

物理的緩効性肥料

物理的緩効性肥料 (controlled release fertilizer by physical modification) は、主に肥料粒子の表面を半透水性ないし非透水性の膜物質で被覆加工し、肥料成分と土壌との接触を物理的に隔離することにより、水分の浸入、肥料成分の溶解と外部への放出速度を制御するものを指す。コーティング肥料 (coated fertilizer) とも呼ばれる。被覆材料の種類や被覆層の厚さによって肥料成分の溶出速度を論理的にコントロールできるため、植物の生育ステージに沿って必要だけの肥料成分と量を供給する理想的な緩効性肥料である。

被覆肥料の肥料成分溶出パターンはリニア型とシグモイド型に大別される。なお、どの溶出型に属するかは被覆材料により決められる。

- ① リニア溶出型： 施用直後から徐々に溶出し、その累計溶出カーブはほぼ直線を描く。
- ② シグモイド溶出型： 施肥初期に溶出抑制期間 (ラグ期) があり、ラグ期を過ぎてから溶出が開始し、その累計溶出カーブはS字型を描く。

それぞれの溶出型は図 1 に示す。

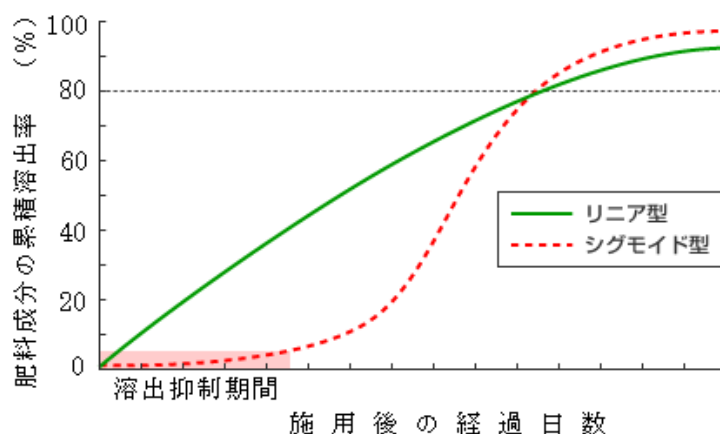


図 1. 被覆肥料の肥料成分溶出型

被覆材料の種類により、無機系と有機系に大別される。対象作物、製造コスト、肥料成分溶出速度の制御など諸条件を考慮して、現在、無機系の硫黄被覆肥料と有機系の化学樹脂被覆肥料が主流である。現在、本邦に生産・販売している (生産中止も含む) 被覆肥料の種類は表 1 に示す。

物理的緩効性肥料はすでに存在している肥料粒子に膜物質を覆う処理を行うもので、肥料製造ではなく、肥料加工に当たるため、本書の「肥料加工学」に分類された故である。

以下はそれぞれの被覆技術と生産工程を紹介する。

表 1. 本邦が生産・販売している被覆肥料の種類とメーカー

| 被覆材料 | 肥料内容 | 溶出タイプ | メーカー |
|---|----------------------|--------------|---|
| 無機材料： 硫黄 | 尿素、高度化成 | リニア | サンアグロ |
| 熱可塑性樹脂： ポリエチレン、ポリエステルオ レフィン、クマロン樹脂など | 尿素、硫安、NK 化成、硝酸石灰等 | リニア シグモイド | ジェイカムアグリ、 宇部興産、 |
| 熱硬化性樹脂： ポリシアネートポリオール、アル キッド樹脂、尿素樹脂、ポリウ レタン樹脂など | 尿素、高度化成、 NK 化成 | リニア シグモイド | 住友化学、 セントラル硝子、 片倉チッカリン、 コープケミカル、 朝日工業 |

一、硫黄被覆肥料 (SC)

硫黄被覆肥料は溶融した硫黄を使って肥料粒子の表面を薄い硫黄層で被覆させるものである。肥料成分の溶出を制御するため、被覆後、硫黄層の上にもう 1 層の生分解性シール材 (ワックスまたはポリウレタン) を被覆する。硫黄を上手く被覆するために、肥料粒子が丸く、表面が平滑であるという条件が必要で、主に大粒尿素の被覆に使われる。従って、SCU (sulfur coated Urea、硫黄被覆尿素) とも呼ばれる。その構造は図 2 に示す。

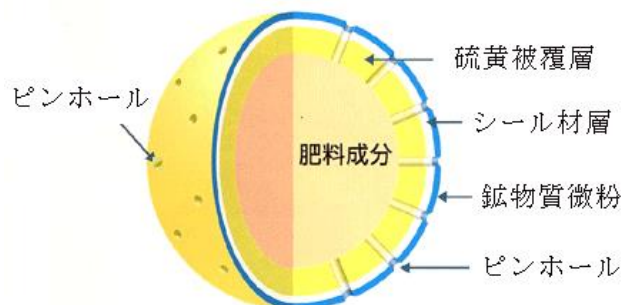


図 2. 硫黄被覆肥料の構造

硫黄被覆肥料は施用後、土壤中で微生物によりシール材が徐々に分解され、水分が硫黄被覆層に生じた亀裂 (ピンホール) から内部に滲入し、肥料成分がゆっくり溶出して、肥料効果を発揮する。肥料成分の溶出パターンはリニア溶出型だけである。肥料成分の溶出速度はシール材の分解速度とピンホールから水の滲入量により制御するので、水稻など水田作物には適しないが、畑作物には向いている。

硫黄は無機系物質で、植物の必須元素でもある。肥料成分が溶出した後の殻は粉々となり、微生物の働きおよび化学反応により硫酸イオン (SO_4^{2+}) に変化し、植物や微生物に吸収利用される。

1961 年、アメリカテネシー川流域開発公社 (TVA) の肥料研究開発センター (NFDC)

が硫黄被覆尿素を開発した。1967年に商業生産を開始し、農作物に施用し始めた。本邦では旧三井東圧肥料(株)(現サンアグロ(株))が1980年代からその技術を導入して、生産を開始した。現在、サンアグロ(株)富山工場が硫黄被覆尿素と硫黄被覆化成肥料を生産している。

硫黄被覆肥料は、生産コストが安く、肥料成分溶出後の残留物がなく、土壌汚染を起こさない等の理由で、アメリカや中国など農業生産大国では物理的緩効性肥料の中に生産量と施用量が一番多いが、本邦は稲作中心であるため、水田に向かない硫黄被覆肥料の生産量と施用量が少ない。

1. 生産原理

まず、尿素や高度化成肥料粒子を130~140℃の熱風で60~75℃になるよう予熱する。熱風温度が尿素的融点(133℃)を若干超えているため、尿素粒子の表面が熔融して、平滑となり、硫黄の付着性を高める効果もある。

次いで、150~155℃に加熱した熔融硫黄(硫黄の融点119.6℃)を肥料の粒子表面に噴霧し、凝固して硫黄層を形成する。さらに熔融ワックス等を使って硫黄層の外面上にもう1層のシール層を形成する。

最後に、冷却した硫黄被覆肥料に固結防止材として、少量の無機鉍物微粉と界面活性剤を添加し製品とする。

硫黄は温度により結晶が相転移を起こす特性がある。熔融状態から凝固する際にまず単斜結晶を形成して、さらに95.6℃以下に冷却されると、単斜結晶が斜方結晶に転移する。相転移の際に応力が発生し、硫黄層に微細な亀裂が多数発生する。これらの亀裂がピンホールとなって、水の滲入経路と肥料成分の溶出経路となる。亀裂を塞ぎ、溶出速度を調整するために、硫黄層の上にもう1層のシール層が必要な訳である。肥料成分の溶出速度はシール層の材料と厚さで調整する。

通常、硫黄被覆層の平均厚さ40~80 μ m、シール層の厚さ2~5 μ mとする。シール層が厚いほど微生物による分解時間が長くなり、肥料成分の溶出速度が遅くなる。製造した硫黄被覆尿素は、各成分の重さでは尿素70~80%、硫黄15~20%、シール材2~4%、固結防止材等0.5~2.5%で、窒素含有量34~38%である。また、硫黄被覆尿素的耐摩耗性と耐衝撃性を高めるために、ワックスの代わりに熱硬化性樹脂の生分解性ポリウレタン液を使って、シール層を形成させる手法もある。

