

File No. 26

難溶性加里資源とその利用

加里（カリウム、K）は地殻に多く存在するアルカリ金属元素で、重要な化学原料のほか、植物栄養の三大栄養素の一つとして農業生産に欠かせない肥料成分である。なお、農業・園芸分野ではカリウムを加里と呼ばれる。

植物体内に於ける加里の生理作用は光合成の光りん酸化反応において ATP の合成・転流の促進、植物体内の浸透圧の調整等を通して、デンプン、タンパク質の生成、移動、蓄積に働く。加里は植物体内ではカリウムイオン（ K^+ ）の形で存在して、植物体内での転流も容易であるため、欠乏症は旧葉より発生し、葉の先端や葉縁が黄化するほか果実の肥大が衰え、味、外観ともに悪くなるなどの症状を生じる。

通常、化学肥料としての加里は塩化加里の形で生産することが多い。塩化加里はそのままの形で肥料として使用するほか硫酸加里、硝酸加里、りん酸加里などの加里肥料に加工される。

加里は強い化学反応性を有し、電子を失ってカリウム陽イオン（ K^+ ）になりやすいため、自然界から単体の加里を産出しない。加里は様々な元素と結合して化合物として地殻のおよそ 2.6% を占めており、2.8% を占めるナトリウムに次いで地殻中で存在量が 7 番目に占める元素である。

通常、生産コストの関係で塩化加里はほぼすべてが固体の可溶性塩化カリウム鉱物（シルビン、カーナリット等）と液体の塩湖鹹水（かんすい）から作られたものである。アメリカ地質調査所（United States Geological Survey、USGS）の報告によれば、2017 年現在、各国から発表されたデータにより確認された商業的採掘可能な可溶性加里資源量（純 K_2O に換算、以下同）が約 39 億トンで、推定埋蔵量が 380 億トンにも達する。なお、現在の生産レベルから、現時点ではすでに確認された商業的採掘可能な可溶性加里資源だけでも約 200 年の採掘に耐える。

但し、これらの可溶性加里資源は分布が非常に偏り、主にカナダ、ロシア、ベラルーシ、などの数ヶ国に分布されている。表 1 は 2017 年末現在に確認された採掘可能な可溶性塩化カリウム鉱物と塩湖鹹水の加里資源量を示す。ヨルダンまでの上位 11 ヶ国は可溶性加里資源の約 95% 以上を占めている。

しかし、可溶性加里資源のほか、岩石や土壌にも膨大な量の加里を含んでいる。これらの加里は大体けい素やアルミニウムの酸化物などと共結晶して、ケイ酸塩鉱物を構成している。また、一部が硫黄などと結合して、硫酸塩鉱物を構成することもある。水には不溶で、植物が吸収利用できないため、難溶性加里資源と呼ばれている。

難溶性加里資源は主にカリ長石、霞石、明礬石、イライト、カリ砂質頁岩、海緑石砂岩などがある。以下はこれらの難溶性加里鉱物について簡単に紹介する。

表 1. 2014～2017 年世界加里生産量と 2017 年末現在確認された採掘可能な加里資源量

国名	加里生産量 (K ₂ O 換算、万トン)				商業的採掘可能な資源量(万トン)	
	2014 年	2015 年	2016 年	2017 年	資源量	K ₂ O 換算
カナダ	1,100	1,100	1,080	1,200	420,000	100,000
ロシア	738	740	648	720	300,000	50,000
ベラルーシ	629	650	618	640	310,000	75,000
中国	440	420	620	620	NA	36,000
アメリカ	85	77	50	48	100,000	21,000
ドイツ	300	300	280	290	NA	15,000
チリ	120	120	120	120	NA	15,000
ブラジル	31	31	30	30	170,000	24,000
イスラエル	177	180	205	220	NA	27,000
ヨルダン	126	125	120	130	NA	27,000
スペイン	72	70	67	68	NA	4,400
イギリス	61	61	45	45	NA	4,000
その他の国	5	5	48	50	25,000	9,000
世界合計	3,880	3,880	3,930	4,200	NA	390,000

