肥料固結防止剤としての応用

荒 井 明 彦

花王石鹼株式会社家庭品研究所（墨田区文花2丁目）

Application of Surfactants for Anti-Caking Agents of Fertilizer.

Haruhiko ARAI

Household Goods Research Laboratories Kao Soap Co., Ltd.

(2-Chōme, Bunka, Sumidaku, Tokyo)

1 ま え が き

化学肥料として大量生産されている尿素，硫酸アンモニウム（硫酸），硝酸アンモニウム（硝安）などを長期保存した場合固結を起し，作業性を著しく低下させた。したがって，作業性を向上するため種々の固結防止対策が検討された。

化学肥料の固結の問題は非常に古く，1920年に硝安の固結機構に関する研究が行なわれ，水分が重要な役割を演ずることが明らかにされた¹⁾。その後，硫酸，複合肥料などの固結機構も検討された。一方，固結防止対策もいろいろと検討され，多くの報告がある。

界面活性剤の固結防止効果に関する報告は多くあるが，論文は非常に少なく，特許が主であり，かつほとんど化学肥料である。いずれにしろ，界面活性剤は著者の知る範囲内で化学肥料業界で使用されている。なお，界面活性剤の固結防止剤としての使用量は不明である。

本稿においては固結現象および対策や固結防止剤を簡単に述べたのち，この分野でどのような界面活性剤がどのように利用されているかをまとめた。なお，化学肥料

以外の固結性物質についても著者の知る範囲で付記した。

2 固結現象および固結防止対策

固結現象についてはすでに多くの研究者によって検討され^{2)~4)}，固結は粒子表面に吸着した水分，または粒子内部から表面に移行してきた水分によって粒子表面が溶解し，粒子間にその飽和溶液を生成し，温度や湿度変化によって，この飽和溶液から容易に再結晶が起り，その際粒子間に橋カケを作ること，または化学反応によって起こることが明らかとなった。そして，この現象を起こす（あるいは促進する）に必要な因子および影響因子を表-1に示した。

したがって，固結を防止するためには表-1の固結に必要な因子を除去すればよい。この対策も表-1に示した。いずれにしろ，表-1に示した対策は固結性物質の貯蔵条件や形状の調節と固結防止を目的とした物質を添加する方法とに大別できる。なお，固結防止を目的として添加された物質を固結防止剤という。

表-1 固結因子の固結防止対策

因 子	理 由 ・ 原 因	対 策
必要因子	1 含 水 量	固体粒子表面を溶解する水分
	2 粒子集合接触	2個以上の粒子が接触
	3 水 溶 解 性	溶解度の大きいものほど固結しやすい
	4 晶 出 物 結 晶 形 組 成	導入水が溶解に使われ，生成溶液から晶出した結晶の形状と組成とが適当であるとき
	5 含水量経時振動	吸湿→乾燥→吸湿→を繰り返すことにより起こる
影響因子	6 粒 径（粒形）	粒径が小さいほど（接触面積大）固結しやすい
	7 圧 力	接触間隔を接近させる。固体の水溶解性を大にする
	8 温 度	温度の上昇は溶解量を増し，低下は橋カケ性結晶を生成
	9 加 圧 時 間	
	10 相 転 移，熟 成	とくに硝酸アンモニウム
		粗大結晶，球状結晶，吸着剤 推積を避ける 完全冷却後包装 化学反応後包装 固溶化体，相転移を消失

