

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年11月2日 (02.11.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/114978 A1

- (51) 国際特許分類:  
C05B 11/04 (2006.01) C05F 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/306595
- (22) 国際出願日: 2006年3月23日 (23.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2005-123767 2005年4月21日 (21.04.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 村樫石灰工業株式会社 (MURAKASHI LIME INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3270509 栃木県佐野市宮下町1番10号 Tochigi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浦野 輝男 (URANO, Teruo) [JP/JP]; 〒3270103 栃木県佐野市石塚町775-3 Tochigi (JP). 佐藤 祐也 (SATO, Yuya) [JP/JP]; 〒3270842 栃木県佐野市奈良淵町335-3 サラブチ335 Tochigi (JP).
- (74) 代理人: 秋元 輝雄 (AKIMOTO, Teruo); 〒1070062 東京都港区南青山一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: NOVEL POTASSIUM PHOSPHATE BALANCED FERTILIZER

(54) 発明の名称: 新規りん酸加里複合肥料

(57) Abstract: A process for producing a novel potassium phosphate balanced fertilizer of powdery configuration excelling in handling easiness wherein not only is validation thereof attained through increasing of the solubility of phosphate component contained in poultry manure incineration ash but also the alkali derived from lime component has been neutralized; and a relevant novel potassium phosphate balanced fertilizer. There is provided a process comprising adding an alkaline earth metal compound to powder of poultry manure incineration ash, and further adding a mineral acid to the mixture and inducing reaction so that the temperature of reaction system is raised by the utilization of heat generated by neutralization of the alkaline earth metal compound powder with the mineral acid. As a result of the temperature rise, the reaction of lime contents, etc. contained in the poultry manure incineration ash with the mineral acid is promoted to thereby not only convert the phosphate component to a phosphate salt soluble in citric acid but also simultaneously hold any product neutral or weakly acid.

(57) 要約:

鶏糞焼却灰に含まれるりん酸成分の溶解性を向上させて有効化を計ると同時に石灰成分由来のアルカリを中和したハンドリングの良い粉末状の形態の新規りん酸加里複合肥料の製造方法および新規りん酸加里複合肥料の提供。

鶏糞焼却灰粉末にアルカリ土類金属化合物を加え、これに鉍酸を添加して反応させ加えたアルカリ土類金属化合物粉末と鉍酸の中和発熱を利用し反応系の温度を高め、鶏糞焼却灰に含まれる石灰分などと鉍酸の反応を促進してりん酸成分をクエン酸可溶性りん酸塩に変換させると同時に生成物を中性ないし弱酸性に保つことにより課題を解決できる。

WO 2006/114978 A1



---

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 新規りん酸加里複合肥料

## 5 技術分野

本発明は新規りん酸加里複合肥料の製造方法および新規りん酸加里複合肥料に関するものであり、さらに詳しくは、鶏糞焼却灰を有効利用して、含有するりん酸成分を鉍酸で処理し有効化させる新規りん酸加里複合肥料の製造方法および新規りん酸加里複合肥料に関するものである。

10

## 背景技術

鶏糞は有機肥料として使用されている。鶏が排泄直後の鶏糞は水分を多量に含み特有の臭気を有している。1999年の統計によれば日本国内の鶏糞は採卵養鶏で843万トン、ブロイラーが533万トン発生している。

15 鶏糞など家畜排泄物の利用は、農地への有機物の補充、化学肥料の低減など、持続型農業の推進のために重要である。一方、環境保全の面からも、適切な処理が求められている。

現在、鶏糞は公知の方法で乾燥処理、発酵処理、炭化処理および800℃程度で焼却処理し灰化した後、粒度を調整した焼却灰として肥料として用いられている。

20

近年環境対策として鶏糞を焼却し減容化させ臭気のない灰、すなわち鶏糞焼却灰とする方法が多くなってきた。

25 鶏糞を800℃で1.5時間処理したものの化学成分の一例を示すと、CaO 32.0%、K<sub>2</sub>O 15.5%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 20.1%、SO<sub>3</sub> 10.0%、MgO 5.5%、Cl 5.5%、Na<sub>2</sub>O 3.0%、SiO<sub>2</sub> 3.0%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.59%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.56%、MnO 0.21%、ZnO 0.19%、1000℃における強熱減量 (I g. L o s s) 3.7%である。

なお、%は質量%を示し、以下特に説明しない限り%は質量%を示す。

化学組成を粉末X線回折により同定すると $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [りん酸三石灰]、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  [ヒドロキシアパタイト]、塩化カリ、生石灰、消石灰、炭酸カルシウムなどが同定できた。このように鶏糞焼却灰は、肥料成分特にりん、カリ成分に富んでいる。しかし、石灰分が多く焼却により生成した生石灰、生石灰が大気中で冷却静置され空気中の水分を取り込み生成された消石灰、未分解の炭酸カルシウムとして存在する。したがって該焼却灰は強いアルカリを呈する。したがって他の酸性肥料、またアンモニア系窒素肥料と混合することができない。また $\text{P}_2\text{O}_5$ 成分は大部分が、ヒドロキシアパタイトおよびりん酸三石灰由来のものである。これらのりん酸塩は難溶性であり肥料効果が低いのが難点である。なお、カリ成分は塩化カリウム $\text{KCl}$ として存在する。

10

鶏糞の有効利用については鶏糞を大気中または低酸素状態で焼成し、産業的に有用な水溶性カリウムの溶出度の高い肥料組成物を作る方法が開示されている（特許文献1参照）。しかしこの方法では鶏糞の減容化、臭気の除去、有害有機性化合物の除去は可能であるがりん酸成分の有効化は期待できない。

15

鶏糞焼却灰粉のりん酸成分の有効化に酸による処理を行うことは、公知である（特許文献2参照）。一般に粉体と液体との反応を均一かつ効率よく行わせるにはできるだけ水分の多いスラリー状で反応させたほうが良い。

しかし生成物は含水率が高く塊まりまたはペースト状となり、このままでは製品になりえない。

20

燃焼灰に少量の増粘剤を加え、含水条件下にて硫酸および／またはりん酸を加えて反応せしめ、燃焼灰の含有りん酸を有効りん酸に変化させると共に含有加里苦土成分の水溶率化を高めるとともに反応物を粉末状で回収しそのまま粉砕することなく目的とするりん酸加里苦土肥料の製造方法が提案されている（特許文献2参照）。

