

固結防止

化学肥料は化学品であるため、吸湿性と潮解性を持つ成分が多い。肥料製造や保管時の原因で肥料粒子同士が固まって、硬い塊状になったことは肥料の固結と呼ばれる。

肥料の品質評価は、化学的品質（養分含有量、組成など）、物理的品質（粒度、粒径の均一性、形状、粒子硬度、流動性などの物性）、感覚的品質（色、臭気、べたつき感などの人間的感覚）に分けられる。固結は養分含有量など成分の変化がなく、化学的品質に問題がないとしても、散布しにくかったり、散布できなかつたりして、施肥効率が落ちるだけでなく、所定量を均一に撒けなかつたとすれば、作物の生育にも悪影響を与える。従って、固結の有無は化学肥料の品質評価に非常に重要な指標の一つである。

肥料固結の根本な原因は肥料の含水率が高いことである。特に肥料粒子表面に遊離水が存在していることは最大の要因である。製造時の乾燥が不十分で水分が高い状態で出荷してしまったケースのほか、流通段階に肥料が空気中の湿気を吸着したケースもある。また、農家が開封した肥料を使い切らず、残りが吸湿して固結する現象もよくみられる。

一、肥料固結のメカニズム

肥料固結は 2 種類がある。一つは「真正固結」と呼ばれる状態で、固まった肥料の塊に強い外力を加えても崩れない。酷い場合は、肥料は個々の粒子が見分けできないほど袋全体が石のようになっている。もう一つは「疑似固結」と呼ばれ、粒子が互いに嵌め込み、大小の塊を呈するが、外力を加えれば、すぐバラバラの状態に戻される。肥料固結は下記のように起こる。

1. 真正固結

真正固結は次のようなメカニズムで起こる。

- ① 肥料粒子表面にある遊離水が粒子表面の成分を溶解し、生成した肥料成分の飽和溶液を生成する。
- ② 肥料成分の飽和溶液が粒子と粒子の間に存在し、液架橋を形成する。
- ③ 飽和溶液が温度や湿度の変化により容易に再結晶が起こり、または化学反応により再結晶する。再結晶により液架橋が固架橋に変化し、肥料粒子を接着させる。
- ④ 肥料成分の溶解と再結晶が繰り返して起こると、肥料粒子間の固架橋の数量と範囲が次第に増加し、粒子同士がくっついて大きな塊となつてしまい、内部も固くなる。

肥料の真正固結模式図は図 1 に示す。

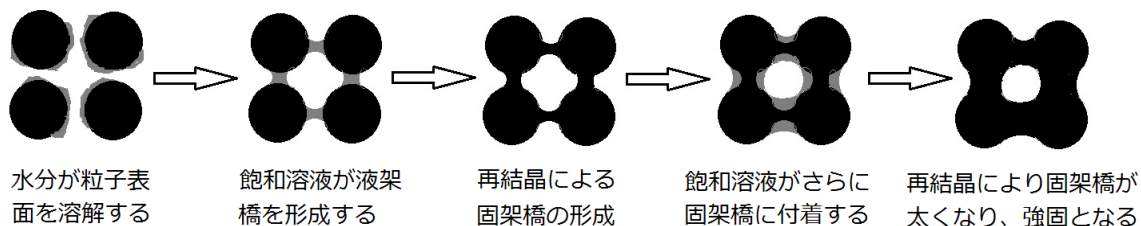


図 1. 肥料の真正固結模式図

粒子表面にある遊離水は粒子内部から表面に移行してきたものと粒子表面が大気中の湿気を吸着したものである。

2. 疑似固結

疑似固結は粒子が互いに嵌め込むことで発生した結合現象である。粒子間に液架橋や固架橋の発生がほとんどなく、保管時の堆積が主因で、荷重により粒子が変形し、粒子同士が接触して嵌め込みが発生し、嵌め込み部位の摩擦力とファンデルワールス力、表面粘着力等により結合される（図 2）。粒子の粒径が小さく、不揃い、形状が不規則、粒子以外の粉末が多い場合は発生しやすい。

