

最近 肥料의 固結防止 技術

(Source : Nitrogen No. 187, 9/10月, 1990)

産業界가 窒酸암모늄 磷酸암모늄 尿素와 같은 高濃度 肥料을 生産할 때 가장 문제점이 되는 것은 固結(Caking) 문제이다. 固結問題를 해결하려는 여러가지 理論들이 나왔으나 이들중 가장 유력한 것은 그레놀이나 프릴로된 製品을 被覆하여 自由로 流動할 수 있게 하여주는 被覆劑 開發業體이었다.

여러가지 被服劑는 市場에서 求할수가 있는데 처음에는 被覆이 잘 되지 않을 것으로 보이는 특정한 製品에 대해서도 적합한 피복제를 선정할 수가 있는데 이 선정은 간단한 몇가지 試驗을 實施하여 쉽게 選定할 수가 있다. 한편 이 試驗結果는 여러가지 被覆劑의 固結防止 效果를 比較하는데 사용될 수 있다.

수년동안 肥料製造方法은 크게 개선되어 왔음에도 불구하고 가장 널리 사용되고 있는 製品의 固有한 몇가지 性質은 貯藏이나 取扱時 本質的으로 固結하거나 막히게 하는 것을 면하기 어렵게 하고 있다. 效率的인 벌크取扱이나 機械的인 살포방법이 流動性이 좋은 製品을 要求하는데 반하여 近代의 高濃度肥料은 經濟的이기는 하지만 固結경향이 더 높다.

이들 肥料의 固結영향은 固有의 性質에 起因하는 것이기 때문에 이 問題를 실제 製造工程에서 除去하거나 緩和하는 놀라운 方法은 없으며 다만 근원적으로 이 問題의 메카니즘에 대한 이론적 지식에 근거하는 것보다는 경험적 지식과 보통 상식에 착안하여 製品을 간단한 後處理를 함으로서 問題點을 해결하는 적절하고도 만족한

結果를 얻었다. 따라서 보통 상식은 粒子가 서로 近接해 있으면 달라붙게 되기 쉬우므로 불활성 건조분말로 처리하여 粒子間 間격을 좁으로서 서로 달라붙는 문제를 줄여준다는 것을 암시해 주고 있는데 실제로 규조토와 같은 粉末로 된 物質을 使用한다. 한편 이 분말은 水分에 露出되면 끈끈하게 되고 乾燥하거나 혹은 粒子의 表面이 耐濕性 또는 潤滑성 液體膜으로 被覆되면 부착성이 적어지게 된다. 그러므로 鑛油나 계면활성제 (통상 지방질 아민類를 基底로함)가 많은 경우에 있어서 효과적임이 밝혀졌다.

그러나 이 處理가 本質적으로 성공적인 것은 아니며 아직도 가끔 심한 固結問題가 發生하여 큰 불편과 많은 경제적 손실을 招來하는 경우가 있다. 이 固結이 언제 왜 發生하기 쉬운지를 정확히 밝혀내어 固結을 防止하는데 신빙성이 있는 대책을 확립하는 것은 이 研究에 있어서 매우 중요한 사항이라 할 수 있다.

○ 固結이란 무엇인가?

固結 또는 硬化 (Caking or Setting) 라고 알려진 현상은 微粒子 集合으로부터 凝集된 덩어리를 形成하는 것이다. 고결되어 생긴 덩어리는 다음에 다시 한번 자유로히 流動하는 製品으로서 取扱할 수 있게 되기전에 一個個의 粒子에 심한 損傷을 주지않고 덩어리를 형성한 다음 다시 個個의 粒子로 깨어지는 것이 가능하다고 한다면 個個의 粒子로 깨어질 수 있어야 한다. 固結은 遊離表面水分, 原料의 化學的 不親和性 및 非一被覆系統等 여러가지 要因에 의하여 야기될 수 있다.