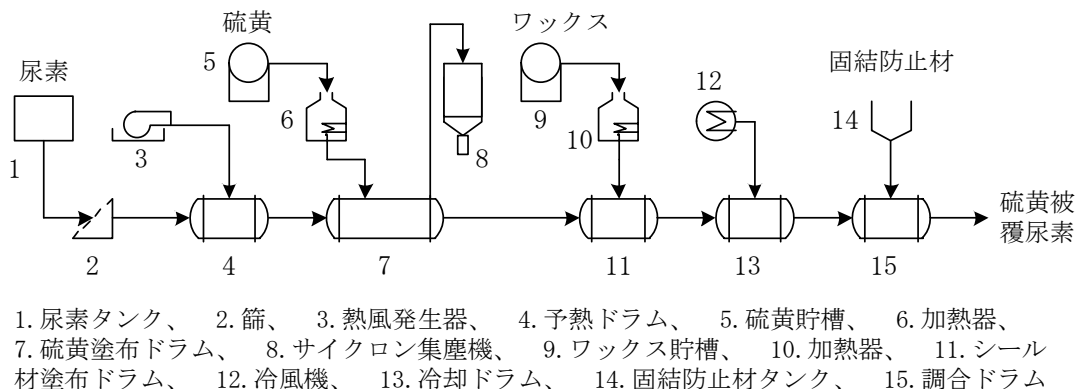
2. 生産工程

硫黄被覆層の塗布方法により、TVA法、三井東圧法、UBC法、CIL法、凝集被覆法などがある。

2-1. TVA法

TVA法はアメリカテネシー川流域開発公社(TVA)が開発した硫黄被覆尿素的生産方法である。その特徴は、尿素粒子の予熱、硫黄層の形成、シール層の形成はそれぞれ独立の

装置に行う。その生産工程は図 2 に示す。



1. 尿素タンク、 2. 篩、 3. 熱風発生器、 4. 予熱ドラム、 5. 硫黄貯槽、 6. 加熱器、
7. 硫黄塗布ドラム、 8. サイクロン集塵機、 9. ワックス貯槽、 10. 加熱器、 11. シール材塗布ドラム、 12. 冷風機、 13. 冷却ドラム、 14. 固結防止材タンク、 15. 調合ドラム

図 2. TVA 法の生産工程概略

まず、尿素粒子を篩（2）で篩別して、粉状物と固結した塊を取除く。篩別した尿素粒子を予熱流動床または予熱ドラム（4）に投入し、熱風発生器（3）から来た 130～140℃の熱風により 60～70℃に加熱する。予熱した尿素粒子を硫黄塗布ドラム（7）の前端に投入し、ドラムの回転で持ち上げと自由落下を繰り返しながらドラムの後端へ移動する。ドラム内部に固定している 10 数～数 10 個のノズルから 150～155℃に加熱された熔融硫黄を噴霧し、尿素粒子の表面に均一に付着し、凝固して硫黄被覆層となる。熔融硫黄のスプレー圧力を 6～8MPa に設定する。尿素に付着せず、遊離した硫黄粉じんはブロワーに吸引され、サイクロン集塵機（8）で回収する。

硫黄塗布ドラム（7）から排出された硫黄被覆尿素がシール材塗布ドラム（11）に移され、80～110℃に加熱された熔融ワックスを噴霧して、硫黄被覆層の上にもう 1 層のシール層を形成する。熔融ワックスのスプレー圧力を 0.35MPa とする。

シール材塗布ドラム（11）から出た硫黄被覆尿素を冷却ドラム（13）に送り、冷風で 30℃以下に冷却する。冷却した硫黄被覆尿素を調合ドラム（15）に送り、少量の鉍物系微粉（タルク、ホワイトカーボンなど）と界面活性剤を固結防止材として添加混合し、製品とする。

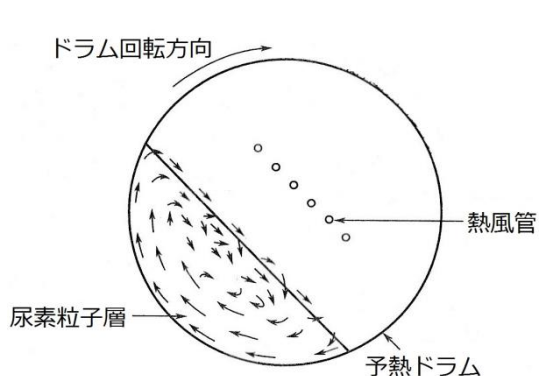


図 3. 尿素予熱ドラム

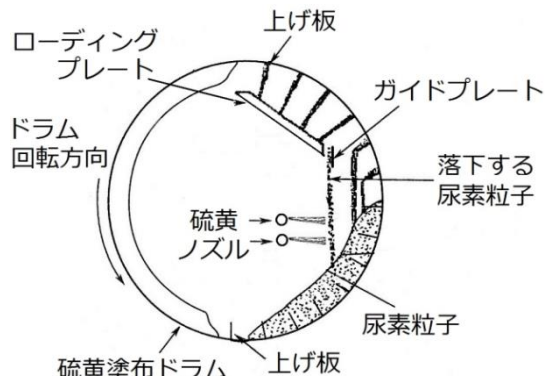


図 4. 硫黄塗布ドラム

TVA 法に使われる尿素予熱ドラム、硫黄塗布ドラム、シール材塗布ドラム、固結防止材等を配合する調合ドラムの構造は図 3、図 4、図 5、図 6 にそれぞれ示す。

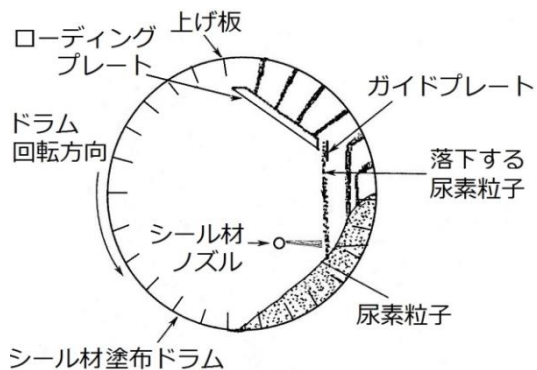


図 5. シール材塗布ドラム

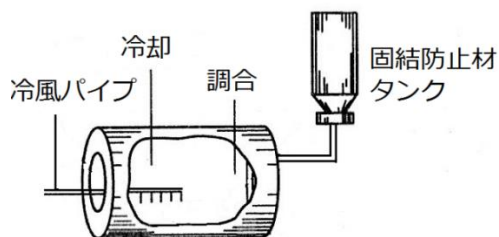


図 6. 調合ドラム

TVA が設計した 10t/h の硫黄被覆尿素生産設備の主なパラメーターは表 2 に示す。

表 2. TVA 式 10t/h 硫黄被覆尿素生産設備の主なパラメーター

| 項 目 | パラメーター |
|---------------|-------------|
| 施用後 7 日尿素溶出率 | 25～30% |
| 設備への尿素投入速度 | 7.53t/h |
| 予熱ドラム 熱風温度 | 120～140℃ |
| 尿素停留時間 | 1.8min |
| 予熱した尿素的の出口温度 | 65℃ |
| 硫黄塗布ドラム 硫黄被覆量 | 23% |
| 硫黄噴射ノズル数 | 44 個 |
| ノズル直径 | 330 μ m |
| ノズル噴射圧力 | 7579 kPa |
| 硫黄温度 | 154.4℃ |
| ノズルの硫黄噴射量 | 39.5 kg/h・個 |
| 硫黄総噴射量 | 1733.3 kg/h |
| ドラム回転速度 | 11.8 r/min |
| 尿素滞留時間 | 7min |
| 被覆した尿素的の出口温度 | 81.1℃ |

| | | |
|-----------|--------------|---------------------|
| シール材塗布ドラム | シール材種類 | ワックス |
| | シール材被覆量 | 2.1% |
| | シール材温度 | 80~110℃ (ワックス種類により) |
| | ドラム回転速度 | 11.5 r/min |
| | 尿素滞留時間 | 0.7min |
| | シールした尿素の出口温度 | 77.2℃ |
| 冷却流動床 | 尿素入口温度 | 77.2℃ |
| | 尿素出口温度 | 24.4℃ |
| | 冷風温度 | 13.9℃ |
| 調合ドラム | ドラム回転速度 | 10 r/min |
| | 尿素滞留時間 | 1.5min |
| | 固結防止材等の添加量 | 2.4% |