25

この工程において重要なのは、鶏糞焼却灰に含有するアルカリ成分と酸の反応に伴う発熱を利用し系内の温度を高め余剰水分を蒸発させることにより生成物を粉末状で得ることである。しかしこの方法でも鶏糞焼却灰のりん酸成分の可溶性化、余剰水分の蒸発

において反応熱が少なく系内の温度上昇に限界があり、反応に長時間要し、りん酸成分の有効化は不十分である。

特許文献1：特開2003-238277号公報

特許文献2：特開昭57-140387号公報

5

#### 発明の開示

##### 「発明が解決しようとする課題」

本発明の第1の目的は、鶏糞焼却灰と鉍酸との反応を効率よく行って、含有する難溶性の $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  [ヒドロキシアパタイト] および $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [りん酸三石  
10 灰] をクエン酸可溶性成分に変換し有効化させると同時に生成物を中性ないし弱酸性に保ち、他の酸性肥料およびアンモニア系窒素肥料と混合することができる新規りん酸加里複合肥料であって、しかもハンドリングのより良い粉末状の形態の新規りん酸加里複合肥料の製造方法を提供することであり、

本発明の第2の目的は、そのような製造方法により製造された優れた特性を有する新  
15 規りん酸加里複合肥料を提供することである。

##### 「課題を解決するための手段」

本発明者等は鋭意研究の結果、鶏糞焼却灰粉末にアルカリ土類金属化合物粉末を加え、りん酸液またはりん酸と硫酸の混酸、あるいは硫酸で反応させ、加えたアルカリ土類金  
20 属化合物粉末と鉍酸の中和発熱を利用し反応系の温度を高め鶏糞焼却灰に含まれる石灰分、りん酸三石灰、ヒドロキシアパタイトと鉍酸の反応を促進して $\text{P}_2\text{O}_5$ 成分をクエン酸可溶性（以下、ク溶性と称す場合がある）りん酸であるりん酸二石灰 $\text{CaHPO}_4$ 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に変換させ有効化させた新規りん酸加里複合肥料であって、しかもハンドリングのより良い粉末状の新規りん酸加里複合肥料が得られることを見だし、  
25 好ましくは同時に生成物を中性ないし弱酸性に保つことにより他の酸性肥料、アンモニア系窒素肥料と混合することができる優れた新規りん酸加里複合肥料が得られることを見だし、本発明を成すに到った。

すなわち、前記課題を解決するための、本発明の第1は、鶏糞焼却灰100質量部に対し、アルカリ土類金属化合物5～200質量部を混合し、これに鉍酸を添加し、反応させることを特徴とする新規りん酸加里複合肥料の製造方法である。

5 本発明の第2は、本発明の第1、アルカリ土類金属化合物が、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、焼成貝殻、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、貝殻の粉末から選択される1種または2種以上であることを特徴とする。

10 本発明の第3は、本発明の第1または第2において、鉍酸が、りん酸、硫酸のいずれか1種またはその混合物であることを特徴とする。

本発明の第4は、本発明の第1から第3のいずれかの製造方法により製造されたことを特徴とする新規りん酸加里複合肥料である。

15

本発明の第5は、本発明の第4の新規りん酸加里複合肥料において、pHが7.0以下であることを特徴とする。

#### 「発明の効果」

20 本発明の第1に係る新規りん酸加里複合肥料の製造方法は、鶏糞焼却灰100質量部に対し、アルカリ土類金属化合物5～200質量部を混合し、これに鉍酸を添加し、反応させることを特徴とするものであり、アルカリ土類金属化合物と鉍酸の中和発熱を利用し、反応系の温度を高めて、鶏糞焼却灰と鉍酸との反応を促進し、効率よく反応を行うことができ、含有する難溶性の $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  [ヒドロキシアパタイト] および  
25  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [りん酸三石灰] をクエン酸可溶性成分に変換し有効化させると同時に生成物を中性ないし弱酸性に保ち他の酸性肥料およびアンモニア系窒素肥料と混合することができ、しかもハンドリングのより良い粉末状の形態で得られ易いという、顕著な効果を奏する。

本発明の第2は、本発明の第1の製造方法において、アルカリ土類金属化合物が、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、焼成貝殻、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、貝殻の粉末から選択される1種または2種以上であることを特徴とするものであり、安価で入手が容易である上、  
5 鈳酸との中和がよく行われ中和発熱を利用し反応系の温度を高めて鶏糞焼却灰と鈳酸との反応をより促進し、より効率よく行えるという、さらなる顕著な効果を奏する。

本発明の第3は、本発明の第1または第2の製造方法において、鈳酸が、りん酸、硫酸のいずれか1種またはその混合物であることを特徴とするものであり、安価で入手が  
10 容易である上、アルカリ土類金属化合物との中和がよく行われ中和発熱を利用し反応系の温度を高めて鶏糞焼却灰と鈳酸との反応をより促進し、より効率よく行えるという、さらなる顕著な効果を奏する。

本発明の第4は、本発明の第1から第3のいずれかの製造方法により製造されることを特徴とする新規りん酸加里複合肥料であり、鶏糞焼却灰に含有されている難溶性の $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  [ヒドロキシアパタイト] および $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [りん酸三石灰] がク  
15 エン酸可溶性成分に変換されているため効率良く有効利用できると同時に中性ないし弱酸性であるので、単独で利用することも、他の酸性肥料、アンモニア系窒素肥料と混合して利用することもでき、しかもハンドリングのより良い粉末状の形態であるという、  
20 顕著な効果を奏する。

本発明の第5は、本発明の第4の新規りん酸加里複合肥料において、pHが7.0以下であることを特徴とするものであり、確実に中性ないし弱酸性であるので、単独で利  
25 用することも、他の酸性肥料、アンモニア系窒素肥料と混合して利用することも容易にできるという、さらなる顕著な効果を奏する。