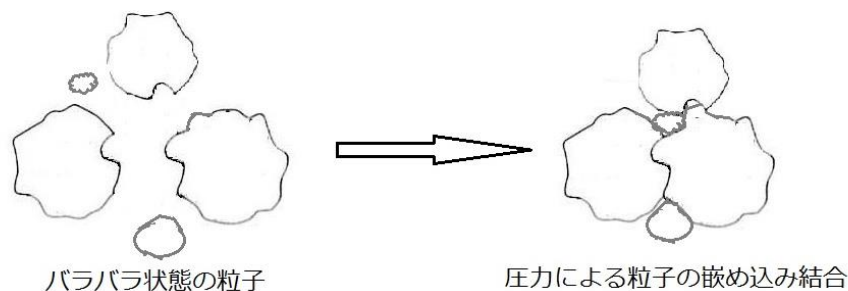


図 2. 肥料の疑似固結模式図

疑似固結は真正固結と異なり、固結を引き起こす粒子間の摩擦力とファンデルワールス力、表面粘着力が弱く、外部から一定の力を加えれば、すぐ嵌め込みが解消され、バラバラの状態に戻す。疑似固結はほぐされれば、肥料施用に支障が出ない。

二、 固結を引き起こす要因

肥料固結を引き起こす要因は内部的なものや外部的なものがある。内部的なものは肥料の含水率、吸湿性、粒子の形状などがあり、外部的なものは大気相対湿度、製品包装時の温度、保管時の堆積高度（重量）と保管期間などがある。また、これらの要因が複合的に作用する場合が多い。以下はこれらの要因について説明する。

1. 内部的要因

1-1. 肥料の含水率

含水率とは物質に含まれる水分の割合を示すもので、重量基準と体積基準があるが、肥料の含水率は重量基準を使う。すなわち、単位重量の肥料に含まれている水分の重量割合は含水率である。

肥料含水率が主に肥料製造過程の乾燥温度と乾燥時間により決められる。肥料粒子の乾燥が不十分な場合にはできた製品は表面が乾燥されても内部の含水率が高く、保管中に粒子内部の水分が表面に移行して、表面成分を溶解して固結を引き起こすことが多い。

通常、固結防止の観点から尿素、硝安など吸湿性の強い化学肥料は製品の水分率が 0.5% 未満、化成肥料は 1.5% 未満にコントロールすべきである。しかし、尿素など原料メーカー

が別にして、化成肥料メーカーは造粒時の乾燥不十分や乾燥後から包装までの時間ロスにより、化成肥料の水分率が2%を超える場合がしばしばあり、流通過程に固結が発生する恐れが高くなる。

1-2. 肥料の吸湿性

吸湿性とは物質が水分を吸収、もしくは吸着する性質のことである。吸湿性のある化合物はそれに対応する臨界相対湿度がある。すなわち、低い湿度では全く吸湿が起こらず、ある相対湿度を超えると急に吸湿量が増大する現象である。このような吸湿量の急激な変化が起こる相対湿度を臨界相対湿度（Critical relative humidity）と呼ぶ。一般的に化合物の吸湿性はその臨界相対湿度と負の相関関係がある。すなわち、臨界相対湿度の高いものは吸湿しにくく、低いものは吸湿しやすい。主な肥料の臨界相対湿度は表1に示す。

表1. 主な肥料の臨界相対湿度（%、30℃）

	硝安	尿素	塩安	硫安	MAP	DAP	過石	硝酸加里	塩化加里	硫酸加里
硝安	59.4	18.1	51.4	62.3	58.0	59	52.8	59.9	67.9	69.2
尿素		75.2	57.9	56.4	65.2	62	65.1	65.2	60.3	71.5
塩安			77.2	71.3			73.9	67.9	73.5	71.3
硫安				79.2	75.8	72	87.7	69.2	71.3	81.4
MAP					91.6	78	88.8	72.8	72.8	79.0
DAP						83.5	79		70	77
重過石							93.6	87.8		
硝酸加里								90.5	78.6	87.8
塩化加里									84.0	
硫酸加里										96.3

註：混合物の場合は、それぞれの割合が50：50で計測したデータである。

表2. 主な肥料の温度別の臨界相対湿度（%）

温度	硝安	尿素	塩安	硫安	MAP	過石	硝酸加里	塩化加里	硫酸加里
10℃	75.8	81.8	79.5	79.8	97.8	97.9	97.0	88.3	99.1
20℃	66.9	80.0	79.3	81.0	91.7	94.1	92.3	85.7	98.5
30℃	59.4	72.5	77.2	79.2	91.6	93.7	90.5	84.0	96.3
40℃	52.5	68.2	73.7	78.2	90.3	94.5	87.9	81.2	95.9