3 固 結 防 止 剤

固結防止剤として必要な性質は固結防止効果のほかに、固結性物質の化学的性質を変えないことである。したがって、微量添加によって固結防止効果が期待できる物質ほど好ましい。現在、使用されている固結防止剤による固結防止方法はつぎのように大別できる。1) カオリン、活性アルミナのような無機不溶性微分体^{5), 6)} または脂肪酸カルシウム塩のような有機不溶性微分体⁷⁾ を固結性物質と混合し、固結性物質粒子—粒子の直接接触を防止する方法。この種の固結防止剤は特異性がなく、各種固結性物質に適用されるが、充分な固結防止効果を得るためには数%添加する必要がある。2) 陽イオン界面活性剤⁸⁾、パラフィン⁹⁾、ポリ酢酸ビニル¹⁰⁾、尿素にホルマリン処理¹¹⁾ のような固結性物質を防水性皮膜でコーティングし、水分の出入をしゃ断し、粒子間に橋かけ性結晶の生成を防止する方法。この種の固結防止剤も特異性がなく、各種固結性物質に適用できるものが多い。なお、固結防止効果は 1) の方法より少量添加で期待できる。3) 各種界面活性剤を硫酸の晶出工程で添加すると固結を起こしにくい粗大な結晶硫酸が得られる^{12), 13)}。または、アシッドマゼンタは硫酸に対し結晶癖変性作用を有し、著しい固結防止効果を示すことが認められているように結晶癖変性によって防止する方法がある¹⁴⁾。なお、前述の固結防止機構で最も微量添加で、かつ効果的なのは、3), 2), 1) の順であろう。

さて、界面活性剤による固結防止機構は前述のいずれの方法によるか、界面活性剤の種類そのうえ固結性物質の種類と非常に複雑なため、一概に論ずることはできない。したがって、おのおのの固結性物質に対する界面活性剤別に防結効果をまとめた。なお、固結強度の測定法は種々あるが Adams⁵³⁾ の方法のように試料を各種の使用条件に応じて成型し、これを破壊試験機にかけられる場合が多い⁵⁾。

4 界面活性剤による固結防止効果

4.1 脂肪酸およびその誘導体

脂肪酸およびその誘導体による固結防止は前述の 1), 2) のいずれかの機構によるであろうが明らかになっていない。よって、特許公告に示された固結防止剤について示す。脂肪酸カルシウム、マグネシウム、アルミニウムを硝酸^{7), 15)} やヘキサメチレンテトラアミン¹⁶⁾ の固結防止剤として、飽和または低度不飽和高級脂肪酸を尿素有の固結防止剤として¹⁷⁾、脂肪酸とポリエチレンポリアミンまたは脂肪酸とポリエチレンポリアミン N-オキシエチル誘導体との縮合物などを固結性物質の固結防止剤として¹⁸⁾、脂肪酸または脂肪酸誘導体、脂肪族炭化水素およびそれらの混合物よりなる群から選ばれた尿素 adduc-

tifying agent によって処理した不活性無機ケイ素質分離剤の微砕粒子との混合物を尿素有の固結防止剤として¹⁹⁾、脂肪酸または脂肪酸塩、シリコン、脂肪族アミン、これらの混合物などによって複合肥料の固結防止剤として²⁰⁾、または C₆ 以上の飽和または不飽和脂肪酸と C₆ 以下の脂肪族一価アルコールとのエステルを尿素有の、硫酸、硝酸、複合肥料の固結防止剤として²¹⁾ 使用できるとの特許が出願された。しかし、この種の固結防止剤による固結防止効果を得るためには、固結性物質に対し 0.1 wt% 以上添加することが必要で、ある場合には数% 添加することが必要であるといわれているようにあまり好ましい方法ではない。

4.2 陰イオン性界面活性剤 (4.1 以外)

アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの陰イオン性界面活性剤は硫酸などの固結防止剤として工業的に使用されているがその固結防止機構は明らかではない。しかし、添加量が少なく、一般には 0.001~0.1% の添加量であることから前述の 2) または 3) の機構によって固結防止効果を有するものと考えられるが明らかにされていない。よって、特許公告などに示された固結防止剤について示す。

アルキルアリルスルホン酸ナトリウム^{22)~24)} やアルキル硫酸塩¹³⁾ は硫酸や硝酸²⁵⁾ 複合肥料の固結防止剤として、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムのような陰イオン界面活性剤とベントナイト、カオリンのような不溶性無機物質との併用によって尿素、硫酸、硝酸、複合肥料などの固結防止剤として^{27), 28)}、カルシウムペトロリウムスルホネートとカオリンとによって硝酸の固結防止剤としてすぐれているとの報告がある²⁹⁾。これらの報告から明らかのように陰イオン界面活性剤は硫酸や硝酸の固結防止剤として有効である。

