

無機系徐放性肥料の開発

執行 達弘、森 武士、小川 雄太、松嶋景一郎

Development of Slow-Release Fertilizers Coated with Inorganic Materials

Tatsuhiro SHIGYO, Takeshi MORI, Yuta OGAWA, Keiichiro MATSUSHIMA

キーワード：非焼成セラミックス、ジオポリマー、強度、耐水性、造粒

1. はじめに

徐放性肥料とは、圃場で肥効成分を徐々に放出（溶出）する肥料である¹⁻³⁾。長期間にわたって農作物の成長を助けるだけでなく、施肥量の削減による省資源や環境負荷の軽減、施用回数の低減による省力化を実現している。徐放性の付与方法としては、化学的方法と物理的方法が開発されている¹⁾。なかでも、物理的方法のひとつである被覆法で製造された樹脂被覆肥料は、水溶性の肥効成分を安定な樹脂の被膜で覆うことで溶出挙動を高度に制御できることから²⁾、徐放性肥料の主流となっている。

近年、樹脂被覆肥料もマイクロプラスチック問題の原因として指摘されている⁴⁻⁷⁾。マイクロプラスチック問題とは、プラスチックが海洋に流出し、その過程で微細になることで海洋生物の生態系へ悪影響を与えることである⁴⁾。さらに、それらを取り込んだ魚や貝を食べることで人体へ影響することも危惧されている。樹脂被覆肥料においても、肥効成分を溶出した後の被膜が用水路や河川を経て海洋に流出することが問題視されるようになっている⁵⁻⁷⁾。したがって、樹脂被覆肥料の代替となる徐放性肥料の開発は喫緊の課題である。

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きた^{8,9)}。そのなかで、得られる硬化体が水中で7日間をかけて徐々に崩壊することを見出した^{10,11)}。この硬化体にさらなる耐水性を付与し、既報¹⁾と同様に30日以上残存するようになれば、被覆肥料の被膜への適用が期待できる。ここで、耐水性の付与方法としてジオポリマーに着目している。ジオポリマーとは、非晶質ケイ酸アルミニウムとアルカリ溶液を混合することで得られる硬化体であり、強度と耐水性に優れることが知られている¹²⁾。また、

二水石膏と同じくカルシウム成分を含むジオポリマーも報告されていることから¹³⁾、非焼成硬化技術とジオポリマーを組み合わせ、非焼成硬化技術で作製する硬化体に耐水性を付与できると考えた。

本研究では、無機系徐放性肥料の開発を目的とし、水中で30日以上残存する無機材料の開発および、開発材料と化学肥料からなる被覆粒子の作製と評価を行った。まず、非焼成硬化技術の原料（二水石膏とシリカゾル）とジオポリマーの原料（フライアッシュと水酸化ナトリウム）を用いて種々の配合割合、温度・時間・雰囲気で硬化体を作製した。硬化体が水中で30日以上残存する作製条件を見出すため、これらの水中での崩壊挙動を評価した。次に、パン型造粒により開発材料で化学肥料（硫安；硫酸アンモニウム、重過石；リン酸二水素カルシウム、硫加；硫酸カリウム）を被覆した後、肥効成分の水中への溶出挙動を調べた。

2. 実験方法

2.1 水中で30日以上残存する無機材料の開発

非焼成硬化技術の原料として二水石膏（GY；特級、関東化学株式会社製）とシリカゾル（SS；AT-30、株式会社ADEKA製）を、ジオポリマーの原料としてフライアッシュ（FA；JIS灰、株式会社札幌谷藤より購入）と10mol/L水酸化ナトリウム水溶液（NH；特級、キシダ化学株式会社製）を用いた。これらを種々の割合で混合した後、一軸成形で直徑6mm、長さ6mmのペレットを作製し、60°Cで24h乾燥することで硬化体を得た。硬化条件の検討では、23～80°Cで3～168h、大気中・蒸気中・真空中で乾燥することで硬化体を得た。

水中での崩壊挙動を調べるため、浸漬試験を行った。既報¹¹⁾を参考に蒸留水500mLに硬化体500mgを浸漬し、23°Cの恒

事業名：経常研究

課題名：樹脂被覆肥料の代替を目指した無機系徐放性肥料の開発

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60°Cで24h乾燥、秤量することで重量減少率を求めた。

硬化体について、X線回折 (XRD ; ULTIMA IV・株式会社リガク製) による生成相の同定および、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。また、圧壊強度を硬度計 (KHT-40N・株式会社藤原製作所製) により測定した。