#### 発明を実施するための最良の形態

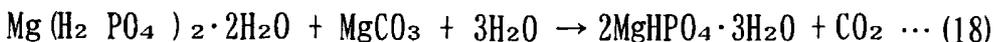
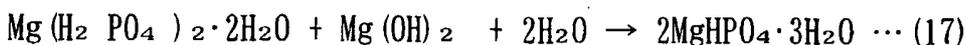
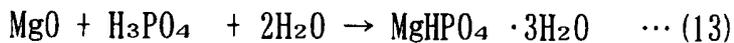
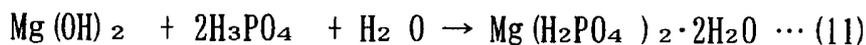
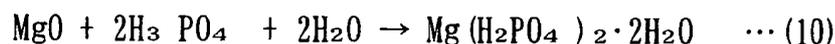
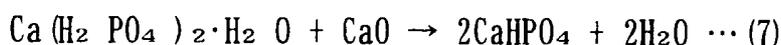
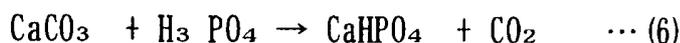
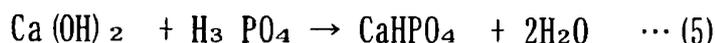
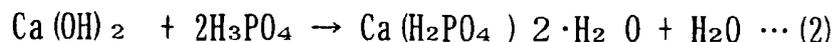
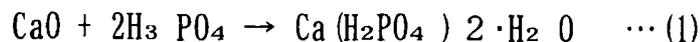
以下、本発明をさらに詳しく説明する。

鶏糞焼却灰粉末単体とりん酸液との反応はまず焼却灰中に含有する遊離CaO成分と $H_3PO_4$ との反応が優先し、その後、りん酸三石灰、ヒドロキシアパタイトと反応する。

- 5 生成物のハンドリング性を考慮すると、反応生成物はできるだけ粉末状で得られるよう、また多少の塊状物はハンマークラッシャーなどの解砕機で容易に解砕できるよう調整しなければならない。そのためにはできるだけ、生成物の粘性を小さくし固着性がない生成物が得られるよう工夫する必要がある。

- 10 そのためには添加反応させる鉍酸溶液はできるだけ高濃度の溶液が望ましく、鉍酸がりん酸の場合、粗製りん酸液であっても問題なく使用できる。粗製りん酸液とは、りん鉍石から湿式法で製造した未精製の濃縮りん酸液で、 $P_2O_5$ 成分を $H_3PO_4$ の形で含有しているものである。既存の粗製りん酸液は、 $P_2O_5$ 換算で44～48質量部のほか原料由来の硫酸を $H_2SO_4$ として4～6質量部含む。

- 15 鶏糞焼却灰粉末と粗製りん酸液とを反応させた場合、鶏糞焼却灰含有成分のりん酸石灰成分との反応に先立ちまずアルカリ土類金属化合物とりん酸との反応が優先する。  
アルカリ土類金属化合物とりん酸液との反応は次の通りである。



これらの反応が終了してから、鶏糞焼却灰中に存在するりん酸石灰成分と $\text{H}_3\text{PO}_4$ との反応が進行する。

- 5 アルカリ土類金属化合物とりん酸の初期に起こる反応は、第一りん酸塩である $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （水溶性りん酸塩）（但し、Mはアルカリ土類金属を示す）の生成反応（前記化学式（1）～（3）、（10）～（12））である。これは、反応系の $\text{H}_3\text{PO}_4$ 濃度が局所的に高濃度となり、一分子当たりの $\text{P}_2\text{O}_5$ 含有量が多い第一りん酸塩が生成しやすくなるからである。

生成する第一りん酸塩は、結晶が微細なことから、余剰水分に溶解して粘度を増加させることから、反応初期は粘性を帯びて団粒状になる。

5 反応が進行するに従って、第二りん酸塩である $\text{MHP O}_4$ および/または $\text{MH P O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (ク溶性りん酸塩) が生成する前記化学式 (4) ~ (9) と化学式 (13) ~ (18) の反応が主体となり、余剰水分を媒体としてアルカリ土類金属化合物と $\text{H}_3\text{P O}_4$ 、第一りん酸塩との間で行われる。

10 この際、 $\text{MO}$ 、 $\text{M}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MCO}_3$  は反応性が高く、上記の反応は速やかに進行し、反応熱によって系全体が高温になるため、低温 (70℃以下) では生成しない第二りん酸カルシウム無水物および/または第二りん酸マグネシウム三水和物が生成する。

15 粗製りん酸液は、りん鉱石から湿式法で製造した未精製の濃縮りん酸液で、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 成分を主に $\text{H}_3\text{P O}_4$ の形で含有しているものである。既存の粗製りん酸液は、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 換算で44~48質量部程度の濃度を有し、この濃度範囲であれば本発明の原料として問題なく使用できる。また、これよりも高濃度のものを利用することも可能である。

20 これらの反応が終了してから過剰のりん酸があれば鶏糞焼却灰中に存在する $\text{C a}_5(\text{P O}_4)_3(\text{OH})$  [ヒドロキシアパタイト] および $\text{C a}_3(\text{P O}_4)_2$  [りん酸三石灰] と $\text{H}_3\text{P O}_4$ が反応しりん酸二石灰 $\text{C aH P O}_4$ 、 $\text{C aH P O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ が生成する。一方、反応系内にアルカリ土類金属化合物量が少ない場合、りん酸二水素カリウム $\text{KH}_2\text{P O}_4$ が生成する。

25 しかし、鶏糞焼却灰粉末とりん酸液の反応では、初期反応であるアルカリ土類金属化合物のりん酸塩生成反応自体が少ないので系内の温度上昇が緩慢なため後段の反応が進みにくい。このことはりん酸成分の溶解度上昇が少ないばかりか、水分蒸発が少なく、生成物は塊状で固結しやすくしかも粘りが強く乾燥しないと粉碎できない。またりん酸液を減らし、アルカリ土類金属化合物のみ中和するに要するりん酸液量で反応させた場合りん酸成分の有効化を期待できない。

鶏糞焼却灰100質量部に対し、アルカリ土類金属化合物5~200質量部を混合し、これに鉍酸を添加すると、先ず鶏糞焼却灰中の遊離石灰およびアルカリ土類金属化合物が反応し、この反応熱により系の温度が100℃程度になり、第二りん酸塩が生成する。

また、温度上昇に伴い過剰の $\text{H}_3\text{PO}_4$ と $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  [ヒドロキシアパタイト] および $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [りん酸三石灰] とが反応し、りん酸二石灰 $\text{CaHPO}_4$ 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が生成する。