4.3 陽イオン界面活性剤

この種の界面活性剤による固結防止効果は硝酸の場合が最も顕著である。すなわち、硝酸はきわめて吸湿性が強く、かつ容易に固結する傾向を持っているため、取扱が非常に困難であった。このため種々の固結防止剤が検討されたが、硝酸は常圧において 125°C (I-II), 84°C (II-III), 32°C (III-IV), -18°C (IV-V) の転移点を持っているため、常温で結晶形が変動しやっかいな問題を示した。このためか硝酸に関する固結防止剤の特許が多い。

硝酸に対する各種界面活性剤の固結防止効果を表-2 に示した⁸⁾。

この結果から明らかのように、界面活性剤は無添加に比較してすぐれた効果を示し、オクタデシルアミンアセテートの場合、活性ボーサイトの 1/40 添加量であるにもかかわらず、あるいは硝酸の結晶癖変性を起こすア

表-2 各種添加剤による硝安固結度一覧表

No.	添 加 物 質	粉 状 態		球 状 態	
		添加量 (%)	固結 ¹⁾ 指数	添加量 (%)	固 結 指 数
1	無添加の硝酸アンモニウム	—	30.0	—	17.0
2	特別に処理したケイ酸性物質	2.00	10.8	2.00	2.0
3	活性ボーキサイト	2.00	9.0	2.00	4.5
4	硫酸アルミニウム } 併用	0.5	3.5	0.5	2.5
	活性ボーキサイト }	2.00		2.00	
5	エチレン・ジアミン・テトラ酢酸のジナトリウム塩	0.02	3.5	0.02	2.0
6	高級アルコール・硫酸エステルナトリウム塩	0.05	14.0	0.06	10.0
7	アルキルベンゼン・スルホン酸ナトリウム	0.05	10.0	0.06	8.5
8	アルキルナフタリン・スルホン酸ナトリウム	0.05	8.0	0.06	5.0
9	オクタデシルアミン・アセテート	0.05	2.5	0.06	1.0
10	ドデシルアミン・アセテート	0.05	7.0	0.06	3.0
11	アミンホルマリン系初期縮合物	0.05	19.0	0.06	12.5
12	特殊脂肪酸のエステルアミン	0.05	15.0	0.06	9.0
13	ポリエチレングリコールアルキルエーテル	0.05	23.0	0.06	16.0
14	オクタデシルアミン・アセテート } 併用	0.03	2.5	0.03	0.5
	特別に処理したケイ酸性物質 }	2.00		1.00	
15	ドデシルアミン・アセテート } 併用	0.03	6.5	0.03	2.0
	特別に処理したケイ酸性物質 }	2.00		1.00	
16	アシッドマゼンタ	0.15	13.5	0.15	8.5

注) 1 破碎したときの圧力 kg/cm^2

シッドマゼンタよりすぐれた効果を示した。そして、この固結防止効果はケイ酸性物質と併用することによってさらに増した。なお、界面活性剤の種類としては、陽イオン>陰イオン>非イオン性界面活性剤の順であった。また、アルキル鎖長および添加量の影響は図-1, 2 に示すように、アルキル鎖長が大きくなるに従ってあるいは添加量の増大に従って固結防止効果は増した。

このように、アルキルアミン酢酸塩がすぐれた固結防止効果を示すのは界面活性剤の表面張力低下作用、および硝安粒子表面に一種の油性被膜を形成するためと考

図-1 アルキルアミン酢酸塩 0.03wt% 添加硝安の固結度とアルキル基鎖長との関係

注) アルキル基鎖長不明

図-2 球状硝安におけるアルキルアミン酢酸塩の添加量と固結度の関係

いずれにしても、硝安の固結防止剤としては陽イオン性界面活性剤がすぐれ^{20), 32)~35)}工業的に使用されている。

さて、前述のほかにつきのような特許公告がある。脂肪酸族アミンまたは樹脂酸アミンと脂肪酸または樹脂酸との縮合物の一種または数種処理による固結性物質の固結防止剤として³⁶⁾、*n*-アルキルアミン塩（アセテート、クロリド）を塩化アンモニウムの固結防止剤として³⁷⁾、不飽和脂肪酸族アミンの塩酸塩、硝酸塩、スルファミン酸塩の一種または二種以上を含有する組成物を固結性物質の