固結의 程度는 몇가지 큰 차이를 나타내는 것으로 구분되는데 軟性固結 (Mild Caking) 의 경우는 肥料가 쉽게 깨질 수 있는 덩어리로 뭉쳐지는 것이며 硬性固結 (Hard Setting) 은 個個의 包袋內에 있는 肥料 全體가 큰 덩어리로 되거나 벌크 창고내에 있는 비료더미가 固體로 되는 것이다. 部分固結 (Partial Setting) 은 몇개의 肥料粒子가 뭉쳐져서 검은 딸기와 비슷한 덩어리로 되는 경우이다. 軟性固結

肥料은 예를 들면 가벼운 충격이나 비료포대를 몇 차례 떨어뜨리므로써 통상 자유로히 流動하는 상태로 再貯藏할 수 있지만 硬性固結肥料은 再處理에 의해서만 원상태로 회복할 수가 있다. 특히 벌크 창고에서 固結된 肥料을 깨뜨리기 위해서는 때때로 뉴메틱 드릴(Pneumatic Drill)을 使用하지 않으면 안된다. 검은 딸기와 같은 部分固結肥料은 固結의 가장 다루기 힘든 형태이기 때문에 肥料撒布機內의 구멍을 막히게 할 때까지 알아차리지 못할수 있어서 作物의 施肥를 不均一하게 하는 結果를 招來할수도 있다.

肥料의 固結에 영향을 미치는 주요변수를 밝혀내기 위한 수년간에 걸친 많은 노력의 結果로서 우리는 이제 이 문제에 관하여 많은 것을 알게 되었다. 特殊成分比의 固結은 肥料을 製造할 때의 條件과 貯藏할때의 條件인 物理的 및 化學的 조성에 따른다.

○ 固結理論

固結의 메카니즘은 數年間に 걸쳐서 廣範圍하게 研究한 結果 몇가지 理論을 얻게 되었다. 이들 理論中에서 初期의 概念은 粒子가 서로 結合하는 것은 結晶間成長(Inter-Crystalline Growth) 이라는데 중요성을 부여하는 경향이였다. 이 개념은 吸收하여 肥料속에 水分을 가지고 있다는 것을 必要條件으로 가정하였다. 그후 많은 실험을 통하여 이 理論이 잘 맞지 않는다는 것을 알았다. 특히 실제의 부착력은 結晶에 의하여 결합한 固結된 粒子에 대하여 計算한 부착력의 10倍 以上임을 나타내고 있다.

高濃度 化合物에 對한 研究는 플라스틱 변형이론을 유도해 냈다. 實驗結果 固結은 粒子의 뒤틀림을 同伴하고 그리고 이 뒤틀림은 壓力에 의하여 더 惡化된다는것을 보여 주었다. 低水分含量이 단단한 구조와 낮은 증기압을 가진 肥料生産에 필수적이기는 하지만 이것만이 제품을 自由로히 流動할 수 있게 하는데 총체적으로 충분한 것

은 아니다. 不充分하게 冷却된 肥料粒子的 中心으로부터의 熱이 移動에 壓力이 作用하면 뒤틀림이 일어날 수 있다. 질산암모늄비료, 尿素基底肥料, 配合肥料 및 單肥等を 處理하는 經驗을 거듭하면서 固結의 위험성을 최소화하기 위한 일련의 方法이 나왔는데 이것을 要約하면 : 肥料는 水分含量을 낮게 유지하고 內在性 熱이 없어야하며 ; 粗惡하게 生産한 肥料에 對해서 油處理나 被覆으로서는 결코 效果가 없으며 ; 油處理나 被覆은 貯藏壽命을 向上시키지만 肥料가 壓力下에서 일그러지면 高결은 防止하지는 못한다.

기타의 일반적인 理論은 肥料粒子的 접촉점에서 無機鹽의 毛細管 吸着이나 확산 그리고 복염과 고체용액의 형성 이 내포된다.

吸濕性 鹽은 鹽의 臨界相對濕度 以上에서 水分을 吸收하는데 즉 이것은 毛細管 吸着을 촉진하는 결정의 表面에 飽和鹽溶液의 皮膜을 만들어 주는 結果가 된다. 모세관 효과는 요철형성과 접촉점으로의 이온移動을 阻장하며 다음에 이것을 熱力學的으로 表面的의 減少를 誘發하게 된다.

造粒工程에서 相異한 鹽들간의 化學反應이 完結에 도달하지 않으면 저장중 被鹽형성이 일어난다. 이들 發熱反應의 마지막 結果는 粗放한 再結晶이 될수 있으며 溫度가 올라가고 結果적으로 심한 固結이 일어날 수 있다.

固結問題는 그렇다 하더라도 분진발생과 水分吸收問題 또한 많은 주의와 努力이 要求되는 焦點이 되고 있다. 이 問題를 論하는데 使用된 傳統的인 回答은 의도와는 반대로 된다는 것이 입증되었는데 즉 규조토나 활석 및 석회석등과 같은 自由로이 流動하게 하는 첨가제를 自然狀態로 使用하거나 脂肪質아민類로 處理하여 使用하면 肥料撒布裝置를 끈끈하게 하거나 막히게 하는 원인이 된다.

