

海外 Report

肥料의 코우팅 방법
(Coating Method of Fertilizer)

美特許局

特許날짜 : 1973.7.10

編輯者註 :

本 Coating 方法은 日本 Yoshihiko Omura와 Eizaburo Watanabe에 依하여 開發되었는데 東京의 昭和 電光株式會社가 그 위탁자이며 그 우선권과 使用權은 日本에서 1970年 10月 21日 許可되었고 그後 1973年 7月 10日 美特許局에서 特許權을 얻은 것이다. (資料提供 : KIST)

美特許局

<發明에 對한 發表要旨>

코우팅 입자비료 (A coated granular fertilizer)는 1 或은 그 以上の 수분함유도를 갖는 수용성 레졸타입 (resol type)의 페놀수지 (Phenol resin)와 2×10^{-4} 을 넘지 않는 解離常數 (dissociation constant)를 갖는 有機酸 그리고 황석과 같은 혼합물로 구성되는 코우팅 조제물으로써 고체비료를 코우팅한 後 그 構成物을 100 ~ 130 °C로 가열하여 만들어진다.

< 發明의 背景 >

이 發明은 코우팅 입자비료와 그 製造方法에 관한 것이다.

最近 비료입자 表面에 肥料의 解離를 抑制하고 肥質成分의 방출을 통제하도록 (controlled release) 합성수지를 입힘 (coating) 으로서 生成되는 코우팅 비료에 관심이 集中되고 있다.

肥料를 코우팅하는데 사용될 수 있는 수지들은 여러가지 결점을 가지고 있다. 가령 그것들은 값비싼 溶媒를 必要로 하고 따라서 生産費를 높히게 된다.

또한 여기에는 아주 複雜한 코우팅 공정이 使用되며, 이렇게 코우팅된 비료입자의 표면은 부서지기 쉽다.

이번 發明의 主要目的은 肥質成分의 방출을 통제하는 비료 코우팅 方法 (fertilizer coating method) 을 개발하는 것이다.

또 다른 목적은 값싸고 균일한 코우팅 비료를 만들어내는 것이다. 그리고 물에 쉽게 씻겨내려가지 않고 토양속에서도 오랫동안 부서지지 않는 비료를 만들어 내는 것이다.

< 發明의 內容 >

이 발명의 코우팅 과정에서는 水溶性 레졸타입 페놀수지 (resol type phenol resin) 의 점착성은 높아지며 가는 氣孔의 形成은 수지와 反應하지 않는, 황석, 규토, 白카아본, 밀가루등의 混合物들을 添加함으로써 可能하게 된다.

이 수지를 硬化시키기 위해서 解離 常数가 2×10^{-4} 을 넘지 않는 아세트산, 옥살산 (oxalic acid) 을 触媒로서 添加한다.

페놀수지는 대체로 페놀, 触媒 등에 대한 포르말린의 比率에 따라 레졸타입 (resol type) 과 노블락타입 (Novolak type) 으로 分類된다.

이번 發明에 使用된 페놀수지는 가성소다를 触媒로서 使用하고 100의 페놀과 130 ~ 300의 포르말린의 比率로서 反應시킴으로써 生成되는 1 또는 그 이상의 수분 함유도를 갖는 水溶性 레졸타입 페놀수지 이다.

이 수지는 有機 溶媒에서 解離됨이 없이 使用될 수 있는 뿐만 아니라 生産費도 低廉하며 暴發의 危險性도 아주 낮다.

페놀수지 대신에 비닐 아세테이트 수지나 요소수지를 使用하기도 하는데 이 경우에는 부서지기 쉬워서 肥料가 곧 분해되며 따라서 肥質의 放出을 抑制할 수가 없게 된다.

그러나 이 發明에 使用된 페놀수지는 점착성을 결여하고 있으며 그것이 肥料를 단지 코우팅하는데 使用될 때에는 그 大部分이 肥料에 吸收된다. 따라서 充分한 코우팅이 이루어지지 않게 된다. 이 수지에 점착성을 증가시키기 위해서 그리고 적당한 크기의 가는 氣孔을 形成시키기 위해서 수지에 활석, 밀가루, 규토, 白카아본과 같은 수지와 反應하지 않는 混合物이 添加된다. 이 코우팅된 비료가 토양에 使用되면, 토양에 함유된 수분이

수많은 氣孔을 통하여 점진적으로 肥料로 스며들어 점차적으로 肥料成分을 토양에 解離시키게 된다.