えられている。最近、硝安の転移に及ぼすオクタデシルアミンアセテートの影響が検討され^{30), 31)}オクタデシルアミンアセテートを添加した場合、硝安の結晶表面にオクタデシルアミンアセテートが吸着し、その薄膜によりおおわれる。これをⅡ相から冷却すると、結晶表面のイオンはオクタデシルアミンアセテートと結合しているため動きにくく、Ⅲ相の成長核はもちろんⅣ相の成長相の発生も妨げられ、その結果Ⅱ-Ⅳ転移点より数度低い温度で構造の類似したⅤ相へ転移することが明らかとなった。したがって、このような現象も固結防止効果に關与しているものと考えられている。

固結防止剤として³⁹⁾、硝安に陽イオン性界面活性剤の一種または二種以上を処理後、さらに硫酸亜鉛アンモニウム処理による固結防止法³⁹⁾などがある。以上の結果から明らかなように、陽イオン界面活性剤による固結防止機構はおもに前述の 2) の機構によるであろうと考えられる。

4・4 非イオン界面活性剤

非イオン界面活性剤による固結防止は前述の 2) の機構による場合が多く、ポリエチレングリコールやその脂肪酸エステルを硫酸⁴⁰⁾やデンプン^{40), 42)}の固結防止剤として、ソルビット類をデンプンの固結防止剤として⁴¹⁾、ポリオキシエチレノニルフェノール系界面活性剤を硫酸¹²⁾や複合肥料^{43), 44)}の固結防止剤として、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールと酸化鉄または硫酸化鉄と炭酸カルシウム処理による尿素の固結防止法⁴⁵⁾、尿素を含有する酸性の粒状複合肥料に尿素とホルムアルデヒドをアルカリ性で反応させて得たメチロール尿素中に可溶性塩類およびソルピタンモノラウレート溶解した溶液を添加し尿素を含有する複合肥料の固結を防止する方法⁴⁶⁾がある。いずれにしても、非イオン界面活性剤による固結防止効果は小さく⁴⁷⁾、特殊な用途に使用する固結性物質のみに使用されているようである。

4・5 高分子-界面活性剤

最近、ポリ酢酸ビニルのような水不溶性高分子は濃厚界面活性剤溶液に溶解することが発見され、この高分子

表-3 PVAc-界面活性剤混合物の尿素に対する固結防止効果

固結防止剤 ¹⁾	固結防止率 (%) ⁴⁾
PVAc-DBS	100
PVAc-SDS	84
PVAc-BNS ³⁾	79
PVAc-SO	77
SDS	31
PVAc (エマルション)	57
MgO ²⁾	46

- 1) PVAc(g)/界面活性剤 (g)=1/4
PVAc の重合度 1335
添加量 0.03 wt% (対尿素)
- 2) 添加量 5 wt% (対尿素)
- 3) BNS: ブチルナフタリンスルホン酸ナトリウム, DBS: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム, SO: オレイン酸ナトリウム
- 4) 固結防止率 = $(b-a)/b \times 100$
a: 固結防止剤添加した場合の破壊荷重
b: 固結防止剤無添加の場合の破壊荷重

-界面活性剤溶液を尿素に噴霧し、乾燥したとき、尿素は図-3 に示すように結晶癖変性を起こした⁴⁸⁾。この結晶癖変性尿素は表-3 に示すようにすぐれた固結防止効果を示すことが明らかとなった⁴⁹⁾。

すなわち、高分子-界面活性剤による固結防止効果は酸化マグネシウム (MgO)、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、ポリ酢酸ビニル (PVAc) 単独に比較し著しかった。

なお、界面活性剤としては DBS>SDS>BNS>SO の順に固結防止効果が大きかった。これは界面活性剤の性質の違いに伴う高分子への界面活性剤の吸着状態などが関与していると考えられている。高分子-界面活性剤の添加量による固結防止率の影響を検討した結果を図-4 に示した。

