$ も認められた。加熱すると、600℃付近で炭酸カルシウムとドロマイトの一部が分解するとともにアパタイトの量が増し、その量は700~800℃で最大になった。また、700℃付近でカリウムレナニットが生成し始め、その量は900℃以上で増加するとともに塩化カリウムの量が著しく減少した。他のブロイラー鶏ふんCの場合も同様に塩化カリウムに少量の炭酸カルシウム、ドロマイト、アパタイトおよび硫酸カリウムを含み、600℃付近で炭酸カルシウムとドロマイトの一部が分解し、アパタイトが著しく増加した。酸化カルシウムや酸化マグネシウムも少量生成した。800℃以上ではアパタイトと塩化カリウムが減少し、かなりの量のカリウムレナニットが生成した。その量は900℃以上でさらに増加した。カリウムレナニットの生成量が増加すると水溶性カリウムが減少してク溶性カリウムが増加する<sup>4)</sup>。

### 2) 加熱によるク溶率の変化

上述の各加熱物について公定分析法で化学分析を行った結果を表2に、さらにク溶率を測定した結果を図2にそれぞれ示す。ク溶とは2wt%クエン酸水溶液に可溶であるという意味である。植物は根からクエン酸などの有機酸を分泌して根の周りを酸性化し、これらの酸により溶出した成分が徐々に取り込まれる事からク溶性は肥料の緩行性を示す指標となる。ク溶率は、ク溶性成分を全成分量で除した値で、肥効成分がどれだけ植物に有効に利用されるかを評価する指標となる。

表2の化学分析値からリン酸分のク溶率(C- $\text{P}_2\text{O}_5$ /T- $\text{P}_2\text{O}_5$ , %)を求めるとそれぞれA:72.9%, B:91.8%, C:75.9%, D:74.2%, E:94.8%, F:87.5%で採卵鶏で低く、ブロイラーで比較的高い傾向が示された。

リン酸分のク溶率に及ぼす温度の影響を調べると、図2

表2. 鶏ふん試料の化学組成分析結果 (%)

試料	T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C-K <sub>2</sub> O	W-K <sub>2</sub> O	C-MgO	T-CaO	Na <sub>2</sub> O	Cl	CO <sub>2</sub>
A 採卵鶏	5.35	3.90	3.35	3.07	1.38	12.9	0.43	0.28	8.84
B プロイラー	4.88	4.48	4.49	4.11	1.56	5.04	0.65	0.70	5.67
C プロイラー	4.57	3.47	4.38	3.88	1.33	4.99	0.59	0.77	7.63
D 採卵鶏	23.6	17.5	16.3	11.45	7.22	32.4	0.51	2.61	2.47
E プロイラー	30.5	28.9	17.1	4.59	8.01	31.4	0.37	1.38	2.61
F プロイラー	25.7	22.5	17.8	6.50	8.31	30.5	0.26	1.64	2.48

A-Cは100°C乾燥物、D-Fは750°C焼却物

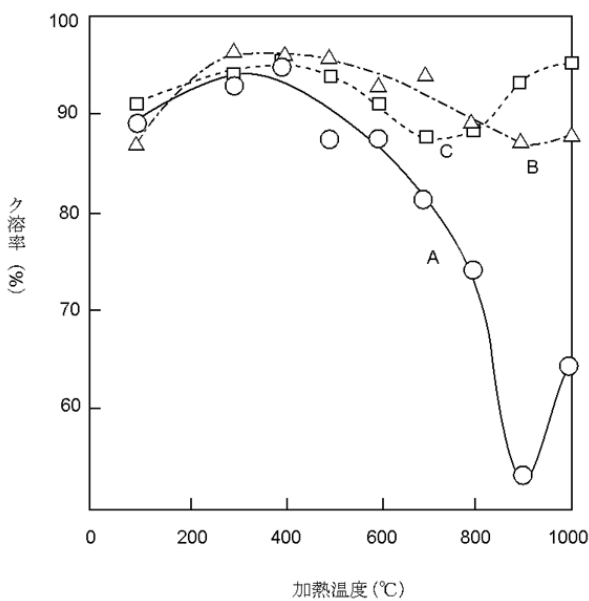


図2. 鶏ふんの加熱によるリン酸分のク溶率の変化  
(注)ク溶率 (C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, %)  
A: 採卵鶏 B、C: プロイラー