○ 粉塵管理

과도한 粉塵은 심각한 건강장애와 안전 및 取扱上의 問題를 일으킬수 있다. 심한

粉塵發生의 原因이 되는 要因은 다양하다. 그러나 主要原因은 통상 肥料鹽 自體로부터 생기는 結晶 및 부스러기나 또는 高結방지용 粉末 例를 들면 활석이나 카올린 등과 같은 불활성 물질로부터 起因하게 된다.

粉塵問題는 特殊被覆한 좋은 品質의 肥料를 使用하므로서 效果的으로 管理할수 있다. 被覆의 役割은 비료입자의 表面을 덮어 拭우고 있는 다른 反應性 成分과 함께 結晶性質의 조절을 均一하게 하여 주기도 하며 그리고 이미 형성된 粉塵粒子는 비료의 表面에 부착하도록 유도해 주는 役割도 해준다.

肥料의 成分比에 있어서 結晶性質의 조절정도는 粉塵管理에 중요한 要因이 된다. 서로 영향을 미치는 高結방지제가 함유되어 있는 成分比는 저급아민류의 사용이 좋은데 이것은 비료입자의 表面을 약화시키는 가능성이 감소되며 비료를 저장이나 輸送時 뉴메틱 (Pneumatic) 방식으로 取扱하고자 할때 특히 중요하다.

○ 水分吸收

肥料로 使用되고 있는 몇가지 鹽이나 많은 配合鹽은 吸濕性을 가지고 있다. 벌크 取扱과 安定化된 肥料成分比의 使用增加는 濕度가 높을때 매우 신중한 取扱을 하여야 하는데 주변 大氣로부터의 水分吸收는 많은 問題點을 일으킬 수 있다.

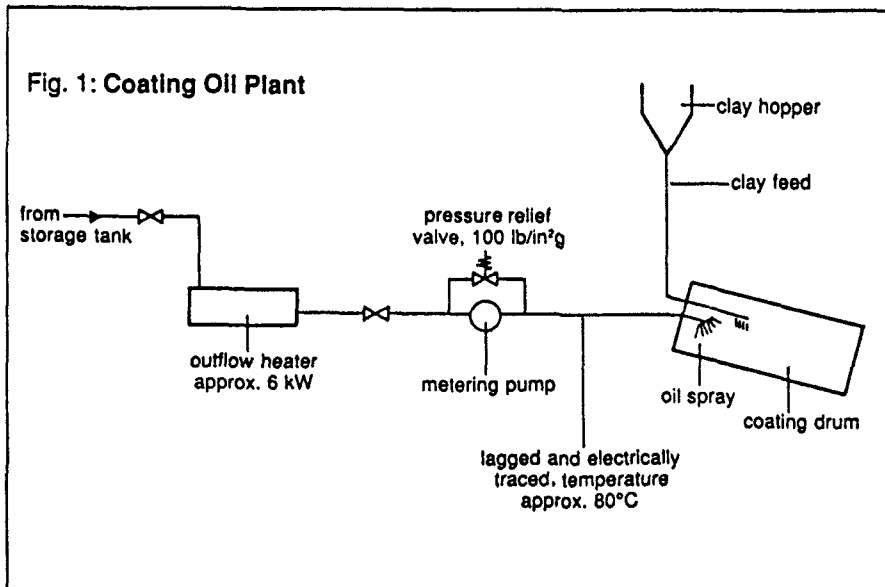
濕하고 축축한 곳에서는 肥料粒子의 表面에 飽和鹽溶液을 형성하는데 어떤 경우에는 肥料무더기 전체의 表面을 飽和鹽溶液으로 덮어 拭을수도 있다. 다음에 이 飽和溶液은 남아있는 肥料粒子 사이의 接觸點에 毛細管效果에 의하여 유도된 요철을 형성한 비료무더기를 통하여 흘러 나온다. 또한 鹽溶液은 이온의 移動과 정한 粒子間 架橋 형성을 증가시킨다. 取扱할때 表面이 끈끈한 粒子는 取扱裝置에 附着되어 笁되 積물을 남기게 된다.