図-3 100 ml ビーカーに各試料 5 wt% 溶液 25 ml を採取し、さらに 80 g の尿素を加えて乾燥したときの結晶の状態

図-4 固結防止効果に及ぼす PVAc-SDS 添加量の影響
PVAc(g)/SDS(g)=1/4, PVAc の重合度 1,335

尿素の固結防止効果は PVAc-SDS 約 0.02 wt% 添加で充分であることがわかる。

この固結防止機構は明らかにされていないが、表-4 に示すように、ある種の高分子-界面活性剤混合系を尿素に添加した場合のみ尿素は結晶癖変性を起こした。

一方、高分子や界面活性剤単独添加では起こさなかった⁵⁰⁾。なお、このように結晶癖変性した尿素に水を加え

表-4 尿案の結晶形に及ぼす高分子, 界面活性剤の影響

高分子または界面活性剤単独		高分子界面活性剤混合系	
SDS	×	PVAc-SDS	○
DBS	×	PVAc-DBS	○
SO	×	PVAc-SO	○
PVAc ^{a)}	×	PVF-DBS	○
メチルセルロース	×	PVB-DBS	○
アルギン酸ナトリウム	×	アルギン酸ナトリウム-SDS	×
ペクチン	×	ペクチン-SDS	×
ポリエチレングリコール	×	ポリエチレングリコール-SDS	×
ポリアクリルアミド	×	ポリアクリルアミド-SDS	×
NaPAA	×	NaPAA-SDS	×

a) PVAc エマルジョンヘキスト合成(株), モビニール 50 M

○: 樹枝状結晶の成長がみられた。

×: 樹枝状結晶の成長がみられなかった。

高分子 (g)/界面活性剤 (g)=0.33

DBS: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム, SO: オレイン酸ナトリウム, PVB: ポリビニルブチラール,

NaPAA: ポリアクリル酸ナトリウム

溶解→乾燥を繰り返しても、尿素は前述と同様に結晶癖変性を起こした。また、尿素の結晶癖を変える高分子界面活性剤の組合せは高分子-界面活性剤が錯合体を作ることが必要であり、この錯合体は尿素によって破壊されないことが明らかとなった。以上のことから、高分子-界面活性剤混合系が固結防止効果を示すのは高分子-界面活性剤の錯合体の存在する溶液から尿素が再結晶するとき、錯合体を中心に尿素の結晶が成長し、尿素の結晶癖変性を起こし、その結果尿素粒子間の接触を減少させるためと考えられている。

このように高分子-界面活性剤の錯合体は尿素に対し、すばらしい固結防止効果を示したが、そのほかの肥料に対して固結防止効果を持っている⁵¹⁾。

4.6 そ の 他

最近、*p*-ジクロロベンゼンの固結防止剤として各種界面活性剤が有効であるとの特許公告もあった⁵²⁾。

5 む す び

固結防止剤としての界面活性剤の現況をまとめた。界面活性剤による固結防止機構に関する研究は少なく、明らかでないが、ある種の界面活性剤は尿素、硫酸、硝酸などに使用されている。しかし、複合肥料はまだクレーラの無機物質処理を行なっているように、いろいろと検討する必要がある。

いずれにしろ、界面活性剤はほかの固結防止剤に比較し、固結性物質に対し処理しやすく、工業的に使用する場合作業性がよく好ましい。したがって、界面活性剤を固結防止剤として使用する分野をさらに拡大するためにも基礎研究が望まれる。

(昭和 44 年 5 月 2 日受理)