しかも余剰水分は蒸発および結晶水として取り込まれることから、付着・凝集性が低減され流動性に優れた粉末が容易に得られる。ここで得られた生成物は室温で冷却すると結晶成長すると共に結合水を取り込み粘ちょう性がなく粉末状で得られ、乾燥することなく凝集物を容易に解砕することも可能である。

上記で得られた反応物粉末は常法のパン型造粒機、ドラム造粒などで、パルプ工業から副生するリグニンスルホン酸、糖蜜などの粘結剤、りん酸液などを使用し肥料に適した粒度に湿式造粒し乾燥することによりク溶性りん酸成分および塩化カリ由来のカリを含有する粒状りん酸加里複合肥料とすることができる。

本発明で鶏糞焼却灰粉末に混合するアルカリ土類金属化合物を主成分とする粉末の原材料としては、生石灰、焼成貝殻、軽焼マグネシア、軽焼ドロマイト、消石灰、水酸化マグネシウム、軽焼ドロマイト水和物（ドロマイトプラスター）、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、貝殻粉末、苦土石灰粉末（ドロマイト粉末）などが挙げられ、このうちの1種または2種以上を使用することができる。

アルカリ土類金属化合物を主成分とする粉末の粒度は、細かいほど反応性が良好であるが、一般の工業分野で使用されているものと同様の粒度、例えば $600\mu\text{m}$ 以下であれば問題なく使用できる。

一方、鉍酸は、りん酸、硫酸のいずれか1種またはその混合物が好ましい。硫酸単味を使用すると反応物はりん酸二石灰のほか石膏が生成する。石膏は温度条件が $80^\circ\text{C}$ よ

り高いと無水石膏、半水石膏それ以下の場合2水石膏が生成する。生成物中石膏含量が多くなると肥料成分の低下とともに反応物が粘り解砕が困難となる。

5 この場合反応物を室温で静置し養生を待ち、乾燥後粉碎し、常法に従い造粒し使用することになる。鶏糞焼却灰粉末とアルカリ土類金属化合物粉との混合物と鉍酸との反応における比率は、粉末中アルカリ土類金属化合物を酸化物に換算しMOと表示した場合、MOに対し加える鉍酸は1 : 1モルで、鉍酸が $H_3PO_4$ の場合、 $MO/H_3PO_4=1.0$ とした場合、最終生成物は前記の化学反応式(1)~(18)に示すとおり $MHPO_4$ または $MHPO_4 \cdot nH_2O$ である。

10

鉍酸が $H_2SO_4$ の場合 $CaSO_4$ 、 $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ または $MgSO_4$ である。

15 しかし鶏糞含有MOは生石灰、消石灰、炭酸カルシウム、酸化マグネシウムのほかヒドロキシアパタイトおよびりん酸三石灰由来のものが多く、これらりん酸カルシウム系化合物の石灰分と酸は反応性が低いので、 $MO/H_3PO_4=1.0$ では酸過剰である。

反応性は系内の温度が高いほど良く、温度が低いと悪い。したがってMO/鉍酸モル比は反応性アルカリ分により異なるし、特にヒドロキシアパタイトは反応性が低いため、反応物の状態を見て1.0~2.0程度に調整する必要がある。

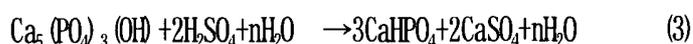
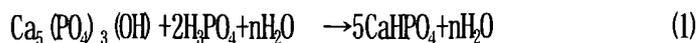
20

鉍酸がMO/鉍酸モル比1.0を下回るとりん酸成分は水溶性の $M(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ を生成し反応物は粘ちょうで塊状またはスラリー状となる。

25 また、鉍酸の量が少なくなると、反応物のpHが7.0を超え未反応MOが残存するばかりか、反応物中にりん酸三石灰、ヒドロキシアパタイトともに残存し鶏糞焼却灰中の難溶性りん酸塩の分解がほとんど進行しなくなる。

一方、鉍酸がMO/鉍酸モル比が高くなりすぎるとpHはアルカリ性を示すばかりかりん酸成分の有効化に寄与しない。

ヒドロキシアパタイト、りん酸三石灰とりん酸および硫酸との反応は次の通りである。



5

鶏糞焼却灰粉末とアルカリ土類金属化合物粉末混合物と粗製りん酸液とを反応させる装置は、両者を均一に混合攪拌できる装置であれば良く、装置の種類を問わず利用できる。

10 しかし、粉体と鉱酸との固-液反応を効率良く行うにはヘンシェルミキサーなどのせん断力の強いバッチタイプミキサーか連続反応を行うには(株)粉研パウテック製フロージェットミキサーを用い粉体の供給量を連続定量排出機にて所定量精度良く供給し、一方、鉱酸を同様連続的にフロージェットミキサーに所定量供給して粉体と酸を均一に短時間で分散させると効率的な反応を行うことができるので望ましい。

15

得られた粉末状りん酸肥料組成物は、可溶性 $\text{P}_2\text{O}_5$ 成分であるりん酸二石灰、水溶性 $\text{K}_2\text{O}$ 成分である塩化加里を主成分とするりん酸加里複合肥料として利用できる。

またこの組成物は、粉体輸送・計量時の付着・固結がほとんどないことから、製造時の生産性の向上に寄与するだけでなく、粒状りん酸加里複合肥料の製造に適した原料として利用できる。

20

前述の粉末状りん酸加里複合肥料組成物は、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ を含有する水溶液を適量添加して造粒することによって、適度な硬度を有した造粒物にできる。これは、粉末状りん酸加里複合肥料組成物の $\text{MHPO}_4$ が $\text{H}_3\text{PO}_4$ と反応して第一りん酸塩の粘性物を形成し、  
25 この粘性物が粒子同士をしっかりと結合させて、造粒物を密度の高い状態にするからである。

$H_3PO_4$ 水溶液を粉末状りん酸肥料組成物100質量部に対し $P_2O_5$ 換算で5.0～15.0質量部の割合で添加した場合は、造粒に適した粘性を発現し、且つ適度な硬度を有した造粒物が得られる。

- 5.0質量部未満の割合では第一りん酸塩の生成量が不足し、粒子同士を結合する力が弱まるので造粒性が悪化し、指先で簡単に潰せる程度の硬度の造粒物しか得られない。また、15.0質量部より多い割合では、第一りん酸塩の生成量が過剰であるため、粘性が高くなり過ぎて造粒性が悪化する。