肥料成分의 解離率에 影響을 주는 수지에 대한 混合物의 比率을 決定하기 위해 석고를 10의 水溶性 페닐에 0.5 ~ 30의 比率로 添加하여 다섯가지의 코우팅 조제물을 만들어 보았다.

이 각각의 샘플은 brush coating 方法에 의해서 고체비료 (달걀모양의 각각 40 g씩)의 표면에 두번씩 코우팅 되었고, 이 고체비료는 코우팅을 硬化시키기 위해서 60분간 120℃로 가열했다.

이렇게 얻은 각 샘플을 목화형질으로 싸서 금속을 매달아 1ℓ의 증류수를 담은 비이커에 침전시킨다. 이 샘플은 1주일동안 이틀에 한번씩 비이커에서 꺼내어 放出率을 그 속에 包含된 건조 肥質成分을 基準으로 하여 계산한다. 그 實驗 結果는 <表-1>과 같다.

<表1>

10의 페닐수지에 대한 [활석의 비율]	放 出 率 (%)			
	1 일 후	3 일 후	5 일 후	7 일 후
0.5	19.9	40.5	60.5	64.7
1.0	19.5	43.3	62.6	66.6
2.0	19.4	39.0	56.6	62.0
3.0	19.3	43.6	61.0	68.0
4.0	19.3	46.6	70.0	74.7

10의 페놀수지에 대한 활석의 비율	放 出 率 (%)			
	1 일 후	3 일 후	5 일 후	7 일 후
10.0	19.4	46.8	52.7	65.3
15.0	18.6	39.2	58.2	62.5
20.0	18.7	45.2	60.5	71.2
25.0	19.2	42.3	63.8	68.6
30.0	코우팅 샘플이 연고와 같이 되면서 코우팅은 효과가 없어진다.			

위의 표에서 보는 바와 같이 混合物이 높은 比率로 包含된다 하더라도 放出率에서는 별로 變化가 없으며 코우팅 조제물은 有效하다.

그러나 混合物이 30의 比率로 添加되면 코우팅 조제물은 比率의 표면에 코우팅을 形成하지 못하고 따라서 効力이 없다.

壓力을 가하면서 가열을 하면 수용성 페놀수지가 단기간에 硬化될 수는 있으나, 壓力을 가한다는 것은 비료의 코우팅에는 適合하지 않다.

그러나 工業的인 측면에서 硬化時間을 단축한다는 것은 重要하기 때문에, 여기에서는 硬化過程을 促進하는데 適合한 触媒를 發見하기 위한 實驗을 遂行하였다. 이 實驗에서는 触媒로서 염화수소산, 황산, 질산, 인산과 같은 非有機酸 그리고 포름산, 아세트산, 부틸릭산, 옥살산과 같은 有機酸을 使用하였다.

포름산, 아세트산, 부틸릭산을 除外한 모든 산은 다음과 같은 結果를 갖는 것으로 나타났다. 그들은 室溫에서 불과 수초동안에 수지가 硬化되는 強力한 触媒作用을 보여 코우팅 작업을 아주 어렵게 만들어 버린다.

더우기 그 結果로 形成된 코우팅 조차 물과 反應하지 못하며 수축되며 불에 오랫동안 견디지 못했다.

그에 반해서 포름산, 아세트산, 부틸릭산을 촉매로서 사용하면 硬化反應은 정상室溫에서 아주 천천히 진행되지만 수지가 물과 분리되지 않는다. 코우팅의 完全한 硬化는 가열에 의해서 이루어진다. 그러한 촉매의 作用下에 肥料 表面에 形成된 코우팅은 상당한 정도의 탄력성을 갖게되며 오랫동안 불에 견디어 낼 수 있다.

여러가지 有機酸 중에서 옥살산(oxalic acid)은 포름산과 아세트산, 부틸릭산과는 다른 성질을 나타낸다. 이러한 차이점은 그러한 酸들의 解離常數와 관계가 있다는 것이 밝혀졌다. 포름산(HCOOH)은 解離常數가 2×10^{-4} , 아세트산(CH₃COOH)은 101×10^{-5} , 부틸릭산(CH₃(CH₂)₂COOH)은 1.5×10^{-5} 그리고 옥살산은 ((COOH)₂) 4×10^{-2} 이다.

解離常數가 4×10^{-2} 이하인 아크릴산, 크로토닉산, 이소크로토닉산, 글리코산, 유산등에 대해서도 아세트산에 대한 실험과 같은 테스트를 한 결과 유사한 경향을 나타냈다.

유용성과 비용의 저렴을 고려하면 아세트산이 공업적으로 가장 바람직하다.