同じ肥料でもその臨界相対湿度は温度により異なり、温度が高いほど臨界相対湿度が低

くなる。すなわち、温度が高いほど肥料の吸湿性が高くなる。特に硝安、尿素、硝酸加里はその傾向が明瞭である。一方、硫安や過石、硫酸加里はその臨界相対湿度に対する温度の影響が少ない。表 2 は主な肥料の温度別の臨界相対湿度を示す。

塩安はその臨界相対湿度が硫安より若干低い、吸湿しても形成された固架橋の強度が低く、壊れやすいため、固結しにくい特徴がある。

異なる肥料を混合する場合は、混合物の臨界相対湿度が各成分の臨界相対湿度より下がり、吸湿性が高くなる。例えば、30℃の環境では、硝安と尿素の臨界相対湿度がそれぞれ 59.4%と 75.2%であるが、混合した場合はその混合物の臨界相対湿度が 18.1%に下がり、乾燥した環境でもすぐ吸湿して溶解してしまう。従って、化成肥料や BB 肥料を設計する際に各肥料成分が混合後の臨界相対湿度の変化に注意すべきで、配合処方が間違ったら、作った肥料が固結する危険性が高くなる。

1-3. 粒子の形態

液架橋の形成は粒子間の接触面積と距離と正の相関関係がある。粒子が大きく、粒径が揃っているほど粒子と粒子との接触面積が少なく、液架橋が形成してもその数が少なく、再結晶で生成した固架橋が少ない。固結が発生しても軽い場合が多い。

粒子が丸く、表面が平滑の場合も同様に粒子間の接触点が少ない、固結が発生しにくい。

2. 外部的要因

2-1. 大気の相対湿度

吸湿性のある化合物はそれに対応する臨界相対湿度がある。大気の相対湿度がその臨界相対湿度を超えた場合は化合物が湿気を吸着して次第に溶解され、さらにその溶液の蒸気圧が空気中の蒸気圧に等しくなるまで吸湿が進行する。その反対に空気の相対湿度が肥料の臨界相対湿度より低い場合は肥料内部の水分が湿気となって蒸発し、含水率が減少する。肥料が低温乾燥の環境で保管すべき意味はここにある。一番困るのは保管環境の温湿度が頻繁に変動する場合である。このような場合は肥料粒子の表面が溶解と再結晶が繰り返して発生し、固結が酷くなる。

2-2. 包装時の温度

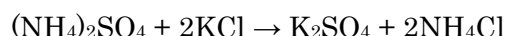
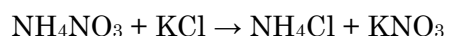
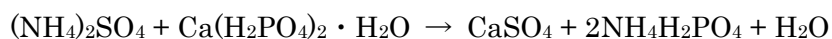
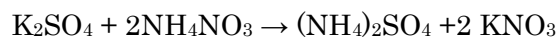
乾燥後の包装工程では、包装時に肥料温度が高い場合はその後の固結を誘発する可能性がある。乾燥した肥料の冷却が不十分のまま残存温度が高い状態で包装すれば、次のような理化学的反応が生じることがある。

① 凝集水の発生： 乾燥後、粒子内部がまだ高温の状態がしばらく続くので、粒子内部の水分が水蒸気となって表面に移動して蒸発するが、密閉の状態では水蒸気が大気に逸散できず、冷却後粒子の表面に凝集水となる。

また、相対湿度が温度により変化する。同じ水分量を含む空気も温度が下げれば相対湿

度が高くなる。従って、高温包装時、袋内の空気の相対湿度が肥料の臨界相対湿度より低くても、室温に下がったら、相対湿度が肥料の臨界相対湿度より高くなることもある。

② 化学反応の発生： 化成肥料を生産する際に乾燥時の高温では、下記のような化学反応が発生することがある。



生成した化合物はその臨界相対湿度が変化するので、乾燥後の冷却が不十分の場合は、予想外の固結が発生することもある。

③ 結晶の相移転： これは硝安を原料とする場合によく発生する。硝安は低温から順にⅠ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴの 5 種類の異なる結晶状態が知られ、それぞれの転移温度は -18 度（ⅠからⅡ）、 32.1°C （ⅡからⅢ）、 84.2°C （ⅢからⅣ）、 125.2°C （ⅣからⅤ）である。相移転の際に結晶が膨張と収縮が発生し、粉化と固化により固結が発生しやすい。