TVA 法は尿素粒子の予熱、硫黄塗布、シール材塗布、冷却と固結防止材添加は別々専用の装置に行うため、それぞれの最適パラメーターを調整しやすく、品質が確保できる。欠点としては、必要な設備が多く、塗布時に硫黄粉じんの発生が多く、硫黄被覆層が脆く、割れやすい。現在、この方法が主流である。

2-2. 三井東圧法

三井東圧法は旧三井東圧肥料(株) (現在、サンアグロ(株)) が TVA 法を元に開発した硫黄被覆尿素と硫黄被覆化成肥料の生産方法である。その特徴は、肥料粒子の予熱、硫黄層の形成、シール層の形成はすべて一つの塗布ドラムに行う。その塗布ドラムの構造概略は図 7 に示す。

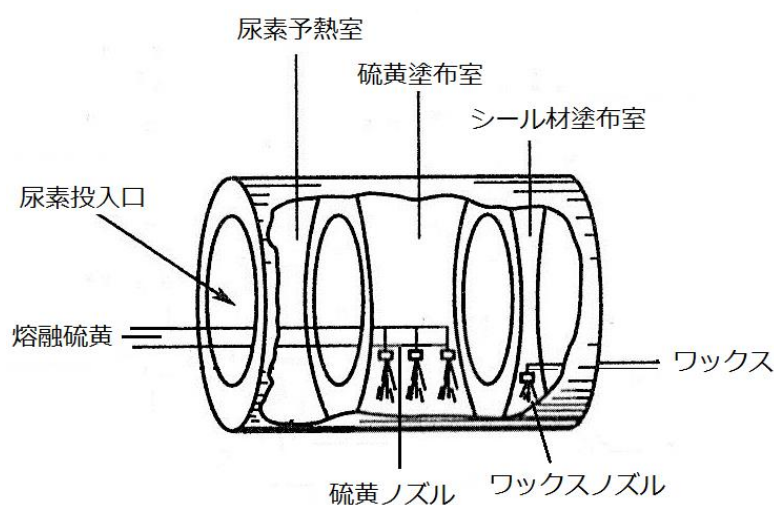


図 7. 三井東圧法の塗布ドラム

塗布ドラムは円筒形で、直径 0.9~1.5m、長さ 2~4m、リング状の仕切り板で 3 つの室に分けている。第 1 室は尿素予熱室で、尿素的予熱を行う。第 2 室は硫黄塗布室で、ドラムの中央に固定式の硫黄ノズルを設置して、ドラムの壁にガイドプレート、コレクター、揚げ板、ディスチャージリングを装着して、ドラムと一緒に回転する。第 3 室はシール材塗布室で、ワックスノズルを設置してある。

その生産工程は図 8 に示す。

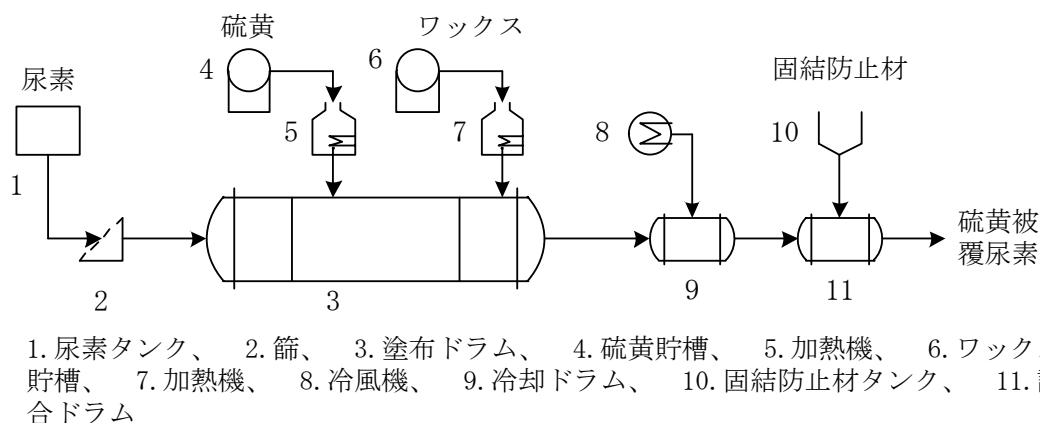


図 8. 三井東圧法の生産工程概略

まず、尿素粒子を篩 (2) で篩別して、粉状物と固結した塊を取除く。篩別した尿素粒子を塗布ドラム (3) 前端的予熱室に投入し、硫黄塗布室から来た熱風により 60~70℃に加熱する。予熱した尿素粒子が硫黄塗布室に進入し、ドラムの回転で持上げと落下を繰り返しながら硫黄噴射ノズルから熔融硫黄の噴霧を受け、尿素粒子の表面に均一に付着して、硫黄被覆層を形成する。

硫黄塗布室から出た硫黄被覆尿素がシール材塗布室に進入し、ノズルから 70~110℃に加熱されたワックスを硫黄被覆尿素に滴下して、熔融状態で硫黄被覆層の上に展開し、濡れにより広がりシール層を形成する。

塗布ドラムから出た硫黄被覆尿素を冷却ドラム (9) に送り、冷風で冷却してワックスが凝固し、シール層を形成してから調合ドラムに送り、少量の鉱物系微粉 (タルク、ホワイトカーボンなど) と界面活性剤を固結防止材として添加混合し、製品とする。

三井東圧法は、尿素粒子の予熱、硫黄塗布、シール材塗布が同じ装置に行うため、初期設備投資が抑えられる。欠点としては、それぞれの最適パラメーターを調整しにくく、品質保証が困難である。硫黄粉じんの発生が多く、硫黄被覆層が脆く、割れやすい。

2-3. UBC 法

UBC 法は 1975 年、カナダのブリティッシュコロンビア大学 (The University of British Columbia) が TVA 法を改良するために開発した方法である。

改良点は塗布ドラムの代わりに円柱状の流動床を利用して、硫黄被覆を行うことである。その円柱状流動床被覆装置の概略は図 9 に示す。

円柱底部に 2 重管式のノズルを装着して、内管は熔融硫黄、外管は熱風を噴射して、上昇気流を形成する。円柱に投入した尿素粒子をその上昇気流で浮遊させ、予熱されながら流動状態にする。噴射された熔融硫黄が熱風気流により霧化され、尿素粒子の表面に付着して、硫黄層を形成する。発生した硫黄粉じんは排気と一緒にブロワーに吸引され、サイクロン除塵機で回収する。硫黄被覆した尿素粒子を冷却塔に送り、冷却してからシール材塗布ドラムに移す。それからの生産工程は TVA 法と同じである。