水分吸收는 肥料粒子를 수분침투 저항에 지극히 강한 疎水性皮膜을 만들어주는 접착액 例를 들면 오일이나 왁스 등으로 被服하므로서 減少된다. 그러나 소량의 피복

제를 사용하여도 좋은 결과를 얻기 위해서는 粒子的 表面에 형성된 皮膜을 통하여 水分이 吸收되지 않는 것이 절대 必要한 것이다. 이것은 肥料粒子的 微細構造에 크게 依存하는데 그것은 단단하고 작은 微細孔도 없어야 한다.

○ 固結防止劑

固結防止劑는 저장 또는 取扱하는 동안에 粒子間의 流動性(Free-flowing)을 유지하도록 粒子表面을 處理하는 化學藥品을 말한다. 과거에는 固結防止劑의 大部分이 粘土 구조토 滑石 石灰石 등의 不活性 微細粉子로 되어있는 것이었으며 그 使用目的은 粒子사이에 物理的 장벽을 만들고 또 濕氣를 吸收하기 위한 것이었다. 또 당시에는 粉塵抑制劑(오일, 왁스類)는 固結防止處理의 前 또는 後에 使用되었는데 이것은 固結防止劑가루가 일으키는 먼지와 肥料粒子 自體에서 생기는 가루를 減少시키기 위한 것이다. 여기에 使用된 오일과 왁스類는 原油의 증류과정에서 생기는 重質溜分으로부터 만들어진 것이다. 肥料용으로 가장 보편적으로 사용되는 것은 潤滑油溜分, 이溜分으로부터 만들어지는 왁스類 그리고 重質燃料油등이다.



代表的被覆工程(固結 및 粉塵防止)은 Fig.1과 같다. 가장 效率的인 工程에서는 드럼을 回轉시켜 被覆劑가 肥料粒子위에 굴러떨어지게 하는 에너지를 供給한다. 被覆劑의 最適附着은 肥料粒子들은 相對的으로 一定하게 流動하게 하므로서 이루어진다.

그러나 이러한 2段階 處理工程으로서는 最大의 固結防止效果와 最大의 粉塵防止效果를 同時에 얻는 것이 쉽지는 않다. 그러므로 肥料業界에서는 重合物質을 含有하는 脂肪아민系 왁스類등으로 構成되는 1段階 液體處理劑를 使用하여 固結과 粉塵處理問題를 解決하려고 努力하여 왔다.

○ 固結에 대한 試驗

만족할 만한 被覆工程을 設置하는 것이 經濟的이라는 것은 잘 알려져있다. 만약 1톤의 肥料가 包袋안에서 굳어버렸다면 두가지 선택을 갖는다. 즉 비료를 回收하고 交換해 주든가 또는 싼 값으로 팔아버려야 한다. 이 두가지 선택이 모두 損失을 초래하나 경우에 따라서는 後者の 選擇이 오히려 좋을 것이다. 그러나 역시 고객은 다른 供給者에게로 돌아서거나 또는 나쁜 소문을 일으킬수있는 것이다. 이것은 肥料에 따라 가장 좋은 被覆方式을 선택하는 것이 대단히 중요하다는 것을 의미하는 것이다. 固結防止劑를 선정할때 고려하여야 할 몇가지 要素는 다음과 같다. 즉 製品의 效能, 製造業者가 提供하는 技術서비스, 化學工業界에서 그 製造業者가 차지하는 位置, 그 製品(防止劑)이 잘 알려진 것인가? 다른 一流肥料工場에서 인정을 받고 있는가? 價格-性能 對比資料나 植物, 動物에 對한 副作用등을 나타내는 시험결과등.

肥料業界에서 가장 一般的으로 使用하는 固結防止效率를 評價하는 方法을 다음에 技術한다.

