

特 輯

肥料 CAKING 防止法

編輯者 註：

本 資料는 Nitrogen ( Number 105  
January / February 1977 ) 에서  
발췌 요약한 資料임.

◎ 肥料 Caking 防止法

( J.P.Gamondes & J.B.Van't Hoff )

肥料케이킹은 그것이 갖는 불편함과 經濟的 손실때문에 이미 生産者들에게 잘 알려져 있지만 그 케이킹의 過程과 현재 알려져 있는 反케이킹 物質의 精確한 作用 樣態는 별로 알려져 있지 않았다.

이 反케이킹 ( anti-caking )에 관하여 많은 연구 문헌들이 있지만 이 문제를 객관적으로 有用性있게 다룬것은 비교적 적다. 현재까지의 肥料케이킹 問題에 관한 知識을 요약한 이 論文은 여러 문헌뿐만 아니라 Pierrefitte-Auby 그룹의 經驗을 토대로 이루어졌다. 이 그룹은 fatty amines 타입의 反케이킹 物質 ( Anti-Caking Agents )을 生産하는 肥料生産 기구인 COTAZ , CECA SA의 PROCHINOR 部를 포함하고 있다.

I. 케이킹理論

肥料 粒子表面에 대한 分析은 최근에는 粒子表面의 微視的 細部형태를 노출시키는 走査전자현미경 ( Scanning electron microscope )의 출현으로 비교적 용이해졌다.

여기서는 그동안 많은 연구와 實驗끝에 얻어진 두개의 他說 즉 結晶브리지 ( Crystal bridging )理論과 모세관 응집 ( Capillary adhesion )理論을 소개한다.

### 1) 結晶브리지 ( Crystal bridging ) 理論

이 理論에 의하면 粒子間의 접촉點에서 物理的, 化學的 均衡의 結果로서 단단한 접촉이 이루어진다. 이러한 化學反應過程은 염화물과 질산염간의 이온치환과 粒子표면에서의 溶解/再結晶사이클을 포함한다.

X-ray 연구조사는  $n\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot e\text{KNO}_3$  또는 이 염의 고체 용해물, 취화칼륨 그리고  $(\text{K}^+-\text{NH}_4^+)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  와 질산칼륨과 염화 암모늄을 포함하는 混合結晶등의 암모니아 化合物 따위의 混合염 ( mixed salts ) 의 存在를 확인했다

### 2) 모세관 응집 ( Capillary adhesion ) 理論

Thompson은 1972년 두개의 粒子間, 한 粒子和 평면의 표면間的 結合을 파괴시키는데 必要한 힘을 측정하였다. 그 結果는 粒子間의 접촉표면은 탄력적이고 신축적인 변형에 의해서 형성된다는 假定하에 理論적으로 계산된 힘과 일치하였다.

모세관응집에 의한 응집력은 다음식에 의해서 導出될 수 있다.

$$P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

P : 불룩한 표면 밑의 압력不足

( Pressure deficiency beneath the meniscus )

r : 불룩한 표면의 半徑

( The radius of the meniscus )

$\gamma$  : 액체의 표면장력

( the surface tension of the liquid )

$\theta$  : 액체와 고체간의 접촉각도

( the contact angle between solid and liquid )

## II. 케이킹에 영향을 주는 要因

### o 化学的 成分

肥料成分의 主 構成要素와 몇몇 불순물은 케이킹化에 영향을 주는 것으로 알려졌다. 특히 현재 보통사용되고 있는 질소 복합물의 吸湿性은 케이킹을 增大시키는 경향을 보이며 어떤 금속 불순물들은 ( 주로 湿式황산工程에서 나타나는 ) 억제시키는 作用을 한다. X-ray 廻折조사에 의하면 대부분의 비료 샘플에서 50 개이상의 여러가지의 化学結合物이 나타났는데 이 化合物에서의 케이킹현상의 相關關係는 아직도 經驗的 문제에 속하는데 여기에서는 경제적인, 농경제적인 문제가 대단히 중요하다.

### o 함유된 수분 ( Included moisture )

粒子肥料가 건조과정을 거친후에도 粒子的 중심부와 외부 사이에 수분이 존재하게 된다. 그 결과 수분은 粒子内部로 부터 점차적으로 확산되는데 그 比率은 사용된 건조方法, 粒子的 通氣性 構造, 그리고 成分의 溶解度의 化学的 性質에 의하여 결정되는 수분의 변화도 ( moisture

gradient)에 의존한다. 따라서 自由水分 (free water) 이 肥料自体 内部에서 부터 나오는 傾向을 갖게 된다.