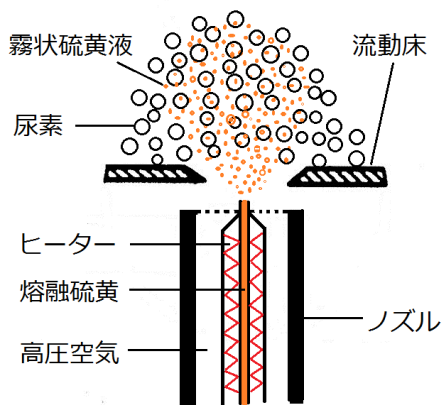


図 9. UBC 法に使われる円柱状塗布流動床

UBC 法の生産工程は図 10 に示す。

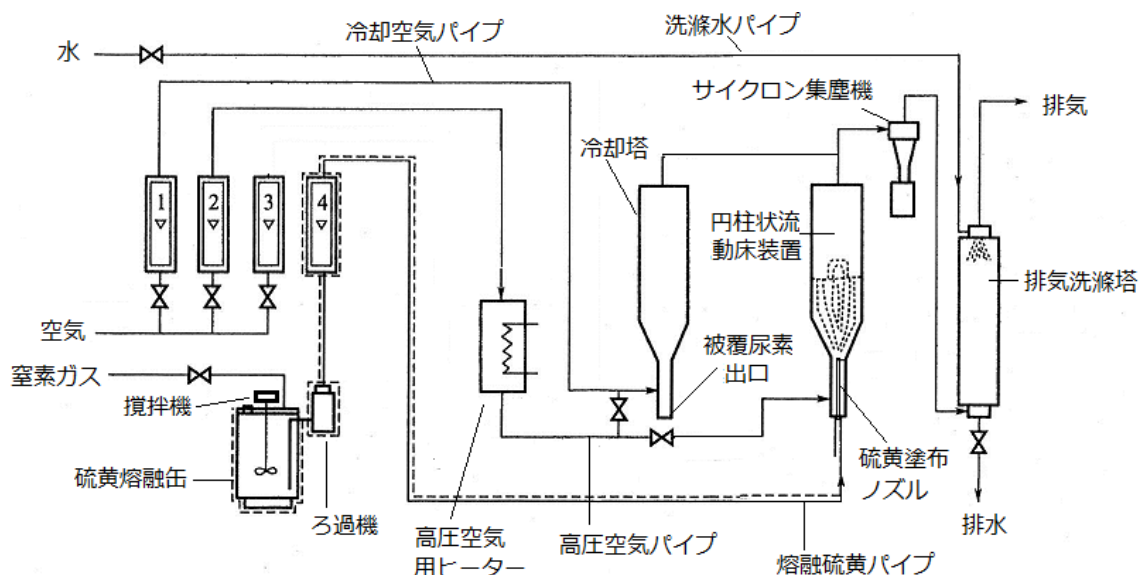


図 10. UBC 法の生産工程概略

UBC 法は尿素粒子の予熱と硫黄塗布は同じ装置に行い、硫黄粉じんの回収処理に利点がある。

あるが、大量生産に向かず、硫黄層の厚さが制御しにくく、製品品質のバラツキが大きい
ため、パイロットプラントに留まり、全く普及されていない。

2-4. CIL 法

CIL 法は 1996 年、カナダの NU-GRO 社（現在、Agrium 社）が TVA 法を改良するために開発した方法である。

改良点は尿素の予熱が流動床を使い、予熱した尿素は一部の熱風と一緒に硫黄塗布ドラムに送り、硫黄の被覆を受ける。熱風が尿素に付着していない硫黄粉じんを巻き込んで、ブロワーに吸引され、サイクロン除塵機で回収する。

また、硫黄塗布ドラムの出口部に 70～110℃に加熱されたワックスを滴下して、熔融状態で硫黄被覆層の上に展開し、濡れにより広がりシール層を形成する。

CIL 法の生産工程は図 11 に示す。

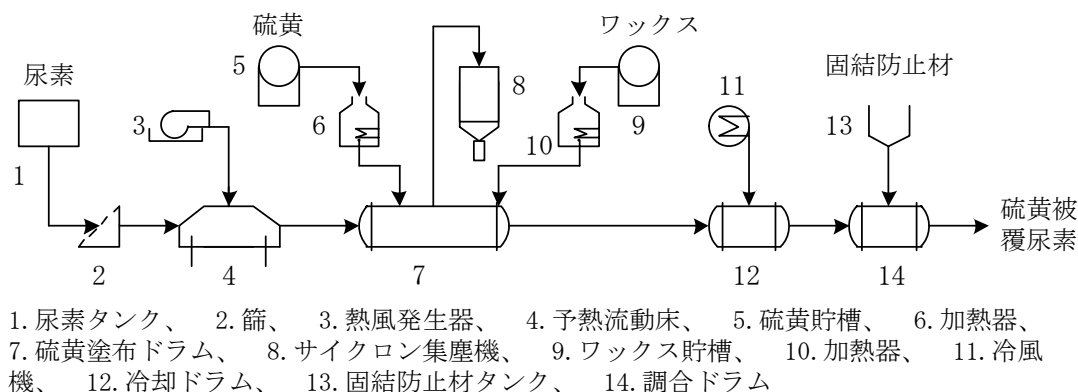


図 11. CIL 法の生産工程図

CIL 法は硫黄粉じんの回収処理に利点がある。また、シール層の塗布が硫黄塗布と同じ装置に行い、設備投資が節約できる。現在、Agrium 社が生産・販売している SCU®という NU-GRO ブランドの肥料に使われている。

2-5. 浸漬被覆法

浸漬被覆法はカナダのブリティッシュコロンビア大学が開発した方法である。この方法は硫黄被覆層の形成はノズルによる噴霧塗布ではなく、肥料粒子を予熱せず、130～144℃に加熱して熔融した硫黄液に極短時間浸漬してから遠心分離で余分の硫黄液を除去することで、粒子表面に薄い硫黄被覆層を形成する。その生産工程は図 12 に示す。

硫黄被覆層の厚さは肥料粒子の硫黄浸漬槽における浸漬時間、熔融硫黄温度、遠心力を通して制御する。

浸漬被覆法の特徴は、硫黄塗布時間が非常に短く、約 1sec だけで、ノズルによる噴霧被覆ではないため、硫黄粉じんの発生がなく、作業環境が良くなる。また、肥料粒子の予熱

が不要で、硫黄溶融温度も低くて済むため、生産コストが低い。欠点は、熔融硫黄が表面張力の関係で被覆層に完全に被覆できず、穴を開けることがあり、緩効性が低下するなどである。生産工程の要求が厳しく、製造された被覆肥料の品質が劣るため、実用には至っていない。

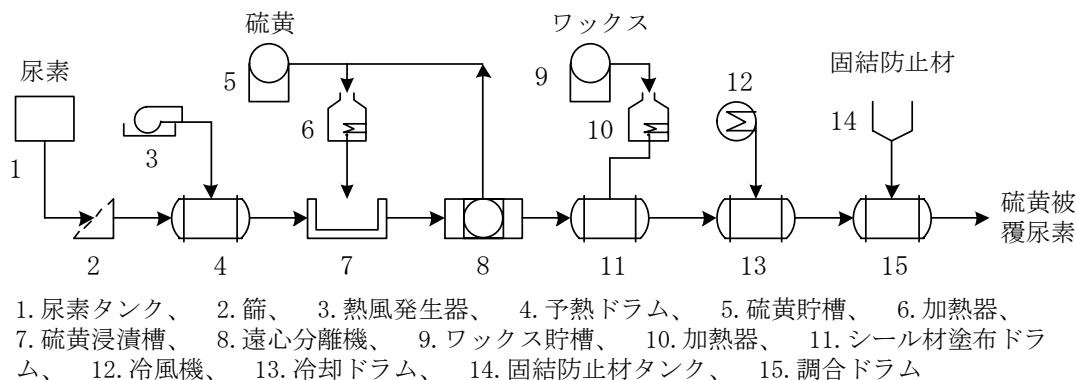


図 12. 浸漬被覆法の生産工程概略

3. 注意事項

硫黄は無機物質であるため、脆くて肥料粒子との親和性も劣り、衝撃により被覆層が割れて、肥料粒子表面から剥がれることが多い。良質の硫黄被覆肥料を製造するために生産工程に於いて下記の注意事項を守ることが重要である。