2-3. 堆積圧力

流通段階で肥料の堆積高度が高い場合は、下部の肥料が荷重により粒子が変形し、粒子間の距離が狭くなり、接触面積が増大する。このような状態では粒子間に液架橋の発生量が増え、固結が生じやすい。

肥料の含水率が低く、大気の相対湿度も肥料の臨界相対湿度より低い場合でも、荷重だけで疑似固結が発生することもある。

2-4. 保管期間

流通過程の保管期間も固結を影響する要因の一つである。生産工程の原因で肥料の含水率が高く、肥料の臨界相対湿度が低い場合は、固結がすぐ発生する。大体生産後 2 週間以内に固結が見え、次第にひどくなる。1 ヶ月以降は固結の速度が緩慢となり、2~3 ヶ月後安定して、塊の増大が停止する。従って、内部的要因による固結の有無について最初の 2 週間ではほぼ確認できる。

但し、最初に固結が発生しなくても、外部的要因で誘発した固結も無視できない。外部的要因により引き起こす固結は保管期間が長いほど発生しやすい。これは堆積荷重のほか、季節により大気の温湿度が変動し、特に梅雨や夏の高温高湿時期など大気の相対湿度が高い季節を経過した肥料は固結が発生しやすい。

2-5. その他

包装の有無、包装の種類、包装袋の材質が固結を影響する要因である。特にあらかじめ袋に空気穴を開けてある袋（有ピン袋）を使う包装、流通過程に包装袋の損傷、保管時肥

料袋への長期間の直射日光などが固結を引き起こしやすい。

三、 固結防止方法

肥料固結防止には上述の固結要因を取り除くことが基本である。

1. 肥料原料の配合に注意して臨界相対湿度を高く設計する

尿素、硝安などの単肥を別にして、化成肥料や BB 肥料を設計する際に各肥料成分が混合後の臨界相対湿度の変化をしっかりと把握する。硝安と尿素と一緒に配合しないこと、尿素的配合比率を 40%以上にしなないこと、尿素配合比率が高い場合はりんは MAP と過石、重過石、加里は硫酸加里を使うことなどの原則を守っていれば、混合した肥料の吸湿性が低く、固結しにくい。

2. 乾燥を通じて肥料の含水率を低く制御する

化成肥料の生産工程で乾燥温度と時間を制御して、普通化成は含水率を 1.5%未満、尿素または硝安を原料とする高度化成は含水率を 1.0%以下に抑える。但し、乾燥温度が高すぎるや乾燥時間が長すぎる場合は、成分間の化学反応が起きたり、水溶性りん酸が不溶化になったりする恐れがあり、乾燥コストの上昇も無視できない。従って、むやみに乾燥温度を上げ、乾燥時間を長くすることを避けるべきである。

3. 肥料粒子の粒径を均一にして、表面を平滑にする

造粒過程には、できるだけ粒径を揃い、粒子の表面を平滑にする。また、乾燥後の篩別工程には粉や小さい粒子を取り除くことも重要である。

4. 包装温度を 40℃以下にする

肥料生産に於いて最後の包装工程では、粒子温度を 40℃以下に冷却してから包装する。生産ラインに流動床式冷却装置を増設すれば、夏でも確実に 40℃以下に冷却することができる。

5. その他

包装袋の材質、脱気包装、堆積高度の制限、室外で長期間保管をしないなども一定の効果がある。

肥料の流通過程に於いて常に冷暗乾燥の場所に保管することは有効な対策である。

四、 固結防止材の使用

技術的または経済的な理由で、上記の施策が取れない場合は、固結防止材を使用することもある程度有効である。

固結防止材はその成分と性質により無機系固結防止材と有機系固結防止材に、その作用

メカニズムにより物理的防止作用と化学的防止作用に分けられる。以下は汎用の固結防止材を紹介する。

1. 無機系固結防止材

無機系固結防止材は、シリカゲル、タルク（滑石）粉末、クレー、けい石粉末、けいそう土、シリカヒューム、ホワイトカーボンなどがある。よく使われるのはタルク粉末、クレー、シリカヒュームとシリカゲルである。なお、無機系固結防止材の作用原理はすべて物理的防止作用である。

