

# 非焼成硬化技術による徐放性肥料の開発

執行 達弘, 森 武士, 野村 隆文

## Development of Slow-release Fertilizers using Non-firing Solidification Technology

Tatsuhiko SHIGYO, Takeshi MORI, Takafumi NOMURA

キーワード：二水石膏, シリカゾル, 硬化・溶解機構, カルシウム肥料, 農工連携

### 1. はじめに

徐放性肥料とは圃場で徐々に有効成分を放出する肥料であり、種々の化学的・物理的方法で製造されている<sup>1)</sup>。たとえば、物理的方法のひとつである被覆法で製造された肥料では、水溶性の有効成分が安定な樹脂で被覆されており、被覆膜が有効成分を外部環境から隔離し放出を制御している<sup>2)</sup>。これらは長期間にわたって農作物の成長を助ける。さらに、施肥量の削減による省資源・環境負荷の軽減や、施用回数の低下による省力化なども期待できることから、研究開発や製品化が広範に行われている<sup>1-3)</sup>。

カルシウムは窒素・リン酸・カリウムに次いで農作物に必要な成分である<sup>4)</sup>。一般に、土壤酸性を中和する目的で炭酸カルシウムが散布、供給される。一方、北海道の主要農作物であるジャガイモの栽培において、土壤pHがアルカリに傾くと「そうか病」が発生しやすくなるという問題がある<sup>5)</sup>。したがって、カルシウムを供給するがpHがアルカリに傾きすぎない、すなわち徐々にカルシウムを供給する肥料が切望されている。

一方、我々は二水石膏（硫酸カルシウム二水和物）とシリカゾルを混合、成形するだけでタイル形状硬化体を作製できる「非焼成硬化技術」の開発に取り組んでいる。これまで、焼成工程を経ずに焼成タイルに相当する強度を発現させることに成功し<sup>6)</sup>、本技術を硬化材として応用した調湿タイルが製品化されている<sup>6,7)</sup>。その後、得られる硬化体は水中で徐々に溶解する特徴が判明し用途拡大における課題であることも報告した<sup>8)</sup>。

ここで、居室や寝室とは異なり、浴室など水回りで使用するタイルにとって水中で徐々に溶解する特徴は解決すべき課題である。しかし、先に述べた徐放性肥料にとっては求められる性能であり、本技術を展開できることに着想した。そこで本研究では、徐放性カルシウム肥料の開発を目的とし、非焼成硬化技術にもとづく材料設計のための基礎研究を行っ

た。本技術の硬化材である二水石膏とシリカゾルによりペレット形状硬化体を作製、評価した後、水中での溶解挙動を調べた。さらに、硬化・溶解機構の解明により、今後の研究や材料設計の方針を提案した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 ペレット形状硬化体の作製と評価

原料として二水石膏粉末（GB；北清企業株式会社製）及びシリカゾル（SS；アデライト AT-30、株式会社ADEKA製）を用いた。ここで、GBとは新築工事時に発生する石膏ボードの端材廃棄物を破砕、分離して得られるリサイクル製品である。成形ではGBに外割で10mass%のSSを混合した後、押出造粒機（ディスクペレッターF-5型、株式会社ダルトン製）を用い、直径3mm、長さ約6mmのペレットを成形した。その後、成形体を室温で72h乾燥し硬化体を得た。

また、原料及び硬化体について、蛍光X線分析（XRF；ZSX Primus II、株式会社リガク製）による化学組成の測定、X線回折（XRD；ULTIMA IV、株式会社リガク製）による生成相の同定、走査型電子顕微鏡（SEM；JSM-6610LA、日本電子株式会社製）による微細構造の観察を行った。圧壊強度は硬度計（デジタル硬度計KHT-40N、株式会社藤原製作所製）を用いて測定した。

#### 2.2 水中での溶解挙動

徐放性肥料の放出速度の評価方法<sup>1,2)</sup>を参考に、硬化体をプラスチック容器に設置した後、全量が溶解する<sup>9)</sup>二倍量の蒸留水を注ぎ、23°Cの恒温室に静置した。24hごとに蒸留水を交換し所定の時間後、硬化体を乾燥、秤量することで重量減少率を求めた。なお、硬化体はすべて二水石膏と仮定して二倍量の蒸留水を算出し、乾燥は二水石膏の脱水を考慮して60°Cで24h行った。