① 予熱温度と時間： 被覆加工前に肥料粒子を予熱する役割は、肥料粒子を一定温度に上げて、噴霧された熔融硫黄の液滴が肥料粒子表面に到着する際にすぐ凝固せず、液体のまままで広げて他の硫黄液滴と融合して薄く綺麗な被覆層を形成する。また、予熱により肥料粒子表面を熔融し、平滑にすることで硫黄の付着をよくすることにも役立つ。特に尿素粒子を被覆する際に予熱が非常に重要である。広く採用される TVA 法と CIL 法では、予熱用の熱風温度は 130～140℃で、予熱後の尿素粒子温度を 60～70℃に設定する。一方、尿素融点以上に加熱されると、尿素が縮合して有害なピウレットが生じ、その生成量が時間と共に増加する。従って、予熱時間が 3min を超えないように 1～2min に設定することが多い。

② 熔融硫黄の温度： 硫黄の融点が結晶形により若干異なるが、通常 113～120℃で熔融して液体となる。熔融硫黄の温度がその粘度を大きく影響する。150℃までは黄色を呈し、その粘度が温度の上昇に伴い下がる。しかし、159.4℃以上になると暗赤色に変化し粘度が急速に上がる。熔融硫黄の粘度はスプレー圧力、液滴のサイズ、肥料粒子表面での広がりを通して、硫黄被覆層の品質に影響する。通常、硫黄の溶融温度をその粘度が一番低い 150～155℃に設定する。

- ③ 硫黄被覆層の厚さ： 硫黄被覆層の厚さが肥料成分含有量を影響するが、肥料成分の溶出期間と速度には与える影響が少ない。また、非常に薄い場合を除き、被覆層の堅牢さにも関係しない。通常、硫黄層が肥料粒子を完全に被覆すればよい。硫黄被覆層の平均厚さが $40\sim 80\mu\text{m}$ にすれば、充分である。
- ④ シール材料とシール層の厚さ： 硫黄が凝固してから温度により結晶の相転移が発生し、微細な亀裂が多数発生してピンホールとなって、水の滲入経路となる。肥料成分の溶出速度はシール層の材料と厚さで調整する。通常、シール材料は生分解性を有するワックスを使う。低融点のワックスが硫黄層に発生した亀裂に滲入して塞ぐ効果が高いが、摩耗に弱く、固結が発生しやすい。高融点のワックスはその逆である。通常、融点 $55\sim 70^\circ\text{C}$ のワックスを使うことが多い。一方、シール層が厚いほど、微生物の分解に必要な時間が長くなり、肥料成分の溶出期間が長くなる。緩効性の制御はシール層の厚さで調節する。
- ⑤ 被覆後の冷却： 硫黄被覆後、自然冷却に任せる場合は、硫黄の相転移により発生した亀裂が大きく深いため、被覆層が容易に割れて、ボロボロ落ちる恐れがある。従って、被覆された肥料粒子を冷風で急速に冷却する必要がある。急速な冷却により硫黄の相転移で被覆層の多数の微細な亀裂を生じるが、亀裂の広がりや抑えられ、硫黄被覆層の堅牢度が良くなる。冷風温度を 20°C 以下で、被覆された肥料粒子を短時間で 30°C 以下に冷却することが理想である。

二、 熱可塑性樹脂被覆肥料

熱可塑性樹脂被覆肥料は、適当な温度に加熱すると軟化して塑性をもち、冷却すると固化する合成樹脂 (Thermoplastic resin) の中からポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル、ポリアミドなどの縮合系樹脂を使って、肥料粒子表面を薄く被覆させるものである。肥料成分の溶出を制御するため、樹脂材料にでん粉等の炭水化物、タルク、クレイ等の無機鉱物、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレンビニルアルコール共重合体等の脂肪族ポリマーを溶出調節材として添加する。施用後、溶出調節材が水の浸漬により溶解または膨潤・崩壊して、樹脂被膜にピンホールを形成し、中にある肥料成分が溶解して溶出する。溶出調節材の種類と添加量により肥料成分の溶出がリニア型だけではなくシグモイド型も可能である。熱可塑性樹脂被覆肥料の構造と溶出過程は図 13 に示す。

熱可塑性樹脂被覆肥料の特徴は、樹脂の高い柔軟性と伸展性により、被膜が物理的衝撃による破損することが少ない。被膜が薄く、肥料成分含有量が高い。また、肥料成分の溶出が正確に制御できる。欠点としては被覆材料のコストが高く、肥料成分が溶出した後の被膜が分解しにくく、田んぼに長期間に残り、環境汚染の原因となる。溶出調節材の溶解、膨潤・崩壊には水分が必要であるため、熱可塑性樹脂被覆肥料は主に水田に施用され、畑作物への使用が少ない。

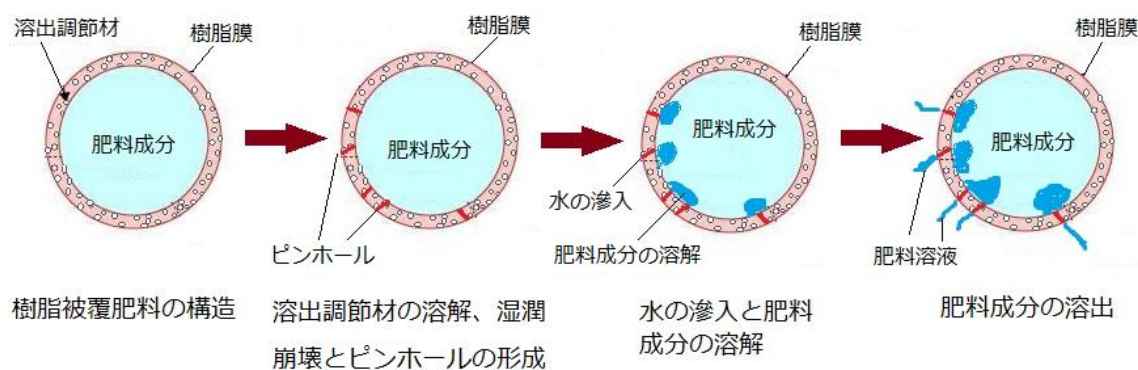


図 13. 樹脂被覆肥料の構造と溶出過程

1. 生産原理

熱可塑性樹脂が加熱すれば融けて液体となるが、その液体の粘度が非常に高く、流動性が悪いうえ、冷却による固化に時間がかかり、容易に互いに粘着して塊（ブロッキング）となる。従って、硫黄被覆肥料のように肥料粒子に噴霧し、冷却により被膜を形成する手法が通用しない。薄くて丈夫な被膜を形成するために、有機溶媒による希釈して粘度を落としてから塗布するしかない。一方、溶媒を使用せず、低融点のクマロン樹脂とワックスとの混合物で熔融して被覆する研究もある。

熱可塑性樹脂被膜の形成は次のように行う。

- ① 熱可塑性樹脂を有機溶媒に溶かして、樹脂濃度 2～10%の被覆液とする。有機溶媒はベンゼン、トルエン、キシレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンがよく使われる。
- ② 尿素などの肥料粒子を 60～70℃に予熱する。
- ③ ノズルを使って樹脂液を肥料粒子に噴霧する。樹脂の液滴は肥料粒子の表面に付着し、有機溶媒の濡れ効果で、粒子表面に広げる。
- ④ 有機溶媒の蒸発により樹脂が析出し、固化して小さな薄い膜を形成する。③と④を繰り返して、樹脂膜が成長して肥料粒子全体を覆う被膜を形成する。
- ⑤ 被覆した肥料粒子を冷却ドラムに移し、冷風で冷却して、被膜を固化する。

ポリオレフィン樹脂は自然劣化がほとんど発生しないため、樹脂溶液には溶出調節材の添加が必要である。溶出調節材は水にゆっくり溶解するか水を吸収してゆっくり膨潤、崩壊する物質を使う。その役割は樹脂被膜にピンホールを形成して、水の滲入と肥料成分の溶出経路となる。熱可塑性樹脂被覆肥料の肥料成分の溶出速度は溶出調節材の種類と添加量で調節する。通常、溶出調節材は粒径 10～100 μm の粉末にして、添加量は樹脂重量の 20～50%とする。水溶性物質を使う場合は添加量を少なくして、水で膨潤、崩壊する物質を使う場合は添加量を多めにする。