- 造粒時に添加する $H_3PO_4$ 水溶液は、 $H_3PO_4$ を $P_2O_5$ 換算で10質量部以上含有するものが良い。造粒の良し悪しは $P_2O_5$ 濃度に依存し、高濃度であるほど単位添加量当たりの増粘効果が高くなるので、 $H_3PO_4$ 水溶液の使用量を減らすことができる。10質量部未満の濃度では、 $H_3PO_4$ 水溶液を多量に添加しなければ効果が低減するため好ましくない。

- 15 粉末状りん酸加里複合肥料組成物を造粒する際、既存の粒状肥料の製造工程で一般的に使用されている転動式造粒機、例えばパン型造粒機、回転ドラム式造粒機などを用いることによって容易に造粒できる。

- また、粉末状りん酸加里肥料組成物と糖蜜、リグニン系粘結剤を添加し湿式造粒することも可能であるが粘結剤を多量に要し、例えば固形分濃度5%のとき乾燥後2～3mmの造粒物強度は1kg程度しかなく肥料成分の低下をきたすばかりか経済的でなく好ましくない。

- 造粒物の加熱乾燥処理は、加熱乾燥温度を100～300℃程度に設定できる装置であれば使用できるが、加熱乾燥時間を容易に調整できるロータリー式ドライヤーなどの粒状肥料用の加熱乾燥機を使用することが好ましい。

得られた粒状りん酸加里複合肥料組成物は、水溶性 $P_2O_5$ を多く含み、且つ水溶性 $K_2O$ を含むことから、肥料として高い効果が期待できる。また、施肥時に飛散したり、施

肥後に雨水で流失してしまうことが少なくなるので、肥料成分を有効に利用することができる。さらに、適度な硬度を有するため、他の粒状肥料と混合して使用することも可能である。

## 5 実施例

以下、実施例および比較例により本発明を説明するが、本説明はこの実施例に限定されるものではない。

表1（鶏糞焼却灰の肥料成分分析結果）および表2に示す化学組成〔鶏糞焼却灰の化学成分（蛍光X線分析結果）〕を有する鶏糞焼却灰に、表3に示した（アルカリ土類金属化合物の種類、化学成分、粒度）アルカリ土類金属化合物粉末をミキサーで混合し、これに鉍酸を添加反応させて、りん酸成分の有効化を確認した。

表4に鶏糞焼却灰100質量部に加えるアルカリ土類金属化合物の種類および混合量、鉍酸の添加量ならびに鉍酸の種類と鉍酸中の $H_3PO_4$ 、 $H_2SO_4$ 濃度、および混合原料中のアルカリ土類金属化合物分のカルシウムおよびマグネシウム化合物を酸化物MOとして換算した値に対するモル比〔 $MO / (H_3PO_4 + H_2SO_4)$ 〕を示した。

〔表1〕

鶏糞焼却灰の肥料成分分析結果

T - $P_2O_5$	C - $P_2O_5$	W - $P_2O_5$	C - $P_2O_5$ / T - $P_2O_5$	p H
20.3%	15.5%	0.0%	76.3	12.5

〔表2〕

鶏糞焼却灰の化学成分（蛍光X線分析結果）

CaO	32.0%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20.1%
K <sub>2</sub> O	15.5%
SO <sub>3</sub>	10.0%
MgO	5.5%
Cl	5.5%
SiO <sub>2</sub>	3.0%
Na <sub>2</sub> O	3.0%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.59%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.56%
MnO	0.21%
ZnO	0.19%
Ig. Loss	3.7%
合計	99.9%

〔表3〕

アルカリ土類金属化合物の種類、化学成分、粒度

アルカリ土類金属化合物	CaO (%)	MgO (%)	粒度
消石灰	71.9	1.7	600 μm全通
軽焼マグネシア	5.0	92.0	600 μm全通
軽焼ドロマイト水和物	61.4	32.9	600 μm全通
苦土石灰	35.2	17.3	600 μm全通

[表4]

鶏糞焼却灰、アルカリ土類金属化合物、硫酸の種類と添加割合

	鶏糞焼却灰 (質量部)	アルカリ土類金属化合物		硫酸			添加量 [MO]/(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )モル比
		種類	混合量 (質量部)	りん酸と硫酸濃度		硫酸 (質量部)	
				H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)		
実施例 1	100	消石灰	5	66.2	4.5	60.9	1.85
実施例 2	100	消石灰	25	66.2	4.5	97.5	1.53
実施例 3	100	消石灰	200	66.2	4.5	420.0	1.12
実施例 4	100	軽焼マグネ シア	25	66.2	4.5	135.0	1.39
実施例 5	100	軽焼ドロマ イト水和物	25	66.2	4.5	120.0	1.43
実施例 6	100	苦土石灰	25	66.2	4.5	90.0	1.59
実施例 7	100	消石灰	25	53.0	22.8	92.5	1.53
実施例 8	100	消石灰	25	—	96.0	72.5	1.53
比較例 1	100	—	—	66.2	4.5	52.0	2.00
比較例 2	100	消石灰	1	66.2	4.5	54.5	1.97
比較例 3	100	消石灰	300	66.2	4.5	600.0	1.09

## (実施例1)

表4に示すとおり鶏糞焼却灰粉末100質量部に消石灰粉末5質量部の割合で計量し、ミキサーで混合した。該混合粉末と $\text{H}_3\text{PO}_4$ 66.2%、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 4.5%含有する粗製りん酸液60.4質量部(両者の配合比率はモル比で $\text{MO}/(\text{H}_3\text{PO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4)=1.85$ に相当)の割合になるよう(株)粉研パウテック製フロージェットミキサーで連続供給させつつ攪拌混合を行い反応させた。

実際の供給量は、鶏糞焼却灰と消石灰の混合粉末10.0kg/分、粗製りん酸液5.8kg/分を定量供給機でフロージェットミキサーに連続供給させ反応させた。

10 反応中は、反応熱により温度が上昇するため水蒸気が激しく発生した。この結果、乾燥する必要もなくサラサラして流動性が高い粉末(反応物と称す)が得られた。一部に凝集体が確認できるが手で簡単に崩せる程度のものであった。