○ 固結促進試驗

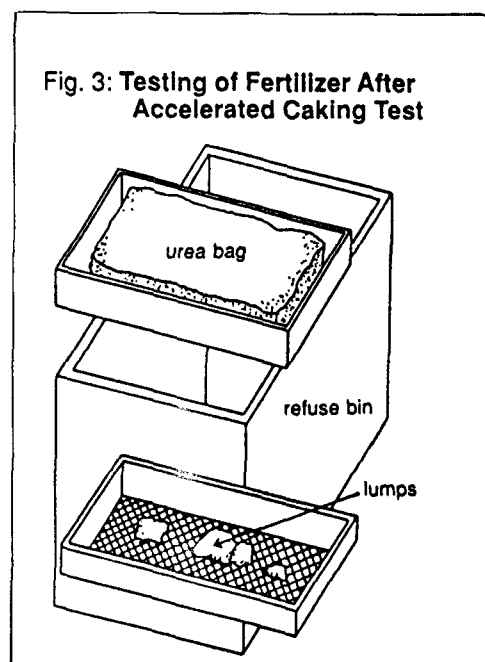
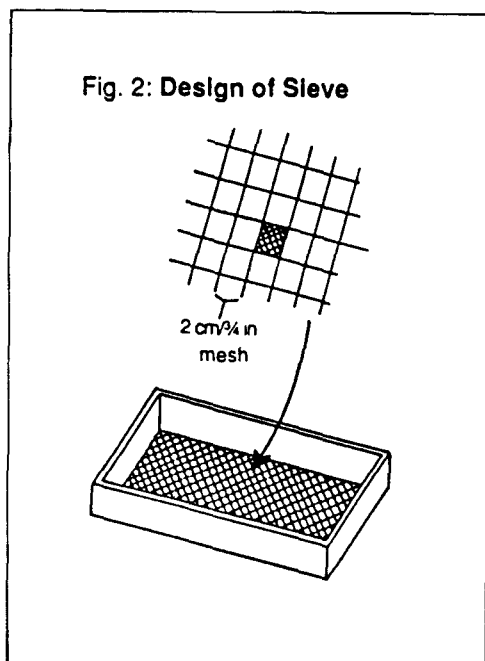
試驗設備를 구비한 試驗室에서는 固結促進試驗을 實施할 수 있다. 이 試驗方法은

短期間동안 極度の 高壓下에 놓인 肥料은 包裝袋에 들어있는 肥料가 보다 낮은 壓力下에서 長期間동안에 나타내는 것과 같은 현상을 나타낼 것이라고 假定하는 것이다. 이 假定의 잘못은 肥料은 不活性이 아니며 長期間동안에는 相互反應을 계속할 것이라는 생각이다. 그러나 대부분의 反應은 製造된 후에 곧 일어나기 때문에 이때에 肥料의 反應性이 가장 크며 固結潛在力도 가장 높은 상태에 있는 것이다. 따라서 肥料 製造後 곧 實施되는 固結試驗이 가장 重要한 것이다. 그러나 複雜한 試驗裝置에 依存하지 않고 現場試驗으로서도 固結防止效果의 貴重한 實際的 資料를 얻을 수 있는 것이다. 한 日本會社의 스페인系 子會社인 Kao Corp.SA는 새로운 固結防止劑의 性能을 현재 使用中인 防止劑를 被覆處理한 肥料과 전혀 被覆하지 않은 肥料의 比較試驗하는 方法을 권장하고 있다. 새로운 防止劑를 使用할 경우의 費用-性能 對比 最適值을 決定하기 위하여 防止劑의 使用濃度を 달리하면서 效果試驗을 實施한다. 이 試驗의 長點은 그 試驗이 매우 간단하기 때문에 自體製作한 試驗裝置를 使用하여 어디에서나 實施할 수 있다는 點이다.

우선 나무틀을 짜서 바닥에 철망을 붙여 체를 만든다. 이 나무틀은 試驗하려는 肥料包裝보다 조금 커야한다. 철망은 눈이 20 mm^2 이고 50 kg 들이 標準 肥料包裝을 지탱할 수 있을 정도로 튼튼해야 한다.(Fig.2). 이 체는 Fig.3과 같이 흘러내리는 肥料粒子가 철망의 눈을 통과하여 回收用 箱子에 떨어지도록 적당한 높이에 올려놓는다.

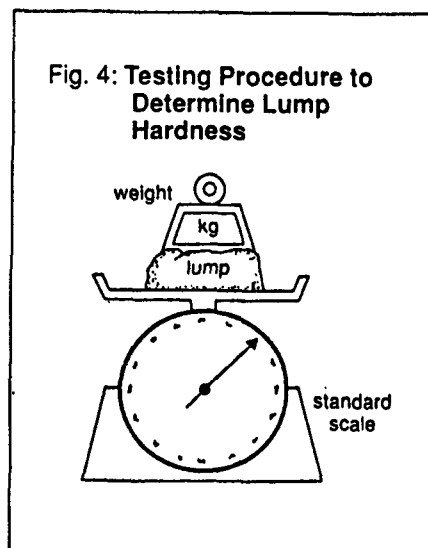
試驗하려는 包裝肥料은 팔레트 위에 쌓는다. 보통 팔레트에 8層으로 쌓으며 각 층에 50 kg 包裝 5개를 깔아 놓는다. 이 包裝들은 일정 期間 壓力下에 놓이게 된다. 期間은 肥料會社에 의해서 定해지는데 4~6 週間에서 24주간 또는 그 이상이 되기도 한다. 그러나 公正하게 比較評價하기 위해서는 實施되는 모든 試驗에 대하여 같은 條件이어야 한다.