樹脂塗布の効率を上げて、均一に塗布し、樹脂に起因する肥料粒子のブロッキングを防ぐには、噴流塔を使う流動層式塗布装置が最適である。他にドラム塗布装置、パン塗布装

置も研究されたが、有機溶媒の漏洩、被覆した肥料粒子のブロッキングが解決できないため、実用されなかった。

通常、製造した熱可塑性樹脂被覆肥料は、各成分の重さでは肥料成分 85～95%、樹脂被覆物質 5～15%、固結防止材等 0～2.5%である。被膜の平均厚さは 20～50 μm である。

肥料成分が溶出した後に残った樹脂被膜を加速的に崩壊させるには、熱可塑性樹脂に生分解性のあるポリ乳酸、ポリカプロラク톤のような脂肪族ポリエステル、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンビニルアルコール共重合体のような共重合体、光触媒機能を有する有機金属化合物を添加する手法がよく使われる。ただし、ポリオレフィン系樹脂に比べ、生分解性樹脂は粘度が高く、強度や柔軟性、伸長性が劣り、被覆工程に於ける被覆液の流動性の悪化とブロッキングの発生、被膜の強度不足を引き起こす恐れがある。従って、生分解性樹脂の添加量は全樹脂重量の 5～25%に限ることが多い。

2. 生産工程

熱可塑性樹脂被覆尿素的生産工程を図 14 に示す。

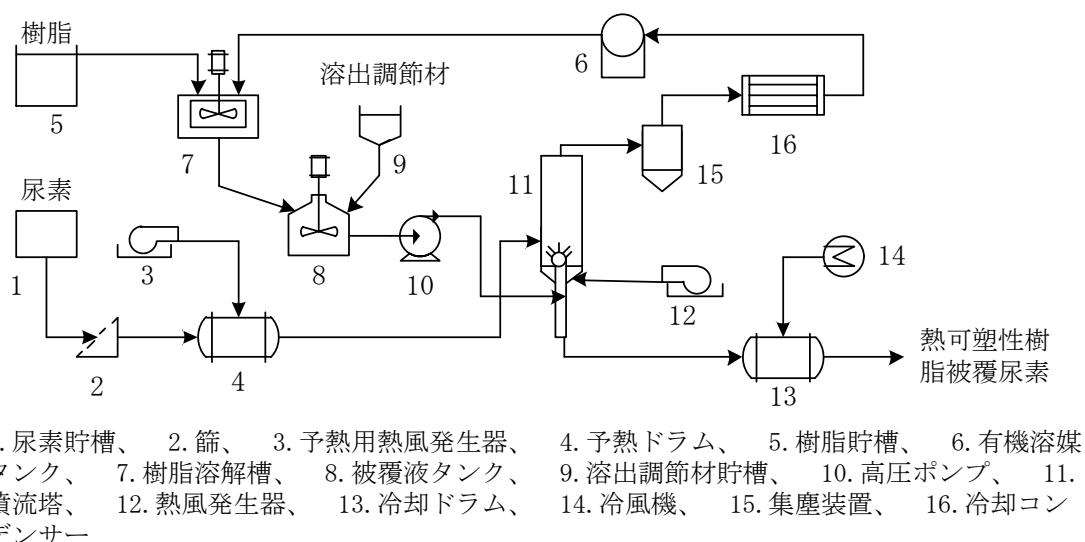


図 14. 熱可塑性樹脂被覆尿素的生産工程概略

まず、熱塑性樹脂を溶解槽 (7) に投入し、有機溶媒を加え溶解させてから被覆液タンク (8) に移す。被覆液タンク (8) に溶出調節材として無機鉱物または有機高分子の粉末を添加し、攪拌してよく分散させる。安全のため、有機溶媒はトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンのような不燃性有機塩素系化合物を使う。沸点 87.2°C のトリクロロエチレン、沸点 121.1°C のテトラクロロエチレンを使うことが多い。

次いで、尿素粒子を篩 (2) で篩別して、粉状物と固結した塊を取除く。篩別した尿素を予熱ドラム (4) に投入し、熱風で 50～70°C に予熱してから噴流塔 (11) に投入し、熱風発生器 (12) から来た 100～120°C の熱風で流動層を形成させる。被覆液タンク (8) から

の被覆液を高圧ポンプ（10）で増圧してからノズルを通して肥料粒子に噴射する。有機溶媒は熱風により蒸発してしまい、残った熱可塑性樹脂が肥料粒子の表面に覆うように被覆層を形成する。

被覆した肥料粒子を噴流塔（11）の下部へ落ちて、温度の低下により熱可塑性樹脂が固化し、樹脂被膜を形成する。被覆肥料をさらに冷却ドラム（13）で冷却してから製品とする。必要に応じて、固結防止材として無機鉱物粉末を添加することもある。

噴流塔（11）から蒸発された有機溶媒はまずバグフィルターまたはサイクロンなどの集塵装置（15）で粉じんを除去してからコンデンサー（16）で冷却され、凝集して回収し、有機溶媒タンク（6）に戻して、熱可塑性樹脂の溶解に再利用する。

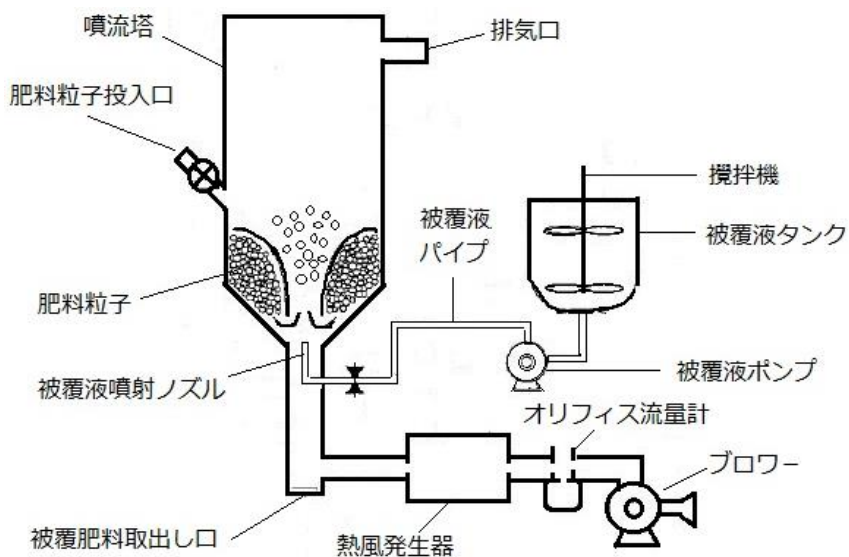


図 15. 噴流塔の構造およびその関連設備の概略

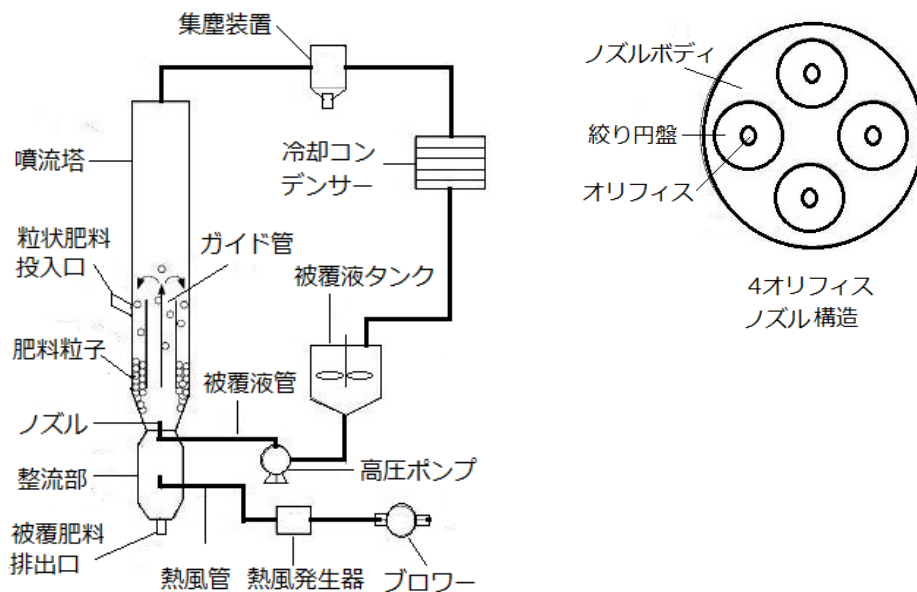


図 16. ガイド管付多オリフィス噴流塔とノズルの構造

チッソ旭肥料(株) (現在、ジェイカムアグリ(株)) が熱可塑性樹脂被覆肥料の生産に使う噴流塔の構造を図 15、ジェイカムアグリ(株)が使う絞り付多オリフィス (噴出孔) ノズルを有する噴流塔の構造を図 16 に示す。噴流塔の細部がメーカーによって若干異なるが、基本構造が同じである。