註：一部の国は、K₂O に換算された加里採掘可能な資源量しか公開されていないため、採掘可能な資源量を NA とする。

データ出所：アメリカ地質研究所

1. カリ長石 (orthoclase)： 正長石とも呼ばれ、ケイ酸塩鉱物の 1 種である (図 1)。化学組成は KAlSi₃O₈、K₂O 含有量 10～13%、陶磁器の原料に多く使用される。色は肌色や桃色のような黄みのかかった淡紅色を呈することが多い。他にサニディン (sanidine、玻璃長石)、微斜長石など同じグループの加里を含有するアルカリ長石もある。カリ長石は構造が非常に安定で、常温常圧の条件ではフッ酸以外の無機酸やアルカリには溶けない。



図 1. カリ長石 (中国産)



図 2. 霞石 (中国産)

2. 霞石 (nepheline) : ケイ酸塩鉱物の 1 種で、火成岩が形成する際にナトリウムとカリウムが多く、二酸化ケイ素が不足することで形成したアルカリ性火成岩である (図 2)。化学組成は $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$ 、 K_2O 含有量 5~8% である。理化学的性質がカリ長石に似ている。色は白色、灰色、淡褐色の他、無色透明のものも存在するが、多くが霞のかかったように曇っている。曇っていないものでも、塩酸などの強酸に入れると一部が溶け出し、白濁して霞のかかったように曇ることから鉱物名の由来である。強酸に極一部が溶ける。

3. 明礬石 (alunite) : カリウム・アルミニウムを含む硫酸塩鉱物の 1 種である (図 3)。化学組成は $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 、 K_2O 含有量 0.3~5% である。白色あるいは黄・褐・紅を帯びた白色の塊状、繊維状または葉片状でガラス状の光沢がある。噴気や熱水で変質した火山岩中などに産する。熱硫酸と熱塩酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムに溶ける。

4. イライト (illite) : フィロケイ酸塩鉱物または層状のアルミノケイ酸塩鉱物に属する粘土の 2 次鉱物である。化学組成は $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$ 、 K_2O 含有量 6~9% 前後である。粘土鉱物として、泥質堆積岩・熱水変質帯・中性-酸性岩の風化物に多く存在して、雲母類からも形成されることもある。イエロークレイとも呼ばれている。水には溶けないが、強酸や強アルカリには溶ける。

5. 海緑石砂岩 (glaucanite sandstone) : 海に堆積して形成した層状のアルミノケイ酸塩鉱物の 1 種である (図 4)。化学組成は $\text{K}_{1-x}(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{3+x}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 、 K_2O 含有量 2~7% である。青緑、緑、黄緑を呈することから海緑石と呼ばれる故である。強酸や強アルカリには溶ける。



図 3. 明礬石 (ドイツ産)



図 4. 海緑石砂岩 (石川県産)

6. カリ砂質頁岩 : 頁岩の 1 種で、カリ長石、雲母などの破片が泥などに堆積して形成された鉱物である。 K_2O 含有量 3~9%、バラツキが大きい。強酸や強アルカリには溶ける。

これらの難溶性加里鉍物の資源量は可溶性加里資源の数 10～数 100 倍もあり、特にカリ長石が世界中に広く分布して、無尽蔵と言っても過言ではない。ただし、これらの加里はほとんどケイ酸アルミニウムのカリウム結晶体で、水には不溶で、植物に吸収利用されない。その利用に当って、まず鉍物の結晶構造を破壊して、水溶性又は可溶性の加里に変換させる必要がある。今まで、アメリカ、ドイツ、日本、ロシア、中国、メキシコなどは難溶性加里鉍物の有効利用に関する研究を行った。

難溶性加里鉍物を可溶性加里に変換する方法は、大まかに焙焼法、高温熔融法、化学分解法、微生物分解法に分けられる。以下はこれらの変換方法を簡単に紹介する。

1. 高温熔融法： カリ長石に助剤、アルカリ分解剤を添加して加熱熔融することによりカリ長石の結晶構造が破壊され、ク溶性加里に変換される。助剤はドロマイトや石灰石、アルカリ分解剤は水酸化ナトリウムや水酸化カリウムを使う。熔融温度は 1000～1200℃で、 $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ などのク溶性の固溶体が生成される。著者は中国メーカーを指導して、 K_2O 含有量 10%以上のカリ長石を原料として水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ドロマイトを助剤にして日本の肥料登録基準を満たすけい酸加里肥料を生産し、日本にも輸出している。