に示すように、採卵鶏の場合は加熱すると、700°C付近からク溶率が著しく減少した。これは前述のように炭酸カルシウムの含有量が多く、これが分解してアパタイトが生成したことによる。

他方、ブロイラーの場合は、炭酸カルシウムの含有量が少ないので、600°C以上に加熱してもアパタイトの生成量が少なく、また700°C以上でカリウムレナニットが生成するのでク溶率が90%前後までしか減少しない。

これらの結果から、鶏ふんの臭いを除去し、リン酸分を濃縮してそのク溶率を90%以上に増加させるには500~600°Cに加熱することが望ましい。採卵鶏ふんの場合は、卵殻や飼料中の貝殻が含まれているので高温に加熱するとアパタイトが生成し易く、これがク溶率低下の主因となる。

#### 4. 要約

リン資源のリサイクルを目的として、鶏ふんの熱変化を調べた結果は下記のように要約される。

鶏ふんを加熱すると、その質量は含有する有機物の燃焼によって100~300°Cで徐々に減少し、400°C以上でかなり減少し、700~900°Cでは含有物の卵殻の主成分の炭酸カルシウムが分解するので著しく減少した。加熱物のX線回折の結果、炭酸カルシウムの分解によって酸化カルシウムが生成し、その結果アパタイトの生成量が増加した。1000°C以上では塩化カリウムとアパタイトの反応でわずかにカリウムレナニットが生成した。

リンのクエン酸溶解率は、400°C加熱物で約95%で、これよりも高温になるとかなり減少し、900°Cではアパタイトの生成によって50%まで減少した。1000°C以上では、その溶解率はカリウムレナニットの生成によって65%付近まで増加した。

炭酸カルシウムの含有量の少ない鶏ふんを加熱する場合は、アパタイトの生成量が少なく、カリウムレナニットの生成量が多く、その結果90%程度のかかなり高い溶解率を示した。

#### 文献

- 1) 農山漁村文化協会：肥料土づくり資材大辞典，農山漁村文化協会，2007，p.632
- 2) 安藤淳平，秋山堯：分析化学，13，717 (1964)
- 3) 農水省農業環境技術研究所：肥料分析法 (1992年版)，1992，p.36
- 4) J. Ando and S. Matsuno: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 41, 342 (1968)
- 5) TVA (USA): *Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds*, 1967, p.13

### Abstract

A study was made to investigate the thermal changes of chicken manure for the purpose of recycling phosphorus resource.

As the chicken manure was heated, their weight decreased gradually at 100°C to 300°C and considerably above 400°C by the combustion of organic material included, and remarkably at 700°C to 900°C by decomposition of calcium carbonate which was a main component of the eggshell present in it.

X-ray diffraction analysis method of the heated manure showed apparently that the decomposition of calcium carbonate formed calcium oxide, resulting in an increase in the amount of apatite formed. Above 1000°C, potassium renanite was slightly formed by the reaction of apatite with potassium chloride.

The citric solubility of phosphorus was mostly 95% at about 400°C; it decreased considerably at a temperature higher than 400°C and remarkably at 900°C to 50% by the formation of apatite. However, it was recovered to about 65% because of the formation of potassium renanite at 1000°C.

In the case of heating chicken manures containing a smaller quantity of calcium carbonate, a smaller amount of apatite and a greater amount of potassium renanite were formed, resulting in giving a considerably high citric solubility of about 90%.