シリカゲルは強力な乾燥剤で、肥料粒子表面に生成した遊離水を吸着してしまい、肥料の含水率を下げる効果が抜群である。シリカゲルの水分吸着は表面吸着と毛細管凝集作用で行う。表面吸着は水がシリカゲルの表面でファンデルワールス力や水素結合により化学的に吸着されるもので、シリカゲルの表面にある多数の水酸基(-OH 基)が大きな役割を果たす。一方、毛細管凝集作用は毛細管現象で水分などが物理的にシリカゲル表面に開口している多数の細孔に吸着される仕組みである。

シリカゲルは性質の異なる A 型と B 型の 2 種類ある。A 型シリカゲルはコロイド粒子が密に凝集して、表面積が大きく細孔容積が小さいため、低湿度での水分吸着力が特に大きく、室温に於いて吸着した水分を再度に放出しない特徴がある。B 型シリカゲルはコロイド粒子が緩やかに凝集しているため、表面積が小さく細孔容積が大きいので、高湿度で多量の水分を吸着する特性がある。但し、吸着された水分は湿度が下がると徐々に放出され、周りの湿度に応じて吸水と脱水を繰り返す。固結防止材に使うのは A 型シリカゲルである。大体 0.5% 添加すれば、優れた固結防止効果が発揮できる。

タルク粉末、クレー、シリカヒュームなどの粉末は化学的不活性物質で、反応性や吸湿性がない。肥料粒子の表面に付着して、粒子間の距離を開き、液架橋の発生を阻害する。肥料粒子とこれらの固結防止材の粉末の間に液架橋が発生しても、片側は固結防止材なので、付着力が弱く、再結晶で生成した固架橋が脆くて崩壊しやすい。従って、固結が発生しても軽症に留まり、外部から圧力を加えれば、崩壊してバラバラ状態に戻すことが可能である。なお、これら固結防止材の効果が粉末の粒径に関して、粒径が小さいほど固結防止効果が高い。通常、粒径のやや大きいタルク粉末、クレーは 3~5% 以上の添加量が必要であるが、粒径が小さく、比重が低いシリカヒュームは 1~2% の添加で固結防止効果がみられる。

2. 有機系固結防止材

有機系固結防止材は 2 種類に大別される。一つは肥料粒子の表面に不活性の膜を作り、液架橋と固架橋の発生を阻害する。もう一つは液架橋が発生しても、肥料成分の再結晶を阻害して、固架橋の形成を防止する。

2-1. 肥料粒子表面に不活性の膜を形成する固結防止材

この種類の固結防止材は低融点ワックス、鉱物油などがある。固結防止の原理は肥料粒

子の表面に薄い不活性の疎水膜を形成して粒子と外部の接触を遮断して、液架橋や固架橋の発生を阻害する。但し、使用量が1%以上で、粒子の表面に均一に付着させる必要もある。また、処理した肥料がべたつく感が強い。

1950～90年代尿素の固結防止にホルマリン（ホルムアルデヒド）をよく使うのもホルマリンが尿素と反応して吸湿性の低いウレアホルムを生成し、尿素粒子の表面を覆い、液架橋や固架橋の発生を阻害する効果があるためである。

2-2. 肥料成分の再結晶を阻害する固結防止材

この種類の固結防止材はすべて界面活性剤である。界面活性剤とは物質の境の面に作用して、界面の性質を変化させる物質の総称である。界面活性剤の最大な特徴は水のような極性物質と油のような非極性物質を均一に混合させ、分離しないように働きをする。また、物質の表面張力を弱める作用を持つ。

界面活性剤の固結防止のメカニズムは界面活性剤が肥料粒子表面に発生した肥料成分の飽和溶液に溶け込み、その再結晶を阻害して、粒子間に固架橋の形成を妨害する。まず、界面活性剤は溶液の表面張力を下げることで、固液間の接触角度を減少させ、生成した液架橋が小さく短い。次いで、界面活性剤が肥料成分の再結晶の際に結晶中の分子間凝集力に影響を及ぼし、結晶の形成を阻害する。界面活性剤の存在下で析出した結晶は欠陥が多く、崩壊しやすい。また、界面活性剤が優れた表面活性を有し、肥料粒子の表面に均一に拡散されやすく、粒子間の摩擦力とファンデルワールス力、表面粘着力を減少する効果もある。