但し、カリ長石は秩序の高い結晶構造をもっているため、加熱熔融によりク溶性加里への転化率が高くても 80%までである。加熱熔融条件が不適の場合は転化率が 50%未満もあり得る。

2. 焙焼法： 高温焙焼により難溶性加里鉍物に含まれる加里が K_2O の形で揮散し、煙と一緒に排出される。その排気ガスを集塵装置で処理して、 KCl や K_2CO_3 の水溶性加里の形で回収することができる。鉍物中の加里が焙焼による揮発率が低いが、製鉄工場やセメント工場など焙焼炉の副産物として試験的に行うところがある。著者が知っている限り、第 2 次世界大戦前にすでに国内と台湾のセメント工場が集塵した灰を加里肥料として販売していた。戦後も国内数か所のセメント工場が国の補助金で回収装置を設置して、回収した加里を塩化加里として販売したことがあったが、採算が取れないため、すでに事業を中止した。

3. 化学分解法： 強酸またはアルカリを使って、低温（100～180℃）加圧の環境で加里鉍物を分解し、加里を溶出する手法である。使用する薬品の種類により硫酸分解法、塩酸分解法または水酸化ナトリウム分解法、還元法などに分けられる。

現時点では、硫酸または塩酸を使って、加圧加熱の条件で海緑石砂岩とイライトを KCl 、 K_2SO_4 と AlCl_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ に分解して回収する方法はすでに確立された。鉍物中の加里分解回収率が 60～80%である。カリ長石は結晶構造が非常に頑固であるため、化学分解が困難である。

また、焙焼した脱水明礬石を原料にして還元剤を使って、加熱加圧の条件で K_2SO_4 及び

Al_2O_3 に分解して回収する方法が工業化された。1960 年代、旧ソ連はアゼルバイジャン共和国に硫酸加里 17 万トン／年のパイロット工場を建設した。また、第 2 次世界大戦中にアメリカもユタ州の明礬石を利用して硫酸加里 35 万トン、酸化アルミニウム 16 万トン／年の工場を建設したことがある。但し、上記の工場は採算が取れないため、早くも生産停止した。

4. 微生物分解法： 微生物を利用して、難溶性加里鉱物の自然風化過程を加速させ、鉱物の結晶構造を分解して加里を植物に利用できる形に転換させる手法である。実験結果によれば、細菌中の *Bacillus mucilaginosus* と *Bacillus circulans* 属の枯草菌はケイ酸塩鉱物の分解能力が高く、真菌中の *Piloderma* sp.、*Rock-eating fungi* と *Aspergillus niger* などは不溶性のカリウム、ケイ素、アルミニウムを溶解させる能力があることを判明した。霞石やイライト、海緑石の粉末を材料として、20~40 日培養した場合は加里が培養液に浸出されたことが確認された。その分解率が 12~50% である。但し、微生物の増殖には外部からの栄養素を与える必要があり、鉱物の分解速度も非常に緩慢であるため、現状では実用化の目途が立っていない。

難溶性加里鉱物から加里肥料を生産するには最も大きな問題は生産コストである。生産工程が複雑であるため、設備投資が膨大で、生産効率が悪く、残渣や排気ガスの処理にも手間がかかる。2015 年現在、可溶性加里資源から塩化加里 1 トンを生産するのにかかる平均的な生産コストは、ロシアが 160 米ドル、ベラルーシが 170~180 米ドル、カナダが 200~220 米ドル、ヨルダンが 230 米ドル、イスラエルが 230~240 米ドルである。一方、カリ長石を原料に高温熔融法を使用して可溶性加里 20% を含有するケイ酸加里 1 トンを生産するコストは約 650 米ドルである。化学分解法の生産コストがやや低いが、それでも硫酸加里 1 トンの生産コストは 1,000 米ドルを超えた。計算上、塩化加里の国際市場価格が 800 米ドル／トン以上にならないと、難溶性加里鉱物から加里肥料を製造することはコスト的に無理である。すでに確認した可溶性加里資源だけで約 200 年の採掘期間が維持でき、推定される可溶性加里資源が 1,000 年以上の需要を満たす現状では、難溶性加里資源の有効利用は机上の空論である。