다음은 水溶性 페놀수지에 촉매로서 첨가되는 有機酸의 量에 관한 설명이다.

水溶性 페놀수지 10에 황석 2의 비율로 혼합할때, 페놀수지에 아세트산을 0~6%의 여러비율로 첨가하여 세가지 코우팅 조제품을 만든다.

이 샘플들은 세가지 방법으로 침전되었다.

(a) 한 코우팅 샘플은 Lipping method에 의한 것이고 (b) 두 샘플 역시 dipping method에 의한 것이고 (c) 한 샘플은 brush method에 의한 것이다. 그리고 硬化과정은 130℃로 30분간 가열하여 얻었다.

放出率은 <表 1>의 실험과 같은 방법으로 검증하였다.

그와 같은 방법으로 결정된 放出率은 <表 2>와 같다.

<表 2>

샘·플	코우팅 두께(μ)	페놀수지에 첨가된 아세트산(%)					
		0	0.2	0.5	2	4	6
a	110	100	92.7	82.5	76.7	81.1	84.3
b	150	100	75.5	33.7	32.9	35.6	51.8
c	100	100	100	73.8	73.2	74.6	80.9

<表 2>에 의하면 비료의 放出率은 첨가된 아세트산 비율에 따라 변화한다. 아세트산이 사용되지 않은 샘플에서는 硬化作用이 불충분하고 모든 비료가 분해된다.

0.2% 아세트산의 경우에도 硬化作用에는 별 영향이 없다.

위 표에 의하면 最良緩効特性 (the best controlled release characteristics) 은 아세트산인 0.5 ~ 6%의 범위일 때 얻어진다.

또한 위에서 보는 바와같이 촉매량과 硬化시간과는 관계가 있는데 첨가 촉매의 량이 많을수록 硬化시간은 짧아진다. 따라서 첨가 촉매의 량은 사용목적에 따라 선택될 것이다.

다음은 코우팅 샘플의 硬化溫度와 비료의 放出率간의 관계에 관한 것이다. 水溶性 페놀레진 10, 환석 2, 아세트산 0.2의 비율로 만들어진 코우팅 조제품을 Coriting brush로서 달걀 모양의 고체비료샘플(각각 중량 40g)에 두번씩 바른다. 그리고 60분간 100℃, 110℃, 120℃, 130℃로 각각 다른 온도로 가열한다.

<表 1>의 실험과 같은 과정을 시행하면 각각의 코우팅 비료 샘플의 肥質成分의 放出率이 결정된다. 코우팅의 두께는 200μ이다.

<表 3>

온도(℃)	放 出 率 (%)				
	2일후	7일후	16일후	26일후	30일후
100	1.2	5.2	20.5	43.3	50.1
110	0.6	3.4	4.5	16.8	20.7
120	0.5	0.9	1.9	3.3	5.1
130	0.3	0.8	1.9	2.9	4.3

위 表에 의하면 100 ~ 130 ℃의 범위에서 코우팅은 온도가 높아짐에 따라서 硬化의 정도가 높아지며 放出의 억제력을 增加시키게 된다. 이 실험에서는 최고 온도가 130 ℃이지만 硬化의 정도는 온도를 더 높일수록 더 增加할 수 있다. 그러나 온도는 有機酸의 비등점을 고려하여야 한다.

지금까지는 비료의 코우팅이 dipping method 혹은 brush coating method에 의해서 수행되었으나 다음과 같은 방법도 効果的일 것이다.

즉, 우선 비료를 회전하는 드럼통에 넣고 적당한 量의 코우팅 조제품을 한방울씩 드럼통에 떨어뜨린다. 이 코우팅 조제품이 비료의 전 표면에 고착되었을 때 열을 가한다.

<구체적인 실험>

다음은 이 발명의 용도를 구체적으로 보여주는 예이다.

(例 1)

水溶性페놀레진 10, 矽酸 2, 아세트산 0.2의 비율로 섞은 혼합물을 달걀모양의 고체비료(각각 40g)의 표면에 brush coat 方法에 의해서 고르게 바른다. 코우팅의 막을 形成하기 위해서 60분간 120 ℃로 가열하여 硬化시킨다. 두 샘플이 採擇되었고 放出率은 다음과 같이 측정되었다.