2.2 開発材料と化学肥料からなる被覆粒子の作製と評価

原料として開発材料 (GYとFAが重量比3:7の粉末に外割25mass%のNHを加えて作製する硬化体) と化学肥料 (硫安・重過石・硫加) を用いた。パン型造粒機 (PZ-01R・アズワン株式会社製) に化学肥料を投入し、続いて同重量の開発材料の粉体を投入、NHを噴霧することで被覆粒子を作製した。パンは傾き30度、速度35rpmとした。その後、60°Cで24h乾燥することで硬化体を得た。

被覆粒子の硬化体について、2.1節の浸漬試験を行った後、原子吸光光度計 (ZA3300・株式会社日立ハイテク製) により蒸留水に溶出した肥効成分の濃度を求めた。

3. 結果と考察

3.1 水中で30日以上残存する無機材料の開発

SSは反応に寄与せず、GYの析出を促進する触媒の働きをすることから¹¹⁾、無機材料の開発に先立ち、本実験におけるSSの必要性を検証した。図1にSSあり、すなわち「GYに外割10mass%のSSを加えた粉末」と「FAに外割25mass%のNHを加えた粉末」を重量比3:7で混合して作製した硬化体 (図1 (a)) と、SSなし、すなわち、GYとFAが重量比3:7の粉末に外割25mass%のNHを加えて作製した硬化体 (図1 (b)) の水中での崩壊挙動を示す。SSありの方が常に重量減少率が低く、浸漬28日後でもSSありで43%、SSなしで57%と、SSありの方が残存した。しかし、その差は14%であったことから、材料組成の簡便さとコストの観点を優先し、NHを加える場合はSSを加えないこととした。

図2に、GYとFAが重量比10:0、3:7、1:9、0:10の粉末に外割10mass%のSS (10:0の場合) または外割25mass%のNH (3:7、1:9、0:10の場合) を加えて作製した硬化体の水中での崩壊挙動を示す。これより、非焼成硬化技術で作製した硬化体 (10:0) は徐々にではあるが7日後に全量が崩壊するのに対し、ジオポリマーの原料であるFAを組み合わせた硬化体 (3:7、1:9、0:10) は30日以上残存した。FAの割合が大きいほど、より長期間、硬化体が残存し、3:7の場合、浸漬28日後に重量減少率が57%と、徐放性肥料に適した崩壊挙動を示すことがわかった。圧壊強度も浸漬前は74Nであり、一般的な樹脂被覆肥料が示した43Nを上回る強