壓力下에서 一定期間이 지난후 팔레트 바닥의 肥料 한 包裝을 조심스럽게 다루어



체위에 올려놓고 예리한 칼로 包袋의 양 끝을 가로질러 가르고 조심스럽게 包袋材를 빼내면 流動性 肥料粒子는 즉시 체를 통과하고 덩어리만 남게된다. 이 단계에서 체위에 남아있는 덩어리를 사진으로 남겨 놓으면 防止劑의 選定試驗에 도움이 되는 기록으로 利用할 수 있다. 寫眞에는 固結防止劑의 名稱, 添加量, 壓力(톤), 壓力을 加한 期間(주) 등이 記錄되어 있어야 한다.

굳은 덩어리에 對해서는 硬度試驗을 實施하여야 한다. 경도시험은 먼저 저울위에 굳은 덩어리를 올려놓고 그 무게를 단 다음에 肥料덩어리가 깨질때까지 저울 추를 追加하는 것이다.(Fig.4). 덩어리를 깨뜨리기 위해서 加한 壓力은 덩어리가 깨어졌을 때의 저울눈금(무게)에서 덩어리의 무게를 뺀 값이다.



○ 水分含量

水分은 固結進行過程에서 重要な 役割을 하는 것으로 알려져 있기 때문에 水分測定에는 正確한 方法을 使用하는 것이 必須的이다. 모든 경우에 肥料粒子的 流動 (Free-flowing) 確率は 水分含量的 減少에 따라 增加한다. 水分을 測定하는 一般的인 方法은 여러가지이다. 그 중에는 遊離水 (Free water) 를 測定하는 칼피쉬어 (Karl-Fisher) 滴定法과 카바이트-吸收法, 總水分 (遊離水+結合水) 을 測定하는 딘-스타크蒸溜法 (Dean-Stark Distillation) 그리고 總水分 以外에 일부分解成分까지 水分으로 간주되는 眞空乾燥法등이 있다. 그러므로 肥料의 水分含量을 引用할때는 언제나 그 測定方法을 알아두는 것이 중요하다.

○ 粒子的 破碎强度

破碎强度 (Crushing Strength) 는 30 個의 粒子を 부술때 드는 平均 힘 (kg)을 測定하므로써 쉽게 구할 수 있다. 肥料粒자가 弱하면 부서질때 微細한 가루가 생겨 粒子間의 接觸面積이 增加하게 된다. 弱한 粒子는 水分含量이 많을때 만들어지는 경우가 많으며 平均破碎强度가 $1.5kg$ 以下일때 여러가지 문제를 일으키는 경향이 있다.

○ 肥料의 遊離粉塵 및 防止劑粉末의 未附着率

多少 많은 量의 遊離粉塵 (Free dust) 이라도 실제로는 肥料의 固結을 일으키는 것은 아니나 플라스틱 包袋의 熱封合 (Sealing) 의 妨害가 되기 때문에 바람직하지 못하다고 생각되고 있다. 또 粉塵이 많은 肥料는 取扱上 不快感을 주고 肥料撒布機의 구멍을 막히게 하기도 한다.

粉塵含量은 肥料의 試料 $500g$ 을 $250\mu m$ 체에 담아 10分間 振動시켜 체를 통과한 微細한 가루를 모아서 그 무게를 달아서 測定한다. 固結防止劑를 被覆하지 않은

肥料試料를 이와 같은 方法으로 시험하면 肥料 自體에서 생긴 肥料粉塵 (Free-dust) 含量이 測定된다. 이 試料를 오일과 固結防止劑 粉末을 加하여 被覆處理하고 다시 粉塵을 測定하면 이때 測定된 粉塵은 거의 全部가 肥料粒子에 附着되지 않은 防止劑의 粉末에 의한 것이다.