事業名：経常研究

課題名：非焼成硬化技術による崩壊性材料の開発

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ペレット形状硬化体の作製と評価

原料のGBはリサイクル製品であるため、まず基本性状を調べた。表1に化学組成を、図1にXRDパターンを示す。表1より、CaOとSO<sub>3</sub>を合わせて97.5mass%、次いでSiO<sub>2</sub>を1.1mass%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.5mass%含むことがわかった。CaOとSO<sub>3</sub>それぞれを式量で割ると同程度のモル比になる。図1より、生成相は二水石膏(CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O)及び半水石膏(CaSO<sub>4</sub>・0.5H<sub>2</sub>O)と同定された。ただし、ピーク強度に着目すると半水石膏は二水石膏よりも著しく小さく、含有量は少ない。以上より、GBは少量の不純物が混入しているがリサイクル製品としては高純度な二水石膏であるといえる。

表1 GBの化学組成 (mass%)

F	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
0.2	0.0	0.2	0.5	1.1	0.0	53.9
Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	
0.0	0.1	43.6	0.1	0.2	0.1	

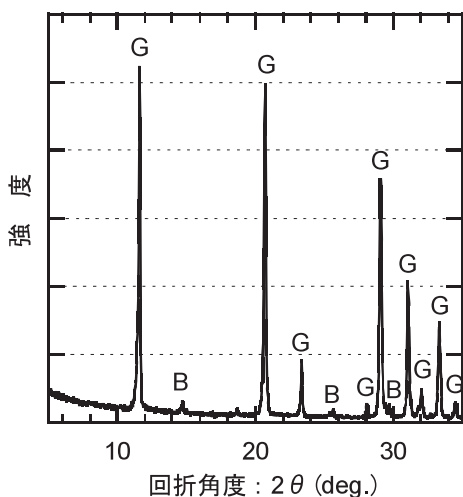


図1 GBのXRDパターン  
生成相 G：二水石膏，B：半水石膏

GBとSSから作製した硬化体(図2)は圧壊強度155Nであった。肥料散布機での使用には圧壊強度10Nが必要であることから、使用初期の強度は十分である。これまで、本技術はおもに調湿タイルへの展開を目指しタイル形状硬化体を作製してきた。しかし本研究により、適切な成形機とSS添加量を選択することで肥料のペレット形状など他の用途の異なる形状も作製できることが確認できた。

なお、硬化体ではGB(図1)から半水石膏が消失し二水石膏と同定された。非晶質のSSに加え、硬化に伴う生成相は認められなかった。詳細は3.3節で述べる。



図2 作製した硬化体の外観

#### 3.2 水中での溶解挙動

図3にGB粉末、GBとSSから作製した硬化体(GB+SSペレット)及びGBと水道水から作製したペレット(GB+水道水ペレット)に対する水中での重量減少率の時間依存性を示す。GB粉末が1日以内に溶解した一方、GB+SSペレットは1日後に23%、3日後に52%、7日後に84%が減少したことから徐放性が発現することがわかった。GB+水道水ペレットは1日後に28%、3日後に70%が減少し、5日後には目視できなくなったことから、徐放性はGBの圧粉だけではなくGBとSSの作用の影響も受けていると考えられる。詳細は3.3節で述べる。

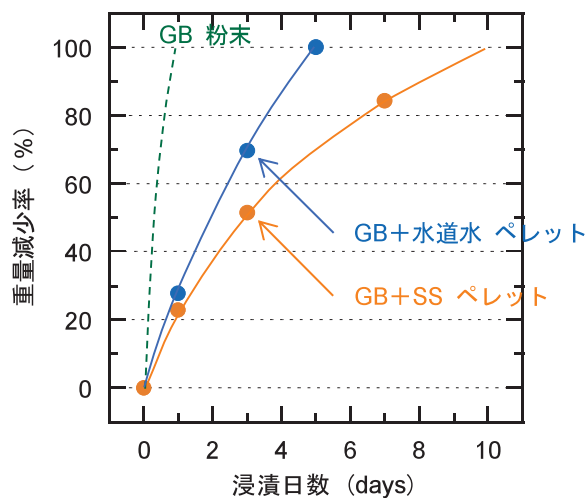


図3 各種GB試料の水中での溶解挙動

本研究で開発を目指す徐放性肥料では溶出率が80%を越える日数が性能の目安であり、30日や70日、100日などが主流である。したがって、本技術で作製した硬化体には性能の向上が必要である。

#### 3.3 硬化・溶解機構の解明

硬化体の徐放性を向上させる材料設計を提案するためには、硬化体に徐放性が発現した原因にもとづき、硬化・溶解機構を解明することが有効と考えられる。そこで、3.2節で得られた水中で溶解する前後の硬化体を評価し、強度及び耐水性との相関を調べた。