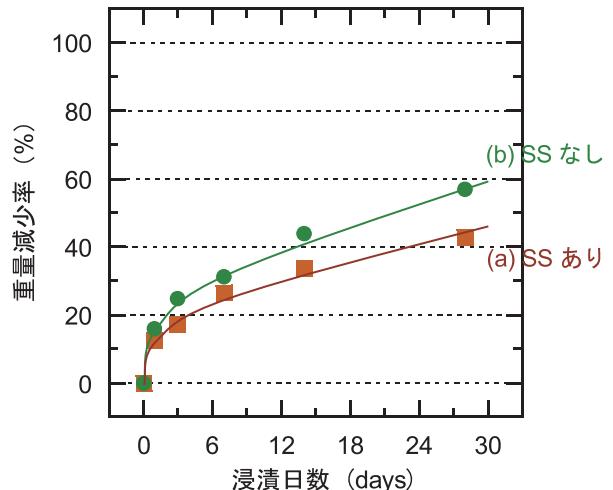


図1 SSの有無が異なる硬化体の水中での崩壊挙動

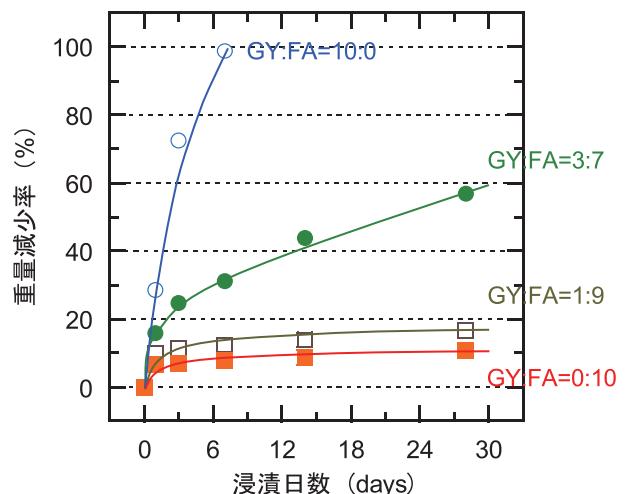


図2 GYとFAの重量比が異なる硬化体の水中での崩壊挙動

度であった。以降、これを開発材料と呼ぶ。

開発材料の硬化・崩壊機構を明らかにするため、浸漬前と浸漬28日後 (浸漬後) の硬化体について、生成相と微細構造を調べた。図3にXRDパターンを、図4にSEM像を示す。まずXRDパターンに着目すると、浸漬前はGY由来の二水石膏 (図3のG)、FA由来の石英およびムライト (図3のQおよびM)、それらの反応物と考えられるチャバザイト (図3のC) が検出され、浸漬後はFA由来の石英およびムライトさらには未同定相が検出された。これより、期待していた、GYがすべてジオポリマーに取り込まれることで耐水性が付与される反応は見られなかった。一部のGYがFAと反応してチャバザイトを生成し、浸漬することで、残りのGYとチャバザイトが溶出したと推察できる。次にSEM像に着目すると、浸漬前はGYに特徴的な棒状粒子¹⁴⁾、FAに特徴的な球状粒子¹²⁾、そして、チャバザイトと考えられる球状粒子表面に成長した粒子が観察され、浸漬後はFAジオポリマーと考えられる結合した球状粒子が観察された。SEM像からも、

GY、FA、チャバザイトの生成、溶出について同様の推察ができる。

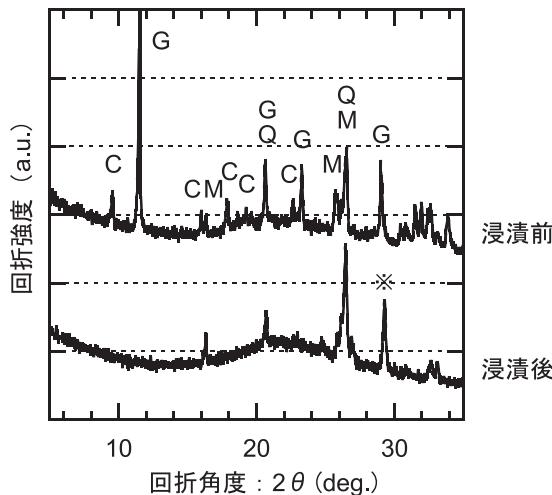


図3 浸漬前後の硬化体のXRDパターン
G:二水石膏 Q:石英
M:ムライト C:チャバザイト
※:未同定相

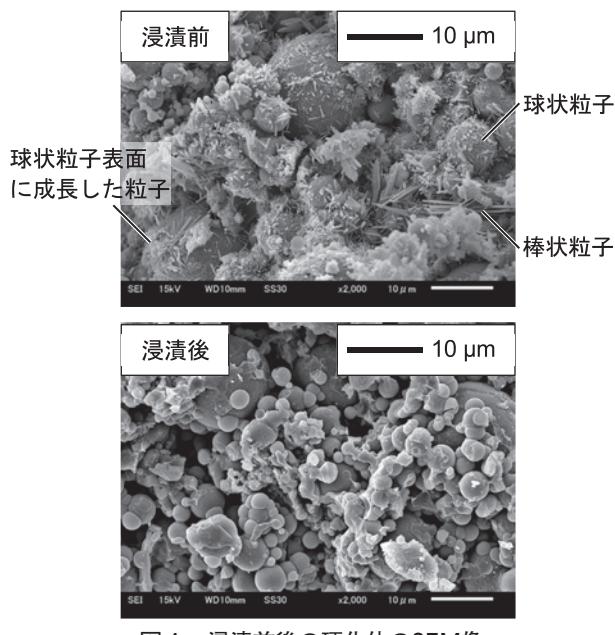


図4 浸漬前後の硬化体のSEM像

硬化条件が圧壊強度と水中での崩壊挙動に与える影響を明らかにするため、開発材料の条件で作製したペレットについて、23～80°Cで3～168h、大気中・蒸気中・真空中で乾燥することで硬化体を作製し、評価した。表1に、それらの圧壊強度と浸漬7日後の重量減少率を示す。23°Cはジオポリマー化する温度ではないため¹³⁾、圧壊強度は30Nと低く、浸漬により直ちに崩壊した。大気中、40～80°Cにおいては、圧壊強度は温度が高いほど、時間が長いほど高くなる傾向が