文 献

- 1) T.M. Lowry *et al.*, *J. Soc. Chem. Ind* (London), **39**, 1017 (1920)
- 2) 金沢, 化学工業, **17**, 885 (1966)
- 3) 関口, 化学工業, **32**, 745 (1968)
- 4) J.B. Booke *et al.*, "Chemistry and Technology of Fertilizers", p. 454(1960), Reinhold, New York
- 5) L. Phoenix, *British Chemical Eng.* **11** (1), 35 (1966)
- 6) 特許公告 No. 3,070 昭和 30 年 5 月 9 日
- 7) P. Delfosse, *Fertilizer, Feeding Stuffs J.*, **45**, 333 (1956)
- 8) 星川, 長棟, 工化, **62**, 38 (1959)
- 9) 特許公告 No. 25,352 昭和 38 年 11 月 28 日
- 10) 特許公告 No. 15,832 昭和 37 年 10 月 5 日
- 11) 特許公告 No. 25,320 昭和 39 年 11 月 10 日
- 12) *Belg.*, 555,045; *C.A.*, **53**, 22782 *f* (1959)
- 13) *Belg.*, 555,056; *C.A.*, **53**, 22782 *i* (1959)
- 14) J. Whetstone, *Discussion Faraday Soc.*, **5**, 261 (1949)
- 15) *Czech.*, 98,596; *C.A.*, **56**, 8296 *d* (1962)
- 16) *Belg.*, 658,160; *C.A.*, **64** 6133 *g* (1966)
- 17) 特許公告 No. 3,721 昭和 31 年 5 月 22 日
- 18) 特許公告 No. 1,879 昭和 37 年 5 月 14 日
- 19) 特許公告 No. 7,562 昭和 37 年 7 月 9 日
- 20) G.A. Rohan (Croxtan and Gorry Ltd.), *Brit.*, 935,999 (1963)
- 21) 特許公告 No. 22,213 昭和 43 年 9 月 24 日
- 22) J.B. Thompson (Consolidated Mining and Smelting Co.), *U.S.*, 2,905,532 (1959)
- 23) 高田, 水谷, 秋田化技協, **7**, 9 (1955)
- 24) *Ital.*, 739,090; *C.A.*, **69**, 11639 *r* (1968)
- 25) J.F. Wilson (Phillips, Petroleum Co.), *U.S.*, 3,230,038 (1966)
- 26) F.A. Retzke *et al.*, *J. Agr. Food Chem.*, **3**, 496 (1955)
- 27) E.W. Sawyer (Minerals and Chemical Philipp Co.), *U.S.*, 3,169,053 (1965)
- 28) 特許公告 No. 28,647 昭和 40 年 12 月 20 日
- 29) J.F. Wilson (Phillips Petroleum Co.), *U.S.*, 3,223,478 (1965)
- 30) 長谷, 工化, **68**, 1842 (1965)
- 31) 山添, 清水, 工化, **70**, 826 (1967)
- 32) 特許公告 No. 7412 昭和 32 年 9 月 11 日
- 33) 特許公告 No. 25351 昭和 38 年 11 月 28 日
- 34) J. Ames (I.C.I.), *Brit.*, 805, 112 (1958)
- 35) P. Evons *et al.* (I.C.I.), *Brit.*, 897,642 (1962)
- 36) 特許公告 No. 6,616 昭和 32 年 8 月 24 日
- 37) *Ger.* (East), 39,660 (1965); *C.A.*, **63**, 17526 *e* (1965)
- 38) 特許公告 No. 3,669 昭和 36 年 4 月 21 日
- 39) 特許公告 No. 2,825 昭和 40 年 12 月 14 日
- 40) 特許公告 No. 10,575 昭和 32 年 12 月 19 日
- 41) *Belg.*, 636, 480 (1964); *C.A.*, **61**, 14,882 *b* (1964)
- 42) B.M. Winner (American Maize-Products Comp.), *U.S.*, 2,749,244 (1956)
- 43) *Belg.*, 628,230 (1963); *C.A.*, **60**, 11,337 *h* (1964)
- 44) R. Kumagai *et al.*, *J. Agr. Food Chem.*, **3**, 34 (1955)
- 45) *Belg.*, 608001 (1962); *C.A.*, **57**, 3250 *i* (1962)
- 46) 特許公告 No. 8,026 昭和 36 年 6 月 19 日
- 47) W.J. Tucker, *J. Agr. Food Chem.*, **3**, 669 (1955)
- 48) 丸田, 荒井, 飯田, *J. Colloid & Interface Sci.*, **22**, 294 (1966)
- 49) 丸田, 荒井, 飯田, 法林, 工化, **70**, 2248 (1967)
- 50) 丸田, 荒井, 重弘, 工化, **70**, 1396 (1967)
- 51) 特許公告 No. 11,330 昭和 42 年 6 月 26 日
- 52) 特許公告 No. 10,942 昭和 42 年 6 月 16 日
- 53) J.R. Adams *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 121 (1941)