界面活性剤は水に溶けた際に電離して生成したイオンの種類により4つのタイプに大きく分けられる。固結防止材に適用されるのは主に陰イオン（アニオン）界面活性剤と陽イオン（カチオン）界面活性剤の2種類である。非イオン（ノニオン）界面活性剤と両性界面活性剤は固結防止作用が弱く、ほとんど使われていない。

ほかの固結防止材と異なり、界面活性剤は添加量が0.05～0.1%だけで優れた固結防止効果が見られ、コストパフォーマンスが良いため、1980年代から尿素、硝安、化成肥料の固結防止材として使用されるようになり、現在は固結防止材の主流となっている。

肥料種類により単一の界面活性剤はその固結防止効果に局限性があるため、通常2種類以上の界面活性剤が配合して使用する。また、界面活性剤と無機系固結防止材（タルク、クレーの粉末など）と同時に使用することは相乗効果があり、固結防止効果がさらによくなる。

一方、化成肥料と異なり、BB肥料に使用できる固結防止材は、法令によりシリカゲル、滑石粉末、クレー、けい石粉末、けいそう土、シリカヒューム、パーライト及び潤滑油に限られる。また、固結防止材の添加量が、シリカゲル粉末6%以下、その他の粉末は3%以下、潤滑油は滑石粉末、クレー、けいそう土又はパーライトと併用されたものであって、0.3%以下に限られる。

五、固結防止材使用上の注意

尿素、硝安、硫安などの単肥では製造工程でしっかり乾燥して、含水率を1%未満、できれば0.5%に抑えることが重要である。一方、化成肥料はまず、製品の臨界相対湿度を低く下げないように肥料の配合処方を見直しを行う。次いで製造工程で生産した製品の含水率を1.5%（尿素や硝安を配合している製品では1.0%）未満に抑え、固結の内部的要因を取り除くことが先決である。設備的、技術的または経済的な理由で、どうしても上記の施策が取れない場合は固結防止材を使用する。固結防止材ありきの本末転倒なやり方は絶対に避けるべきである。

1. 固結防止材の選択

尿素、硝安、硫安、塩安などの固結防止は界面活性剤を優先的に選択し、固結防止効果の低い無機系のタルク、クレーなどの粉末類を避ける。化成肥料は界面活性剤と無機系固結防止材粉末を同時に使用することを優先的に選択する。BB配合肥料は法令によりシリカゲル、タルク粉末、クレー、けい石粉末、けいそう土、シリカヒューム、パーライト及び潤滑油に限られるため、タルク粉末、クレー、シリカヒュームを優先的に選択する。また、条件が許せば、球状シリカゲルも優れた効果を有する。

各固結防止材の性能と特徴を把握して、適切に使用することが重要である。

2. 固結防止材の添加量

固結防止材は添加量が多いほど固結防止作用が強くなるが、肥料成分ではなくため、多量添加した場合は肥料の化学的品質に悪影響を及ぼす可能性がある。特に無機系固結防止材は多く添加する場合は保証成分切れのほか、粉の増加による施肥人員への健康影響が発生する恐れがある。有機系固結防止剤の添加量が多い場合は肥料のべたつく感、袋や施肥機械への付着などが発生することがある。従って、事前にテストして適宜の添加量を確認することが重要である。むやみに増やすことは避けるべきである。

固結発生の内部的要因の解決を疎かにして、固結防止材だけに頼ることも避けるべきである。肥料の含水率が高いままの状態では、固結防止材があっても固結が発生する。固結防止材は万能ではないことも肝に銘じるべきである。

3. 固結防止材の投入・混合方法

固結防止材は肥料生産工程の最終段階で、乾燥、篩分けを終えた時点で投入される。一番簡単な方法は、篩別設備の後方にドラムミキサーを設置し、肥料粒子と一緒に所定量の固結防止材を連続的に投入する。肥料粒子と固結防止材がドラムミキサーの前方投入口から後方排出口へ移動すると同時にドラムの回転による持ち上げ、自重による滑り落ちる挙動を通じて、素早く混合される。

界面活性剤を使用する場合は加熱装置が必要である。界面活性剤が室温ではクリーム状や固体のものが多く、そのまま添加しては肥料との混合が上手く行かず、固結防止効果が

表れない恐れがある。従って、予め界面活性剤を 60～80℃に加熱し、液状になってから添加する。