反応物を一夜静置し、肥料成分を分析するとT- $\text{P}_2\text{O}_5$  34.2%、C- $\text{P}_2\text{O}_5$  31.5%、W- $\text{P}_2\text{O}_5$  8.9%、T- $\text{K}_2\text{O}$  11.8%、C- $\text{K}_2\text{O}$  11.7%、W- $\text{K}_2\text{O}$  10.9%、T-MgO 4.2%、C-MgO 3.0%およびpH6.2であった。

但し、Tは肥料分析法による全含有量を示し、Cは肥料分析法によるク溶性のもの含有量を示し、Wは肥料分析法による水溶性のもの含有量を示す。

20 表6(反応物のりん酸肥料成分( $\text{P}_2\text{O}_5$ )含有量)には反応物のりん酸成分に着目し、鶏糞焼却灰中に含有するりん酸三石灰およびヒドロキシアパタイトが前記段落[0040]記載の反応式(1)~(4)に従い鉍酸により、どの程度有効化されたかをク溶率(B/A)で示した。

但し、Aは鶏糞焼却灰由来のT- $\text{P}_2\text{O}_5$ の含有量を示し、Bは鶏糞焼却灰由来のC- $\text{P}_2\text{O}_5$ の含有量を示す。

ここで表6の鶏糞焼却灰由来 $\text{P}_2\text{O}_5$ 成分のク溶率は次のように求めた。

実施例1の算出を例にとれば、表4に示す原単位を基に、鶏糞焼却灰由来のT- $\text{P}_2\text{O}_5$ は(20.3質量部)=100質量部×含有量(20.3%)、加えた鉍酸由来の

T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は(29.2質量部) = 60.9質量部 × 66.2% (正りん酸濃度) × 72.42% (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含有量) であり、T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は原料中に鶏糞焼却灰由来のT-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 鉍酸由来のT-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 20.3 : 29.2の比率で含む。

- 5 反応物のT-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は分析値から34.2%であり、これは原料と同一比率であるから反応物中鶏糞焼却灰由来のT-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は34.2 × [(20.3) / (20.3) + (29.2)] = 14.02となる(表6中のA参照)。

一方、C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>については(反応物の分析値T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) = (鶏糞焼却灰由来T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) + (鉍酸由来のT-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、鉍酸由来のT-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 鉍酸由来のC-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>である

- 10 るので、鶏糞焼却灰由来C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は(反応物の分析値C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) - (鉍酸由来のT-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) であるとして求めた。

ここで鉍酸由来のT-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は34.2 × [(29.2) / (20.3) + (29.2)] = 20.2、したがって鶏糞焼却灰由来C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = (31.5) - (20.2) = 11.3となる(表6中のB参照)。

- 15

以下実施例2~8、比較例1~3について同様にして求めた。

表6中鶏糞焼却灰のみを粗製りん酸液で反応させた比較例1のク溶率76.6%と比較すると実施例1は80.8%であり、りん酸成分が有効化されたことが判る。

- 20 実施例2~8および比較例1~3についても同様にフロージェットミキサーで反応させ同様に反応物のT-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を測定した。結果は表6に一括して示した。なお、フロージェットミキサー連続反応における設定は表5(フロージェットミキサー連続反応における原料設定)に記載したとおりである。

〔表5〕

フロージェットミキサー連続反応における原料設定

	混合原料 (k g / 分)	鉍酸 (k g / 分)
実施例 2	10.0	7.8
実施例 3	5.0	7.0
実施例 4	5.0	5.4
実施例 5	5.0	4.8
実施例 6	5.0	7.2
実施例 7	5.0	7.4
実施例 8	5.0	5.8
比較例 1	10.0	5.2
比較例 2	10.0	5.4
比較例 3	5.0	7.5

[表6]

反応物のりん酸肥料成分 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 含有量

	T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)		C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)		鶏糞由来 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> のク 溶率 B/A (%)	W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)
	反応物 T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	内鶏糞焼却 灰由来 T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (A)	反応物 C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	内鶏糞焼却 灰由来 C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (B)		
実施例 1	34.2	14.0	31.5	11.3	80.8	8.9
実施例 2	39.8	12.1	38.2	10.5	86.7	8.6
実施例 3	41.7	3.8	41.4	3.2	84.3	6.6
実施例 4	38.4	9.2	37.1	7.9	85.8	7.1
実施例 5	36.0	9.4	35.0	8.4	89.3	7.7
実施例 6	29.2	9.3	28.2	8.3	89.3	6.8
実施例 7	31.9	11.6	31.5	11.2	96.6	9.6
実施例 8	12.4	12.4	11.8	11.8	95.2	1.4
比較例 1	31.6	14.2	28.3	10.9	76.7	10.4
比較例 2	32.2	14.1	29.0	10.9	77.3	9.4
比較例 3	41.5	2.7	41.0	2.2	81.7	5.1

- 実施例 1～8 では、反応物の鶏糞焼却灰由来  $P_2O_5$  成分のク溶率は、比較例 1 に対し全て高くなっていった。一方  $P_2O_5$  以外の肥料成分は表 7（反応物の  $P_2O_5$  以外の肥料成分および pH）に示すとおりであった。  $K_2O$  成分は鶏糞焼却灰に含有する未反応の塩化カリウム、および実施例 1、2 では未反応の塩化カリウムのほか新たに生成したりん酸二水素カリウム由来である。

〔表 7〕

反応物の  $P_2O_5$  以外の肥料成分及び pH

	T - $K_2O$ (%)	C - $K_2O$ (%)	W - $K_2O$ (%)	T - $MgO$ (%)	C - $MgO$ (%)	pH
実施例 1	11.8	11.7	10.2	4.2	3.0	6.2
実施例 2	10.0	9.7	8.3	3.2	2.5	5.9
実施例 3	4.2	4.2	3.7	2.0	1.5	5.8
実施例 4	8.9	8.6	8.1	13.1	11.9	6.1
実施例 5	8.8	8.2	7.6	8.8	8.1	6.0
実施例 6	10.2	10.0	8.9	6.2	4.1	6.8
実施例 7	10.3	9.7	9.1	4.7	3.7	5.8
実施例 8	10.8	10.6	9.9	4.2	3.5	5.9
比較例 1	12.6	12.4	11.1	5.2	3.8	6.5
比較例 2	12.5	12.4	11.0	5.1	3.4	6.5
比較例 3	2.4	2.1	1.8	1.1	0.5	6.0