이 수분은 氷을 용해시켜 그 氷을 粒子 外部로 移動시키며 이것이 結晶브리지 形成의 제 1단계 或은 다른 理論에 의한 모세관응집의 원인이 되는 포화용액을 제공하는 것으로 간주되고 있다.

이 포함된 수분은 케이팅形成을 촉진하는 가장 중요한 원인이라고 인정되고 있다.

#### ○ 外部水分 ( External Moisture )

모든 수용성 복합물 ( Water-soluable compound )에 대해서 흡수 수분 ( absorbing moisture ) 없이는 누출될 수 없는 相對的 最大 습도 ( maximum relative humidity )가 存在한다. 이것이 소위 임계적 相對 습도 ( Critical Relative Humidity-CRH )라고 알려져 있는 것이다.

좀더 높은 습도에서는 肥料가 액체화 하여 포화용액을 形成할 때까지는 肥料가 수분을 흡수한다. 그 반면 낮은 습도에서는 어떤 포화용액이라도 증발하며 結晶物質을 남겨 놓게 된다.

특정 化合物에 대해서는 CRH가 溫度와 수분함유에 따라 변화한다. 복합 混合物 ( Complex mixture )의 CRH는 그, 成分 各各의 CRH보다 훨씬 내려갈 수도 있다.

더 複雜한 混合物은 특정 상대하에서 다른 물질로부터 수분을 흡수하는 흡습성 물질의 性質을 갖는다.

주위 大氣와의 水分交換의 정도는 그 物質의 흡습성 그리고 그의 CRH와 주위 대기의 一般的 相對습도의 차이에 직접적으로 비례한다. 때때로 이 교환과정은 아주 급속하게 일어나는데 표면의 수분량은 적당한 온도에 수초간만 노출되어도 눈에 띄게 변화된다. 따라서 肥料의 CRH를 아는것도 중요하지만 저장지역뿐만 아니라 제조공장의 相對 습도를 조절하는 것 역시 중요하다.

肥料의 大規模 비축창고에서는 대부분의 경우 外部습도는 肥料의 表面層에만 작용하는데 기껏해야 20 ~ 30 cm가량의 깊이에 영향을 주게 된다.

Tennessee Valley Authority ( TVA )는 주어진 相對 습도에서 時間의 경과에 따라 비료에 대한 수분의 침투깊이를 측정하는 實驗을 했다.

○ 저장온도

온도는 온도의 상승이 케이킹을 촉진하는 化學反應率을 增加시킨다면 케이킹에 영향을 준다. 이미 언급한 바와같이 CRH는 온도에 의존하는 變數 ( temperature-dependent quantity ) 이다.

○ 압력

肥料가 다소간의 압력에 관계가 있다면 bulk 肥料 산적의 중심의 경우와 같이 粒子접촉점에서의 접촉度는 높아질 것이다. 個別粒子的 변형 역시 접촉면을 증가시킬 것이다.

압력 역시 포화용액에서의 비료成分의 溶解度에 영향을 미친다.

○ 時間

이온의 二重分解 作用 ( ionic double decomposition reactions ) 이 生産後 비교적 짧은 기간안에 일어나는 것은 명백하다. 精確한 時間은 특히 저장溫度에 의존하는데 그것은 一般的으로 말해서 8~10 日間이다.

溶解/再結晶 사이클이 상당한 量의 케이킹을 야기시키는 데는 상당한 시간이 必要할 것이나 이 사이클過程은 肥料가 저장되어있는 전 시간에 걸쳐 계속될 수 있다.

한편 모세관 응집력은 대단히 급속하게 일어날 수 있다. 포화용액은 대기와 수분교환을 함으로써 만이 신속하게 形成될 수 있다.

시간이 흐름에 따라 특히 압력의 영향하에서 이미 설명한 바와 같이 접촉 표면은 변화된다.

○ 크기범위

粒子크기의 非확일성은 특히 肥料가 粒子間에 높은 純度を 포함할 경우에는 특히 케이킹형성을 용이하게 된다.

Ⅲ. 反케이킹 物質 ( Anti-Caking Agents )

생산공장 설계에서 케이킹을 방지하기 위하여 많은 조처가 행해져야 한다. 원자재의 선택과 취급, 원자재의 가공과정 粒子의 형태, 건조제, 창고에서의 습도조절등이 가장 중요한 요소들이다.

또한 최종 안전장치로서 몇가지의 부가물을 사용할 必要가 있다. 肥料 生産者의 관점에서 보면 이것을 피할 수 있다면 바람직할 것이다. 그러나 당분간은 그것이 可能할 것 같지는 않다. 그리고 이러한 부가물들이 케이킹化 경향을 저하시키는 것 이외에는 별 소용이 없다고 해도 一般的으로 대단히 効率的인 것으로 간주되고 있다.