防止劑의 未附着率 (Clay fall-off) 은 使用한 防止劑의 무게에 대한 %로 表示된다. 試料의 肥料粉塵量과 使用한 防止劑의 正確한 分量을 알 수 없는 경우는 防止劑의 未附着率은 正確하게 測定할 수 없으므로 粉塵量은 肥料의 總量에 대한 %로 表示한다. 실제로 肥料粉塵 (Free dust) 이 0.2%보다 많으면 여러가지 문제를 야기시킨다고 알려져 있다. 뜨거운 肥料를 저장하는 때와 같은 條件을 모의시험 (Simulation) 하는 경우는 肥料를 被覆하여 5℃에서 1週間동안 貯藏한 後에 粉塵을 測定하면 된다 (肥料는 製造工程에서 나올때 충분히 冷却되지 않으므로 보통 大氣溫度보다 높다). 또 이 試驗結果는 3個月間 貯藏한 肥料의 防止劑 未附着率의 指標가 되기도 한다.

○ 오일含量

肥料粒子의 오일含量은 粒子를 가루로 만들어 4 鹽化 에틸렌으로 오일을 抽出하여 赤外線吸光分析器로 走査하여 波數 $2,930\text{ cm}^{-1}$ 의 吸收帶의 吸光係數를 測定한다. 오일含量은 吸光係數-오일濃度 標準曲線으로부터 計算한다. 이 分析法에서는 試料中の 오일 總量을 測定하게 된다. 그러나 오일에 肥料被覆에 有效하기 위해서는 粒子表面에 附着되어 있어야 한다.

表面오일을 測定하기 위해서는 썩쓰레 (Soxhlex) 抽出裝置에 肥料粒子 50g을 넣어 溶媒로 1時間동안 오일을 抽出하여 위와 같은 方法에 따라 測定한다. 다음에 남아있는 肥料粒子를 가루로 만들어 粒子内部의 오일을 測定한다. 이렇게 하여 肥料粒子의 表面오일과 内部오일의 比를 계산할 수 있다.

○ 固結防止劑

市販되고 있는 몇 가지 肥料用 固結防止劑에 대하여 간단하게 記述하면 다음과 같다.

Berol Nobel 社는 스웨덴의 Nobel Industries 의 子會社로서 肥料被覆을 위하여 여러 分野에 使用되는 界面活性劑와 添加劑의 有名한 供給者이다. 이 會社에서 최근에 開發한 製品은 固結防止 및 防濕劑인 Lilamin AC 60H 시리즈이다. 이것은 주로 1段處理用 (Single-Step Application)이며 窒酸암모늄-갈슘과 肥料用 窒酸암모늄등에 使用된다. Lilamin 被覆劑類는 特殊添加劑를 함유하는 脂肪아민系 物質로 構成된다. 이들은 粉末에 混合하여 使用할수도 있고 粉末없이도 使用할수 있으며 또 液體나 固體狀態로 供給된다. 液體型은 粒子위에 噴露하여 使用하나 (0.05 ~ 0.12 %) 固體형은 뜨거운 肥料粒子위에서 融解시켜 使用한다.) 이 두 方法은 모두 粉塵發生이 없는 處理工程이다.

液體被覆劑는 肥料製造工程에서 紫外線램프를 使用하여 被覆工程의 定期的 또는 수시 檢査를 할 수 있도록 螢光性 物質을 使用한다. 肥料製造者를 위하여 Berol Nobel 社는 生産工程에서 肥料被覆의 完全성을 測定하는 紫外線 檢査와 品質管理用 試料採取器 (Scruting Box) 를 提供하고 있다. 生産된 各 Batch를 事後檢査하는 品質管理方式에 비하면 Scruting Box는 어떠한 品質變動이라도 數秒이내에 檢出하고 最少의 時間과 費用으로 교정하여 주는 큰 長點을 갖고 있다.

프랑스의 CECA SA, Amines & Derivatives Division은 肥料의 固結防止劑分野에서는 오랜 傳統을 갖는 會社이며 各種의 粒狀肥料, 混合肥料用으로 Fluidiram 이라는 商標로 供給하고 있다. Fluidiram 製品은 陽이온 (Cation) 界面活性劑이며 上述한 Lilamhn 被覆劑와 같이 脂肪아민系物質로 되어있다. Fluidiram 被覆劑는 항상 被覆드럼 (Coating drum) 內部에 注入되는데 液狀의 것을 噴出시키거나 혹은

微細한 粉末狀의 것을 分散시키기도 한다. 이러한 處理로 잘 被覆된 肥料은 벌크 또는 包裝되어 正常的인 貯藏條件에서 6개월이상 좋은 流動性 (Free flow)을 유지한다. 몇 가지 肥料에 대해서는 不活性被覆添加劑를 追加하도록 권장하고 있다.