- 10 また、反応物の組成を粉末 X 線回折で同定した結果ならびにハンドリング性を表 8 に示した。

〔表8〕

反応物の粉末 X線解析結果および状態

	粉末 X線解析で同定された結晶相	反応物の状態
実施例 1	りん酸二石灰無水塩 りん酸二水素カリウム 硫酸カルシウム無水塩 塩化カリウム ヒドロキシアパタイト	サラサラして流動性が高く、一部凝集体が確認できるが、手で簡単に崩せる程度であった。
実施例 2	りん酸二石灰無水塩 りん酸二水素カリウム 硫酸カルシウム無水塩 塩化カリウム ヒドロキシアパタイト	サラサラして流動性が高く、一部凝集体が確認できるが、手で簡単に崩せる程度であった。
実施例 3	りん酸二石灰無水塩 硫酸カルシウム無水塩 塩化カリウム ヒドロキシアパタイト	サラサラして流動性が高く、一部凝集体が確認できるが、手で簡単に崩せる程度であった。
実施例 4	りん酸二石灰無水塩 りん酸二苦土三水塩 塩化カリウム ヒドロキシアパタイト	サラサラして流動性が高く、一部凝集体が確認できるが、手で簡単に崩せる程度であった。
実施例 5	りん酸二石灰無水塩 りん酸二苦土三水塩 塩化カリウム ヒドロキシアパタイト	サラサラして流動性が高く、一部凝集体が確認できるが、手で簡単に崩せる程度であった。
実施例 6	りん酸二石灰無水塩 りん酸二苦土三水塩 硫酸カルシウム無水塩 塩化カリウム ヒドロキシアパタイト	サラサラして流動性が高く、一部凝集体が確認できるが、手で簡単に崩せる程度であった。
実施例 7	りん酸二石灰無水塩 塩化カリウム ヒドロキシアパタイト 硫酸石灰無水塩	サラサラして流動性が高く、一部凝集体が確認できるが、手で簡単に崩せる程度であった。
実施例 8	りん酸二石灰無水塩 塩化カリウム ヒドロキシアパタイト 硫酸石灰無水塩	手で簡単に崩せる程度の凝集体になった。

表 8 の 続 き

比較例 1	りん酸二石灰無水塩 りん酸二水素カリウム りん酸三石灰 塩化カリウム ヒドロキシアパタイト	反応物は粉末にならず、粘性が増して塊になった。
比較例 2	りん酸二石灰無水塩 りん酸二水素カリウム りん酸三石灰 塩化カリウム ヒドロキシアパタイト	反応物は粉末にならず、粘性が増して塊になった。
比較例 3	りん酸二石灰無水塩 硫酸カルシウム無水塩 塩化カリウム ヒドロキシアパタイト	サラサラして流動性が高く、一部凝集体が確認できるが、手で簡単に崩せる程度であった。

- 表 6～8 から明らかなように、本発明のりん酸加里複合肥料組成物は、サラサラして流動性が高く、一部凝集体が確認できるが手で簡単に崩せる程度であり、ハンドリング性は良好であった。また、鶏糞焼却灰由来の  $P_2O_5$  のク溶率は 80% を超えており、本発明で目的とするりん酸の有効化に適したものであった。

- それに対して比較例 1、比較例 2 ではアルカリ金属化合物を配合しない、または配合比率が 5 質量部以下では、反応時の発熱量が小さく、そのため蒸気の発生が充分でなく反応物は粘性の大きい塊となる。そして難溶性りん酸塩の分解（有効化）が充分に進行しない。

比較例 3 のように、アルカリ金属化合物の配合比率が 300 質量部を超えると、反応時の発熱量、鶏糞焼却灰の有効化に関しては表 6、鶏糞焼却灰由来  $P_2O_5$  のク溶率 81.7% と問題ないが鶏糞焼却灰の利用量が少なくなってしまうので好ましくない。

- これらのことから本発明における鶏糞焼却灰中の  $P_2O_5$  の有効化は、鶏糞焼却灰中のりん酸三石灰が鉱酸と反応してりん酸二石灰になる前記段落 [0040] 記載の反応式 (2) および (4) が支配的で、ヒドロキシアパタイトの分解反応は少ないものと想定できる。

## (実施例9)

実施例2の反応物の造粒例；

- 実施例2で得られた反応物を5.0kg採取して、 $P_2O_5$ 濃度30.0質量%の $H_3PO_4$ 水溶液1.7kg ( $P_2O_5$ 0.5kgに相当、反応物に対して、10.0質量部の $P_2O_5$ )をミキサーにて加え混合分散した。

これをパン型造粒機にて回転転動させ清水を噴霧しながら粒径1.0~5.0mm程度に造粒した。これを電熱式乾燥機に移し100℃で3時間加熱乾燥して粒状物を得た。2.38~2.83mmの大きさの粒10個を抜き取り圧壊強度を測定したところ、平均値で2.1kgであった。これは指では潰すことのできない程度の硬度であった。

- 10 この粒状物のT- $P_2O_5$ 、C- $P_2O_5$ 、W- $P_2O_5$ 、T- $K_2O$ 、C- $K_2O$ 、W- $K_2O$ 、T-MgO、C-MgOおよびpHを肥料分析法に従い測定した結果を表9に示す。

## (実施例10)

実施例3の反応物の造粒例；

- 15 実施例3で得られた反応物を5.0kg採取し、固形分濃度80%の糖蜜313g (固形分250gに相当、反応物に対して5質量部)を加えミキサーにて加え混合分散した。

これをパン型造粒機にて回転転動させ清水を噴霧しながら粒径1.0~5.0mm程度に造粒した。これを電熱式乾燥機に移し100℃で3時間加熱乾燥して粒状物を得た。

20 2.38~2.83mmの大きさの粒10個を抜き取り圧壊強度を測定したところ、平均値で1.3kgであった。

この粒状物のT- $P_2O_5$ 、C- $P_2O_5$ 、W- $P_2O_5$ 、T- $K_2O$ 、C- $K_2O$ 、W- $K_2O$ 、T-MgO、C-MgOおよびpHを肥料分析法に従い測定した結果を表9に示す。