水中で溶解する前後の硬化体について、図4に微細構造を、図5にXRDパターンを示す。溶解前に着目すると、硬化体の微細構造は大部分において二水石膏に特徴的な棒状粒子であり<sup>9)</sup>、生成相も二水石膏であった。次に溶解後に着目すると、わずかに残存した硬化体の微細構造はnm規模の微小な球状粒子であり、生成相は非晶質と石英であった。ここで、SSを乾燥して得られた粉末（シリカゲル）が同様な微細構造と非晶質のXRDパターンであったことから、溶解後はシリカゲルと少量の石英が残存していると考えられる。溶解前のシリカゲルと石英について、XRDパターンにおいては二水石膏の結晶性が高く非晶質のシリカゲルと少量の石英は検出が難しくなっていると考えられ、また、微細構造を精査すると微小な球状粒子も観察できる。したがって溶解前から存在し、溶解前の硬化体は二水石膏とシリカゲル、少量の石英の混合物であると推察した。

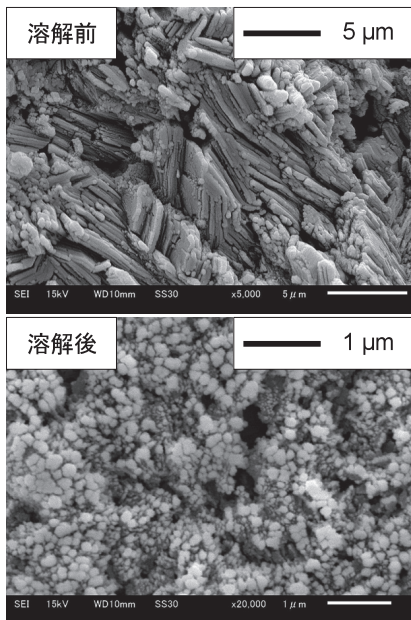


図4 水中で溶解する前後の硬化体の微細構造

硬化については従来、二水石膏由来のカルシウムイオンとシリカゾルが反応し、セメントの主要硬化成分であるCSH (Calcium Silicate Hydrate; ケイ酸カルシウム水和物) ゲルを生成すると考えられてきた<sup>6)</sup>。しかし、本技術で作製した硬化体に対してCSHゲルのXRDピークが認められたことがないこと、硬化体の耐水性が低いこと、カルシウムイオンとシリカゾルの反応では硫酸イオンの収支が合わないことなどが未解明であった。ここで、シリカゾルが、溶解した二水石膏から二水石膏を結晶化する速度と結晶形態に与える影響を調べた報告がある<sup>10)</sup>。それによると、シリカゾルは反応に寄与せず、二水石膏の析出を促進する触媒の働きをする。この報告にもとづき、これまで得られた結果を整理すると、図6に示す硬化・溶解機構を説明することができる。すなわち、