샘플	1	3	4	5	7	8	11	14	18	24	27	31
A (%)	1.1	14.7	19.8	27.9	37.3	42.6	52.1	57.7	65.1	70.2	74.6	80.9
B (%)	0.8	16.8	18.9	23.6	31.2	35.9	45.6	52.7	57.9	64.3	68.4	74.5

(例 2)

(例 1)과 같은 방법으로 고체肥料는 두번 코우팅되었다.
이 방법에 의한 肥料의 방출率을 다른 샘플의 방출率과 比較하였다.

그 결과가 <表 5>에 나와있다.

테스트 資料

- (A) ----- 코우팅되지 않은 고체 비료
- (B) ----- 이 (例)의 방법에 의하여 코우팅된 고체 비료
- (C) ----- 이 (例)에 의한 同一한 混合物을 使用하되 활석만은 같은 양의 밀가루로 대치되어 코우팅된 고체 비료

<表 5>

샘플	1일	2일	7일	17일	21일	26일
(A) (%)	58.6	73.2	97.2	100	-	-
(B) (%)	1.1	1.9	2.4	3.3	3.5	10.2
(C) (%)	1.9	2.1	8.4	11.6	20.0	24.4

(例 3)

水溶性 페놀레진 10, 활석 2의 混合物에 포름산 0.2, 부틸력산 0.2, 유산 0.2의 比率로 각각 섞은 세개의 코우팅 샘플을 만들었다. 각각의 샘플은 달걀모양의 固形肥料 표면에 두번씩 코우팅 되었고 120℃로 60분간 가열하여 硬化시켰다.

그 結果는 <表 6>과 같다.

테스트 資料

(A)-----포름산이 添加된 샘플

(B)-----부틸력산이

(C)-----유산이

<表 6 >

샘 플	2 일	6 일	7 일	16 일	26 일	30 일
(A) (%)	1.4	1.8	2.8	14.4	33.1	40.0
(B) (%)	0.7	7.8	9.9	39.5	65.6	69.9
(C) (%)	0.7	9.4	14.6	57.5	81.2	83.4

(例 4)

5 kg의 高分度 複合肥料 < high analysis compound fertilizer >

(N : 12.4 % , P₂O₅ : 12.3 % , U₂O : 12.5 % , 입자의 직경

4 ~ 6 mm) 를 경사진 코우팅 드럼통에 넣는다.

그리고 水溶性 레졸타입 페놀수지 10 , 아세트산 0.2 , 활석 20 의 比率로 構成된 코우팅 조제물 200g , 400g , 600g 을 각각 코우팅 드럼통을 1 분에 30 번씩 회전시키면서 肥料 表面에 뿌린다.

코우팅이 끝난 다음에 120 ℃로 60 분간 가열하여 硬化시킨다.

이 코우팅 샘플에 대한 放出率 테스트는 다음과 같다.

< 表 7 >

코우팅량 (%)	放出率 (%)				
	1 日 後	7 "	14 "	21 "	24 "
4	42.5	63.3	74.5	86.2	98.5
8	22.4	36.3	52.1	75.2	83.3
12	5.2	11.3	25.8	42.2	56.1

分析 方法

샘플 15g 을 500 ml 의 Erlenmeyer 플라스크에 넣고 30 ℃의 물 300ml 를 샘플에 添加한 다음 30 ℃의 고정온도를 유지한다.

그러면 질산암모니움은 分析되고 다음 방정식에 따라 放出率을 얻는다.

$$\text{放出率} = \frac{\text{解離溶液의 질산암모니움}}{\text{肥料의 질산암모니움}} \times 100$$

(rete of release)

이상에서 얻은 結論은

- 1) 코우팅입자肥料 (A Coated granular fertilizer) 란 입자肥料 表面에 硬化 코우팅을 한 것인데 그 코우팅에는 많은 가느다란 氣孔을 갖고 있다.

이 코우팅은 다음과 같이 構成되어 있다.

1) 或은 그 以上の 水分 含有度를 갖는 10의 수용성 페놀수지, 2×10^{-4} 을 넘지 않는 解離常數를 갖는 0.05~0.6의 一種의 有機酸, 그리고 0.5 ~ 25의 混合物의 比率을 갖는다.

- 2) 1) 에서 언급한 有機酸이란 ฟอร์ม산, 아세트산, 부틸릭산에서 선택한 一種이다.
- 3) 코우팅 비료를 얻는 方法은 1) 에서 언급한 構成 要素를 갖는 코우팅 제조물을 固形肥料 입자에 適用하고 그것을 100 ~ 130.℃의 溫度로 가열하여 硬化시키는 것이다.
- 4) 1) 에서 언급한 수지는 레졸 타입의 페노-포름알데히드 수지 (resol type Pheno-formaldehyde resin)이다.