기본적으로 두가지 타입의 反케이킹 물질 ( Anti-Caking Agents ) 이 있는데 하나는 化學的成分이 物理的 형태보다 덜 중요한 不活性 타입이며 다른 하나는 그 反對의 性質을 갖는 活性타입이다. 후자는 표면活性物質 ( surface active agents - susfactants ) 과 防水코우팅물질 ( water-resis-ting coating materials ) 을 포함하고 있다.



○ 不活性타입

不活性타입의 反케이킹 物質은 일반적으로 고도의 특수한 형태의 표면을 가진 정교하게 분해된 가루(파우더)인데 이것이 적당한 比率로 個別肥料 粒자를 감싼다. 물론 이것이 粒子주위에 지속적인 不活性막을 形成하지는 못하기 때문에 케이킹의 過程이 계속 진행될 수 있지만 이 파우더는 溶解/再結晶 사이클에서 形成된 結晶構造 (crystal structure)를 변경시켜서 粒子間에 形成된 結合력은 연약하다.

그 反面 이들이 또한 포화용액의 약간량을 흡수하기 때문에 응집력 역시 감소된다. 상당히 제한된 범위 내에서 이들은 肥料가 수분교환되는 것을 防止한다.

不活性 反케이킹 물질의 가장 중요한 物理的 特성은 粒狀의 크기, 結晶형태, 結晶構造 등이다.

○ 表面活性物質

표면活成物質 (Surfactants)은 3가지 형태로 나누어지는데 그 하나는 分子의 活性部分이 -이온의 전하를 띄는 陰이온 (anionic type) 타입, 둘째로는 +이온의 전하를 띄는 陽이온타입 (Cationic type) 그리고 셋째로는 전기적으로 中性인 非이온타입 (non-ionic type)으로 구분된다.

이 non-ionic surfactants 중에서 polyoxyethylenes

이 가장 많이 사용되는 물질이다. 그러나 그것이 특별히 效果的인 것은 아니다.

陰이온의 surfactants 중에서 특별한 것은 설편산염 (sulphonates)인데 특히 나프탈렌과 벤젠유도체 (benzene derivatives)의 설편산염과 같은 alkyl aryl sulphonates가 대표적이다.

이들의 주요 단점은 이것이 회석水溶液에서 보다 잘 이용된다는 점이다. 따라서 이 보조수용액을 흡수한 상당한 多量の 不活性 物質을 사용해야 한다.

○ 陽이온의 表面活性物質

케이킹防止의 주요한 陽이온의 Surfactants는 긴 연쇄의 지방아민 (long-chain fatty amines)이다. 이들은 대부분의 反케이킹 成分중에서 活性的인 要素이기 때문에 여기에 간략하게 이들의 3가지 기본적 作用패턴을 소개한다.

1) 수분교환의 지연

지방아민은 hydrophilic 표면에 hydrophilic을 제공하는 性質을 지닌다. 이러한 방수성 (防水性)은 水分交換과 粒子的 수분함유와 다른 수분량과의 平衡을 억제하는 效果를 지닌다.

또한 이것은 粒子를 外部水分으로 부터 보호한다.

ii) 모세관 응집력에 대한 효과

지방아민은 다음 두가지 방법으로 응집력을 감소시킨다.

그 하나는 접촉각도  $\theta$ 를 증가시킴으로써 그리고 다른 하나는 표면장력  $\gamma$ 을 낮춤으로써 가능하다.

(이것은 앞의 응집력에 관한 서술에서 명백해진다.)

응집력은 표면장력과 접촉각도의 코사인 (Cosine)에 직접적으로 비례한다)

ii) 結晶成長의 억제

하나의 結晶 表面에서의 긴 연쇄지방아민 (long-Chain fatty amine)의 한 分子두께의 層은 結晶의 共有접촉에너지 (crystal interface energy)를 상당히 감소시킨다. 만일 이렇게 생긴 共有 접촉에너지의 감소가 溶液과의 접촉점에서의 실제 共有접촉 에너지量 (actual interface energy value)에 상당하거나 또는 초과하게 되면 核形成 (nucleation)은 억제되고 結晶 成長 역시 제한된다.

方解石과 그의 水溶液間의 共有 접촉에너지에 관한 dodecylamine 효과에 대한 자세한 연구는 발표되었다.

(Goujon, 1975) 이것은 또한 肥料에 関하여도 적용된다. 이것은 아주 高度의 倍率에서의 肥料 表面의 관찰에 의해서 확인된다.

反케이킹 물질로서 지방아민의 効率性을 인정하는 것은 아마도 이것때문일 것이다.