見られた（最大77N）。ただし、重量減少率が31～41%と同程度であったことから、この範囲では温度、時間によらずジオポリマー化したと考えられる。蒸気中での乾燥は通常のジオポリマーの作製でよく採用される乾燥方法であるが、ここでも圧壊強度は144Nと最大値を、重量減少率は25%と最小値を示した。一方、真空中では、25Nと圧壊強度が低く、浸漬により直ちに崩壊した。23°Cと同様にジオポリマー化していないと考えられるが、詳細を明らかにするにはさらなる実験が必要である。

表1 硬化体の圧壊強度と浸漬7日後の重量減少率

温度 °C	時間 h	雰囲気	圧壊強度 N	重量減少率 %
23	24	大気	30	直ちに崩壊
	24		50	34
	3		60	41
	24		74	31
	72		62	35
	168		40	38
	24		77	33
60	24	蒸気	144	25
60	24	真空	25	直ちに崩壊

3.2 開発材料と化学肥料からなる被覆粒子の作製と評価

図5に、3.1節で見出した開発材料で硫安・重過石・硫加を被覆した後、60°Cで24h乾燥した粒子の外観を示す。硫安について、NHの噴霧時に強いアンモニア臭がした。硫安をアルカリ性にすることでアンモニアガスが発生したと考えられる。また、被覆粒子は不均一であり、圧壊強度も測定限界以下と硫安よりも低い値になったことから、硫安にはこの方法を適用できないことがわかった。重過石と硫加については、アンモニア臭はしなかった。また、比較的均一な被覆肥料を作製でき、圧壊強度も31N、38Nと一般的な樹脂被覆肥料に相当する強度を得ることができた。

開発材料で重過石または硫加を被覆し、硬化させた粒子について浸漬試験を行い、肥効成分の溶出挙動を調べた。いずれも浸漬1日で全量の約90%を溶出し、浸漬7日後には重過石の溶出濃度が4ppm、硫加の溶出濃度が1ppmまで減少した。3.1節より、開発材料は水中で30日以上残存する。しかし、より短期間のうちにGYとチャバザイトが溶出し、その空隙から肥効成分も溶出したものと推察できる。

重過石、硫加とともに、単独では直ちに全量が溶出するのに対し、期間は短いが被覆による徐放効果が認められた。ただし、徐放性肥料とするには溶出期間を大幅に延ばす必要があることから、被覆条件に加え、肥効成分の溶出を抑制可能な被覆材料の検討も含めた基礎研究を継続している。

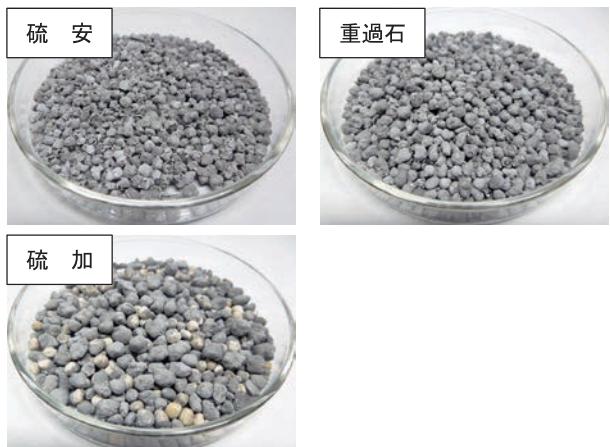


図5 作製した被覆粒子の外観

4. まとめ

無機系徐放性肥料の開発を目的とし、水中で30日以上残存する無機材料の開発および、開発材料と化学肥料からなる被覆粒子の作製と評価を行った。

我々が長年開発に取り組んでいる非焼成硬化技術にジオポリマーを組み合わせた、「GYとFAが重量比3:7の粉末に外割25mass%のNHを加えて60°Cで24h乾燥することで得られる硬化体」を用いることで、浸漬試験で30日以上残存させることができた。

しかし、この開発材料で重過石または硫加を被覆した粒子は浸漬試験7日後にはほぼ全量を溶出した。より短期間のうちに開発材料からGYとチャバザイトが溶出し、その空隙から肥効成分も溶出したものと推察できることから、実用化に向けて、被覆条件に加え、被覆材料の検討も含めた基礎研究を継続している。

参考文献