3. 注意事項

① 熱可塑性樹脂： 熱可塑性樹脂はその種類が多数あるが、物性と原料コストとの兼ね合いで、廉価のポリオレフィン系樹脂、特にポリエチレンが最適である。ポリエチレンは高密度や低密度に分けられているが、柔軟で、延伸性と衝撃強さに優れ、耐候性に劣り、劣化・分解しやすい低密度ポリエチレンが被覆材料に適する。

また、肥料成分が溶出後の被膜殻を早期に分解させるには、ポリ乳酸、ポリカプロラク톤等の脂肪族ポリエステル、エチレン酢酸ビニル、エチレンビニルアルコール共重合体等のエチレン共重合体、光触媒機能を有する有機金属化合物を添加することがあるが、被覆工程および製品の品質に悪影響を及ぼし、添加量を 25%以下、できれば 10%以下に抑える。

また、被覆液中の熱可塑性樹脂の濃度は、そのメルトフローレート (MFR、熱可塑性樹脂の流動性) により決める。ポリオレフィン系樹脂では、MFR>20 のものは濃度 5~6%、MFR7~20 のものは濃度 3~4%、MFR<7 のものは濃度 2~3%に設定することが多い。概して、重合度が高く流動性の悪いものは濃度を低く、重合度が低く流動性の良いものは濃度を高く設定することは被覆工程の生産効率がよくなる。

② 有機溶媒： ポリオレフィン系樹脂はモノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンなどの塩素系有機溶媒、シクロヘキサン、ジブチルエーテルなどごく一部の有機溶媒を除き、ほとんどの有機溶媒に溶けないため、使える有機溶媒の種類に限られる。不燃性、沸点、取扱いの容易さなどを考慮して、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンが適する。

③ 溶出調節材： 被覆肥料の肥料成分溶出パターンと溶出期間の調節は溶出調節材の種類と添加量に支配される。リニア型溶出が必要な場合はタルク、クレイ、炭酸カルシウム等の無機鉱物、シグモイド型溶出が必要な場合はでん粉、糖類など高吸水性かつ無膨潤性の高分子または低膨潤性の高分子や水溶性高分子を使うことが普通である。溶出調節材の平均粒径は被膜厚さの 0.2~1.0 倍が適切だと言われる。

溶出調節材の添加量は被覆液の粘度、被覆工程、被膜の強度等を考慮して、20~60%に設定するが、概して、無機鉱物の粉末を使用する場合は 40~60%にして多めに添加しても、被膜の強度に大きな影響を及ぼすことがなく、樹脂の使用量を削減できる。有機高分子粉末を使用する場合は、被覆液の粘度及び被膜の強度への影響が大きいいため、添加量を 20~

40%に制限した方がよい。

溶出調節材を被覆液に均一に分散させるために、少量の界面活性剤と一緒に添加することもできる。

④ 予熱： 熱可塑性樹脂をよく被覆させるには、尿素を予熱する必要がある。予熱の役割は、前節の硫黄被覆肥料の注意事項にも書いた通り、尿素粒子表面の平滑化と噴霧された被覆液がすぐに凝固せず、尿素粒子表面に広げて、薄い被膜を形成することに役立つ。

予熱に使う熱風温度は 120～140℃、尿素粒子が 50～70℃、できれば 60～70℃になるように予熱時間を調節する。

⑤ 被膜の厚さ： 被膜の厚さが肥料成分含有量を影響するほか、被膜の堅牢さ、肥料成分の溶出期間にも関係している。通常、被膜の平均厚さが 20～50 μm に設定する。被膜が厚いほど、肥料成分の溶出期間が長くなる。

⑥ 冷却： 被覆した肥料粒子を必ず冷却を行う。冷却の役割は被膜の固化を加速して、肥料粒子のブロッキングを防止する。冷風温度 15℃以下、被覆した肥料粒子を速やかに 30℃以下に冷却することが理想である。

三、 熱硬化性樹脂被覆肥料

熱硬化性樹脂被覆肥料は、加熱すると重合を起こして三次元の網目構造を形成し、硬化して元に戻らなくなるいわゆる熱硬化性合成樹脂（Thermosetting resin）の中から 2 液混合型のポリウレタン樹脂、アルキド樹脂などを使って、肥料粒子表面を被覆させるものである。施用後、樹脂被膜、特にポリウレタン樹脂が水分や湿度の他に日光や紫外線の影響を受け、自然に劣化して、亀裂を発生し被膜にピンホールを形成する。また、樹脂材料にタルク、クレイ等の無機鉱物または金属石鹸を溶出調節材として添加し、水による溶出調節材の溶解または膨潤、崩壊でピンホールを形成することもできる。

前節に紹介した熱可塑性樹脂被覆肥料との違いは、

① 加熱重合する前に樹脂が流動性を有し、溶媒無しの状態でも肥料粒子の表面に塗布することができる。製造工程に有機溶媒を使用しない。

② 塗布後、被膜を形成するために一定温度以上に加熱して、樹脂を重合させる必要がある。

③ 重合硬化した樹脂被膜が硬く、弾性・靱性に優れ、熱や溶媒に強いので、皮膜の厚さがより薄くすることができる。

④ 溶出調節材を添加しない場合は、肥料成分の溶出は樹脂被膜の自然劣化によるもので、シグモイド型になる。溶出時間は被膜の厚さにより制御される。リニア溶出型が必要な場合は溶出調節材を添加することで対応する。

⑤ 被膜形成後、樹脂の劣化がすぐ始まる。水分や湿気が劣化を加速させる。従って、熱硬

化性樹脂被覆肥料は長期保管には向けないが、肥料成分が溶出した後の被膜が自然劣化により分解消失することができる。

熱硬化性樹脂被覆肥料の特徴は、被膜が薄く、抗張力や耐摩耗性に優れている。肥料成分含有量が高い。欠点としては被覆材料のコストが高く、被覆に時間がかかり、生産効率がやや劣る。肥料成分の溶出期間が環境条件により大きく変動する。樹脂被膜の劣化または溶出調節材の溶解、膨潤、崩壊、肥料成分の溶出には水分が必要であるため、熱硬化性樹脂被覆肥料は主に水田に施用される。

1. 生産原理

2 液混合型の熱硬化性樹脂が重合する前に液状を呈するため、粘度の低く、流動性の良い樹脂を選べば、溶媒無しでも肥料粒子の表面に塗布することができる。但し、塗布後、一定温度以上に加熱して樹脂を重合させる必要がある。

熱硬化性樹脂被膜の形成は次のように行う。

- ① 尿素などの肥料粒子を 60～75℃に予熱する。
- ② ノズルを使って未硬化の樹脂被覆液を肥料粒子に滴下または噴霧して、肥料粒子の表面に付着させる。被覆液が粒子表面に広げて液体膜を形成する。
- ③ 加熱して樹脂を重合させ、固化して被膜を形成する。