○ 非表面活性 有機 複合物

( Non-Surface active organic compounds )

어떠한 表面活性도 갖지 않지만 粒子 表面에 水分防止膜 ( moisture-Vesistant film ) 을 形成하는 몇몇의 有機 或은 同系列의 複合物이 경우에 따라서 사용된다. 이것에는 파라핀 왁스, 폴리올레핀 ( polyolefins ), Chlorosilanes 그리고 아주 一般的으로 특수한 탄화수소 ( hydrocarbons ) 가 포함된다.

이러한 類의 反케이킹물질은 지방아민과 함께 사용된다.

○ 化學反應式

알려진 바에 의하면 지금까지 조사된 어떠한 反케이킹 물질도 그 자체로서 완전한 것은 없다.

최근의 대부분의 연구조사의 주요목적은 여러가지 타입의 물질의 다양한 作用패턴을 경제적이고 사용하기 용이한 최대의 効率性을 갖도록 結合시키는 적당한 反應式을 찾아내는 것이다.

反케이킹 물질의 効率性의 대부분은 주로 그것이 肥料粒子表面에 고르게 그리고 効率的으로 퍼지는 정도에 달려 있다.

効率的인 ( 그리고 유용한 ) 量이 아주 적다면 이것은 분명히 문제가 된다. 이것은 300p.p.m 이상이 가해지면 効果가 없게되는 지방아민의 경우에 의해서 예시된다.

현재의 지방아민을, 사용하는 化學反應式은 두가지 주요한 타입이 있다. 그 하나는 아민이 정교하게 분해된 파우더에 흡수되는 것으로 肥料에 사용하기가 대단히 간편하다.

이 타입의 組成은 CECA의 British Patent Specification No. 1,314,559에 기술되어 있다.

다른 하나의 合成은 아민의 광물성 脂溶液으로 구성되어 있는데 이것은 肥料에 噴霧되며 不活性파우더와 함께 사용된다. 광물성 油脂는 粒子를 可能한 한 적게 침투하는 것을 선택한다.

그리고 때때로 왁스가 이것이 粒子表面에 보다 效果的으로 安着되는 것을 용이하게 하도록 첨가된다.

이 두가지 化學反應式의 어느것을 사용하든 그리고 여러가지의 부수되는 反케이킹 물질중에서 어느것을 선택하든 항상 이 케이킹 문제에 대한 상당히 만족할만한 해결책에 도달할 수 있다.

結論的으로 反케이킹 물질사용의 목적과 성과를 요약하면 첫째 肥料表面에 불침투성膜을 形成시킴으로써 수분에 의한 化學作用 ( moisture-based mechanism ) 을 억제한다.

둘째로 접촉각도와 肥料용액의 표면장력을 변화시키고 再

結晶에 유리한 條件下에서 염의 作用을 變化시킴으로써 肥料에 대한 수분의 作用을 감소시킨다.

한편으로는 이 方面에 대한 연구의 不足때문에 또 한편으로는 結果에 대한 해석의 어려움때문에 肥料케이킹의 기본적 메카니즘의 이해에 별 진전을 보지 못하고 있다.

그럼에도 불구하고 현재 쉽게 사용될 수 있고 불순물을 제거하고 肥料의 질을 높이는 効果的인 單一成分의 反케이킹 물질을 발견하려는 연구가 계속되고 있다.

(Bibliography)

- Thompson, D. C. "Fertilizer caking and its prevention". The Fertilizer Society, London, Proceedings No.125, January 1972.
- Ando, J. and Matsumo, S. Bull. Jap. Chem. Soc. Vol 34, pp 678-31, 1971
- Kjøhl, o., and Munthe-Kaas, A. "Study of the Mechanism of caking in some nitrophosphate fertilizers" paper presented at the ISMA Technical conference, Sandefjord, Norway, 1970.
- Lancelli, J. Proceedings of the 16th meeting of the Fertilizer Industry Round Table, 1966, p. 89.
- "Procedures for determining physical properties of

fertilizers" Special Report No. S 444. Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, Alabama. Kumagai, R. and Hardesty J.O. Ag.& Food chem. Vol. 4, No.2. February 1956.

- o Gonjon, G.G. "Etat de surface de la calcite en solution aqueuse. Valeur de l'energie interfaciale, influence d'additifs". Thesis, February 1975.
- o Boistelle, R., et al. Bull. Soc. Lorraine Sci, Vol 2 1962, p.403.
- o Hambersin, J, Belg. Chem. Ind. Vol.34, No. 1, 1969
- o Whetstone, J. J. Soc. Chem. Ind, 1920, p,39.