- 25 このように本発明の肥料は有効態りん酸ならびにカリを含む新規りん酸加里複合肥料である。もし、 $K_2O$ 成分を増加させたい場合は混合粉体を調整する際、または反応物を造粒する際、塩化カリウムなどの成分を適量加えればよい。

[表9]

		T <sup>-</sup> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	C <sup>-</sup> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	W <sup>-</sup> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	T <sup>-</sup> K <sub>2</sub> O (%)	C <sup>-</sup> K <sub>2</sub> O (%)	W <sup>-</sup> K <sub>2</sub> O (%)	T <sup>-</sup> MgO (%)	C <sup>-</sup> MgO (%)	pH
実施例 9	実施例 2 の造粒例	40.1	38.9	9.5	9.2	8.9	8.0	3.0	2.7	5.0
実施例 10	実施例 3 の造粒例	41.2	41.1	6.4	4.0	3.9	3.5	1.9	1.7	5.8

### 産業上の利用可能性

- 本発明の新規りん酸加里複合肥料の製造方法は、鶏糞焼却灰100質量部に対し、アルカリ土類金属化合物5～200質量部を混合し、これに鉍酸を添加し、反応させることを特徴とするものであり、アルカリ土類金属化合物と鉍酸の中和発熱を利用し、反応系の温度を高めて、鶏糞焼却灰と鉍酸との反応を促進し、効率よく反応を行うことができ、含有する難溶性の $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  [ヒドロキシアパタイト] および $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [りん酸三石灰] をクエン酸可溶性成分に変換し有効化させると同時に生成物を中性ないし弱酸性に保ち他の酸性肥料およびアンモニア系窒素肥料と混合することができ、
- 10 しかもハンドリングのより良い粉末状の形態で得られ易いという、顕著な効果が得られ、本発明の製造方法により製造された新規りん酸加里複合肥料は、鶏糞焼却灰に含有されている難溶性の $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  [ヒドロキシアパタイト] および $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [りん酸三石灰] がクエン酸可溶性成分に変換されているため効率良く有効利用できると同時に中性ないし弱酸性であるので、単独で利用することも、他の酸性肥料、アンモニア
- 15 系窒素肥料と混合して利用することもでき、しかもハンドリングのより良い粉末状の形態であるという、顕著な効果を奏するので、産業上の利用価値は甚だ大きい。

## 請求の範囲

1. 鶏糞焼却灰100質量部に対し、アルカリ土類金属化合物5～200質量部を混  
5 合し、これに鉍酸を添加し、反応させることを特徴とする新規りん酸加里複合肥料の製  
造方法。
2. アルカリ土類金属化合物が、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウ  
ム、焼成貝殻、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイ  
10 ト、貝殻の粉末から選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項1記  
載の製造方法。
3. 鉍酸が、りん酸、硫酸のいずれか1種またはその混合物であることを特徴とする  
請求項1または請求項2記載の製造方法。  
15
4. 請求項1から請求項3のいずれかに記載の製造方法により製造されたことを特徴  
とする新規りん酸加里複合肥料。
5. pHが7.0以下であることを特徴とする請求項4記載の新規りん酸加里複合肥  
20 料。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/306595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
**C05B11/04** (2006.01), **C05F3/00** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C05B1/00-C05G5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 JMEDPlus (JDream2), JST7580 (JDream2), JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-183680 A (Sanko Kabushiki Kaisha), 09 August, 1991 (09.08.91), (Family: none)	1-5
A	JP 2-107584 A (Masahiro SATO), 19 April, 1990 (19.04.90), (Family: none)	1-5
A	JP 2003-321287 A (Murakashi Lime Industry Co., Ltd.), 11 November, 2003 (11.11.03), (Family: none)	1-5
A	JP 58-91093 A (Murakashi Lime Industry Co., Ltd.), 30 May, 1983 (30.05.83), (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
 19 April, 2006 (19.04.06)

Date of mailing of the international search report  
 25 April, 2006 (25.04.06)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306595

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,A	JP 2006-89341 A (Katakura Chikkarin Kabushiki Kaisha), 06 April, 2006 (06.04.06), (Family: none)	1-5
P,A	JP 2005-126252 A (Katakura Chikkarin Kabushiki Kaisha), 19 May, 2005 (19.05.05), (Family: none)	1-5
P,A	JP 2005-145785 A (Katakura Chikkarin Kabushiki Kaisha), 09 June, 2005 (09.06.05), (Family: none)	1-5
P,A	JP 2005-263974 A (Kabushiki Kaisha Efui Sekkai Gijutsu Kenkyusho), 29 September, 2005 (29.09.05), (Family: none)	1-5
P,A	JP 2006-1819 A (Tokyo-To), 05 January, 2006 (05.01.06), & WO 2005/123629 A1	1-5
P,A	JP 2006-22124 A (Nishinippon Chicken Kabushiki Kaisha), 26 January, 2006 (26.01.06), (Family: none)	1-5

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C05B11/04(2006.01), C05F3/00(2006.01)

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C05B1/00 ~ C05G5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JMEDPlus(JDream2), JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 3-183680 A (三興株式会社) 1991.08.09 (ファミリーなし)	1~5
A	JP 2-107584 A (佐藤 昌弘) 1990.04.19 (ファミリーなし)	1~5
A	JP 2003-321287 A (村樫石灰工業株式会社) 2003.11.11 (ファミリーなし)	1~5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.04.2006

国際調査報告の発送日

25.04.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 達也

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

9285

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 58-91093 A (村樫石灰工業株式会社) 1983.05.30 (ファミリーなし)	1~5
E, A	JP 2006-89341 A (片倉チッカリン株式会社) 2006.04.06 (ファミリーなし)	1~5
P, A	JP 2005-126252 A (片倉チッカリン株式会社) 2005.05.19 (ファミリーなし)	1~5
P, A	JP 2005-145785 A (片倉チッカリン株式会社) 2005.06.09 (ファミリーなし)	1~5
P, A	JP 2005-263974 A (株式会社エフイ石灰技術研究所) 2005.09.29 (ファミリーなし)	1~5
P, A	JP 2006-1819 A (東京都) 2006.01.05 &WO 2005/123629 A1	1~5
P, A	JP 2006-22124 A (西日本地研株式会社) 2006.01.26 (ファミリーなし)	1~5