Kao Corp. SA는 2種의 아민系 固結防止劑-陽이온界面活性劑인 SK-FERT 및 界面活性劑重合體인 URESOFT-150-를 내고 있다. SK-FERT系 製品은 一次的으로 窒素源으로서 窒酸암모늄을 바탕으로 모든 肥料의 處理用으로 使用된다. 예를 들면 CAN, NP, PK, NPK 肥料 등에 쓰인다. 한편 URESOFT-150은 各種形態의 尿素肥料의 固結防止에 뛰어난 效果를 나타낸다. 이것은 또 黃酸암모늄 處理用으로도 使用될 수 있다.

Petro AG Special은 값이 싼 水溶性 固結防止劑로서 使用하는 防止劑中の 不活性 成分을 줄이거나 代替하여 肥料의 有效成分을 높이기 위하여 35年前에 開發된 것이다. 이 獨占的인 化學添加劑는 미국 텍사스의 Desoto Inc.의 Chemical Specialities Division이 供給하고 있다. 이 添加劑의 界面活性은 강력한 結晶抑制效果를 나타내며 미세한 水分粒子的 表面 張力을 低下시키고 被覆形成을 促進시켜 固結을 減少시킨다. 즉 水分粒자로 인한 肥料粒子間的 架橋形成과 이에 이어서 일어나는 結晶의 架橋形成을 減少하게 된다. Petro AG Special은 粉末과 液體 形成으로 供給된다 (Table 參照). 用途는 多樣하며 어느 종류의 製品이던 固結이 문제가 되는 것은 물론 窒酸암모늄과 磷酸암모늄 工場에서 現在 使用되고 있다. 主要使用法은 다음 세가지가 있다. 즉 乾式混合 (不活性 조절제를 加하기도 한다). 液體噴出, 製造工程에서 製品에 混合 등이다. 一般的으로 固結防止를 위해서 必要한 添加量은 Petro AG Special 0.025~0.05%이다.

CFPI(Compagnie Francaise de Produits Industriels)는 Galoryl이라는 商標의 固結防止劑를 내고 있는데 알킬-아릴 술폰산염系의 陽이온 (Anion) 界面活性劑로 되어 있다. 알킬-아릴 술폰酸鹽은 水溶液狀態에서 우수한 固結防止效果를 나

Tbble 1.
Physical Forms of Petro AG Special

	Petro AG Special Powder	Petro AG Special Liquid
Percentage active material	95-98	50-50.5
Percentage volatile matter	1.0-2.5	48.5-50
Percentage insoluble in distilled water	0/trace	
pH(ASTM-1172-56)	7.0-10.0	7.0-10.0
Percentage alcohol-insoluble matter	1.0-2.5	0.5-1.25
Average particle size, μm	149	
Density, g/cm^3	0.38-0.54	1.19-1.21
Viscosity, centipoise		30-40

타낸다고 알려져 있으나 製造業者로서는 效果的으로 肥料의 固結을 防止시켜주는 脂溶性 알킬-아릴 술폰酸鹽의 研究開發이 必要하였던 것이다. Galoryl 의 處方은 대단히 복잡하다. Galoryl 製品은 固結防止效能 이외에도 다른 여러 機能을 충족시켜야 한다. 즉 潤活性, 粉塵防止, 吸濕抑制, 被覆劑가 粒子內部로 침투하는 것을 防止, 2次化學反應을 防止하는 등의 機能은 界面活性劑, 親油劑, 潤活劑등을 混合함으로써 성취된다. 그러므로 Galoryl 製品은 단순히 界面活性劑를 오일에 희석한 것이라고 볼 것이 아니라 Speciality Chemical로 보아야 한다. Galoryl은 高溫의 肥料粒子위에 噴霧할 수 있도록 液體狀態로 供給되고 있으며 使用濃度는 0.02-0.5%이다. 경우에 따라서는 鑛石粉을 追加할 것을 권장하고 있다. Galoryl 固結防止劑는 窒酸암모늄, 窒酸암모늄-칼슘, 複合肥料등을 포함하는 廣範圍한 肥料用으로 適合한 것이다.