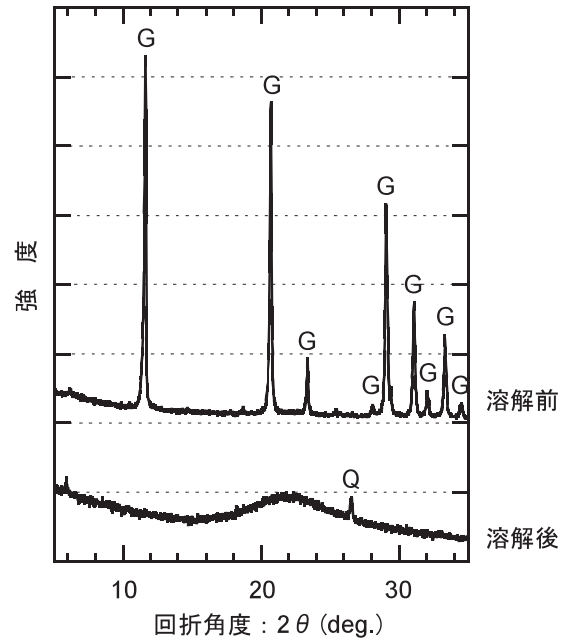


図5 水中で溶解する前後の硬化体のXRDパターン  
生成相 G: 二水石膏, Q: 石英

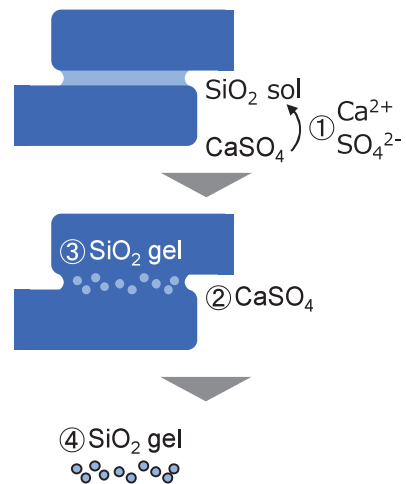


図6 非焼成硬化技術の硬化・溶解機構

- ① 混合により二水石膏とシリカゾルが接触することで二水石膏が溶解し、カルシウムイオンと硫酸イオンを生成する。
- ② それらは、隣接する粒子との間で再び二水石膏として析出し架橋することで材料全体の強度を向上させる。
- ③ シリカゾルは反応に寄与せず、二水石膏を析出させた後は乾燥によりシリカゲルとなる。その際、架橋部分に取り込まれ「骨格」となる。
- ④ 硬化体を水に浸漬した場合、全体は二水石膏であるため23℃では水100mLにつき0.2gが溶解し<sup>9)</sup>基本的には耐水性を示さない。ただし、シリカゲルの「骨格」により7日間は形状を維持する程度の耐水性が付与される。最終的にシリカゲルが残存する。

シリカゾルがシリカゲルとなり、「骨格」として機能することで若干の耐水性を示すカルシウムペレットを作製することができた。しかし、このまま徐放性肥料として求められる長期間を使用することは困難である。製品化するためには、やはり樹脂被覆との複合などで硬化体が直接外部環境、特に水に接触しないような材料設計が必要である。

一方、硬化・溶解機構の解明により、本技術単独では目標とする徐放性を「制御できる」材料の開発までは展開できないと考えられる。現在、本技術と同様の非焼成で強度と耐水性に優れた硬化体を作製する新たな技術を導入し、本技術との複合に取り組んでいる。

#### 4. まとめ

徐放性カルシウム肥料の開発を目的とし、我々が長年開発に取り組んでいる非焼成硬化技術にもとづく材料設計のための基礎研究を行った。ペレット形状硬化体の作製と評価、水中での溶解挙動の評価及び硬化・溶解機構の解明を行った結果、以下のことがわかった。

- 二水石膏粉末に外割で10mass%のシリカゾルを混合した後、押出造粒でペレット形状硬化体を作製できる。
- 室温で72h乾燥して得られた硬化体は圧壊強度155Nであり、肥料としての強度は十分である。
- 作製した硬化体は水中で溶解し7日間で84%の重量減少がある。二水石膏粉末よりは徐放性を示すが、徐放性肥料としては性能の向上が必要である。
- 本技術では、混合により二水石膏とシリカゾルが接触することで二水石膏が溶解した後、隣接する粒子との間で再び二水石膏として析出し架橋することで硬化している。シリカゾルは反応に寄与せず、乾燥によりシリカゲルとなる際架橋部分に取り込まれ、若干の耐水性を付与している。

このまま徐放性肥料として求められる長期間を使用することは困難であるため、新たな材料設計が必要であり研究を継続している。

#### 参考文献

- 1) 徐放技術と用途展開, 東レリサーチセンター, 366PP., (2002)
- 2) 菅野均志・西尾 隆: 樹脂系被覆肥料による革新的な施肥技術の開発と今後の展望, 日本土壤肥料学雑誌, Vol.86 No.1, pp.60-65, (2015)
- 3) 辻 孝三: 農薬製剤はやわかり, 化学工業日報社, 224PP., (2006)
- 4) 松中照夫: 土壌学の基礎, 農山漁村文化協会, 389PP., (2007)
- 5) 田村 元・竹内晴信・田中文夫: ジャガイモそうか病に

対する土壌酸度調整資材の抑制効果と残効性, 北海道立農業試験場集報, Vol.73, pp.57-61, (1997)

- 6) 地方独立行政法人北海道立総合研究機構・株式会社加賀谷ブリック, 調湿内装材の製造方法, 特許第5070529号, 2012-11-14
- 7) 野村隆文・執行達弘・赤澤敏之他: 道産多孔質資源の利活用と高機能化製品の開発, 北海道立総合研究機構工業試験場成果発表会発表要旨集, pp.30-32, (2013)
- 8) 執行達弘・森 武士・野村隆文: 牡蠣殻へのロゴ転写を可能にする養殖用基質の開発, 北海道立総合研究機構工業試験場成果発表会発表要旨集, p.28, (2021)
- 9) セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, 無機マテリアル学会, 750PP., (1996)
- 10) Fulin Wang・Thomas E. Davis・Volodymyr V. Tarabara: Crystallization of Calcium Sulfate Dihydrate in the Presence of Colloidal Silica, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.49, pp.11344-11350, (2010)