熱硬化性樹脂被覆肥料の肥料成分の溶出速度は樹脂種類、被膜の厚さにより調節できる。正確な肥料溶出期間が必要な場合は溶出調節材を添加することができる。溶出調節材は水にゆっくり溶解するか水を吸収してゆっくり膨潤、崩壊する物質を使う。その役割は樹脂被膜にピンホールを形成して、水の滲入経路と肥料成分の溶出経路となる。通常、溶出調節材は 10～50 μm の粉末にして、添加量は樹脂重量の 0.5～20%とする。水溶性物質を使う場合は添加量を少なくして、水で膨潤、崩壊する物質を使う場合は添加量を多めにする。

被覆液は流動性を有するため、有機溶媒が不要である。流動層式塗布装置のほか、転動式塗布装置、例えばパン造粒機、ドラム造粒機も使用できる。

通常、製造した樹脂被覆肥料は、各成分の重さでは肥料成分 85～95%、樹脂被覆物質 5～15%、固結防止材等 0～2.5%である。熱硬化性樹脂被覆層の厚さ 10～40 μm である。

2. 生産工程

ポリウレタン樹脂を被覆材料とする熱硬化性樹脂被覆尿素の生産工程を図 17 に示す。

まず、尿素粒子を篩 (2) で篩別して、粉状物と固結した塊を取除く。篩別した尿素を予熱ドラム (4) に投入し、熱風で 70～75℃に予熱してから熱風発生装置 (9) 付のパン造粒機 (8) に投入する。

第 1 樹脂液タンク (5) にあるポリオールと、第 2 樹脂液タンク (6) にあるジイソシアネートを混合器 (7) に送り、硬化触媒を添加し混合して未硬化のポリウレタン組成物を得る。この組成物を被覆液とする。混合した被覆液は常温でもゆっくり硬化が進むため、す

ぐ使い切ることが重要である。また、予め混合した被覆液ではなく、ポリオールとジイソシアネートを別々のノズルを使って尿素粒子に滴下することもできる。

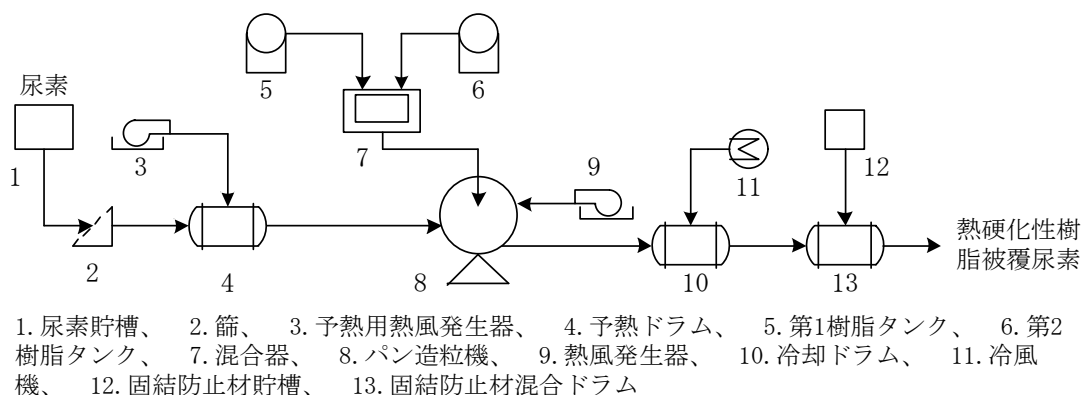


図 17. ポリウレタン樹脂被覆尿素的生産工程概略

パン造粒機 (8) が回転して尿素粒子を転動させる。被覆液がノズルを通して尿素粒子に滴下して尿素粒子の表面に広がり、熱風により薄いゲル状の膜を形成する。ブロッキングを防ぐため、被覆液を尿素粒子に滴下してから止めて、2~3 分間転動加熱して、形成した被膜が完全にゲル化してから再び被覆液を滴下するように間欠的に被覆処理を行う。1 回の被覆処理では被膜の厚さを $10\mu\text{m}$ 以下にする。尿素粒子が数~10 回の被覆処理を受け、被膜が積層して所定の厚さに達した後、被覆処理を止める。さらに $70\sim 75^{\circ}\text{C}$ を 10 分間維持して、被膜を完全に硬化させる。

被覆した肥料粒子をパン造粒機から取り出して、冷却ドラム (10) で冷却してから製品とする。必要に応じて、固結防止材として無機鉍物粉末を添加することもある。

3. 注意事項

① 熱硬化性樹脂： 熱硬化性樹脂の種類が多数あるが、物性と原料コストとの兼ね合いで、2 液混合型のポリウレタン樹脂およびアルキド樹脂が適する。流動性がよく、重合温度が低く、自然劣化しやすいポリウレタン樹脂が一番多く使われる。

アルキド樹脂が多塩基酸、多価アルコールと天然植物油脂から重合されたものを選択する。天然植物油脂の存在により自然劣化しやすく、分解したものは環境への影響が少ない。但し、アルキド樹脂は硬化時の収縮が大きく、成膜性が悪く、ほかの熱硬化性樹脂、例えば少量のアミノ樹脂を加える必要がある。

② 溶出調節材： ポリウレタン樹脂の自然劣化、アルキド樹脂の耐水性の悪さにより溶出調節材が必要としない。但し、被覆肥料の肥料成分溶出パターンと溶出期間を正確に調節するには溶出調節材を添加した方がよい場合がある。ポリウレタン樹脂用の溶出調節材は水を吸収して膨潤する無機鉍物、例えばタルク、クレイ、マイカ等を使う。無機鉍物粉末

は粒径 $50\mu\text{m}$ 以下のもの、添加量を 1~20%にする。一方、アルキド樹脂用の溶出調節材は金属石鹼類、例えばオクチル酸ジルコニウム、ナフテン酸マンガン、オクチル酸コバルト等を使う。添加量が 0.5~3%である。溶出調節材の添加量が多いほど、肥料成分の溶出が早くなり、溶出期間が短くなる。

③ 予熱： 熱硬化性樹脂被覆する前に、尿素を予熱する必要がある。予熱の役割は、尿素粒子表面の平滑化と滴下された被覆液のゲル化を促進して、均一に被覆すると共に被覆時間を短縮して、生産効率を上げる。

予熱に使う熱風温度は $120\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、尿素粒子が $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、できれば $70\sim 75^{\circ}\text{C}$ になるように予熱時間を調節する。

④ 加熱硬化温度： 2液混合型の熱硬化性樹脂は通常、混合後加熱しなくても時間の経過でゆっくり重合硬化していくが、その重合硬化の速度を上げるには加熱が非常に有効である。加熱温度は樹脂被覆液のゲル化タイムを決める。ゲル化タイムとは塗布した樹脂がゲル化して、粘着性が失ったには必要な時間である。加熱温度が低い場合は、ゲルタイムが長くなり、塗布後ゲル化に時間がかかり、生産効率が低下するだけでなく、ブロッキングも発生しやすい。加熱温度が高すぎる場合は、塗布した被覆液が肥料粒子の表面に展開せずですぐゲル化して、均一の被膜を形成することができない。また、加熱にエネルギーが必要で、高熱による肥料成分の分解もあるため、加熱温度の設定が重要である。被覆液のゲルタイムを 2~3分間にするように加熱温度を設定する。通常、ポリウレタン樹脂を使う場合は熱硬化温度を $70\sim 75^{\circ}\text{C}$ 、アルキド樹脂を使う場合は $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ に設定する。これに合う樹脂種類を選択する。

⑤ 被膜の厚さ： 被膜の厚さが肥料成分含有量を影響するほか、被膜の堅牢さ、肥料成分の溶出期間にも関係している。通常、被膜の平均厚さが $10\sim 40\mu\text{m}$ に設定する。溶出調節材を添加しない場合は、被膜が厚いほど、肥料成分の溶出期間が長くなる。

⑥ 冷却： 加熱硬化するため、被覆した肥料粒子が高温のまま排出される。冷却の役割は硬化したばかりの被膜を肥料粒子表面に密着するように収縮させ、抗張力や耐摩耗性に優れているものにする。冷風温度 20°C 以下、被覆した肥料粒子を 30°C 以下に冷却することが理想である。