

점토광물을 이용한 완효성비료의 개발 및 응용에 관한 연구

I. 점토광물의 특성

박 중 철* · 최 진 호* · 박 권 우**

(1984년 11월 14일 접수)

A Study on the Development and Application of Slow Releasing Fertilizer using Korean Natural Clay Minerals

I. Characterization of Korean Natural Clay

Jung-Chul Park*, Jin-Ho Choy* and Kuen-Woo Park**

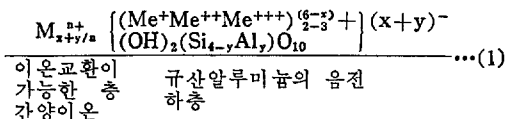
Abstract

For the development of slow releasing K-fertilizer, K-ion exchanged montmorillonite was evaluated and characterized by layer charge determination with n-alkylammonium method.

By this method it was possible to discern inhomogenous charge distribution within the crystals and to estimate the upper and lower limit of the layer charge(layer charge limit for Young-il bentonite in Korea: $\xi=0.39-0.28$ e/(SiAl)₄O₁₀, $\xi=0.34$) and the mean value of interlayer cation exchange capacity of 0.915 meq/100 g.

서 론

일반적으로 mica형의 2:1 type층상 규산염은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.



여기서 (x+y)⁻는 규산알루미늄의 층전하이며 이는 (SiO₄)⁴⁻사면체에 자리하고 있는 Si⁴⁺가 Al³⁺로 일부 치

환되거나 또는 팔면체의 Al³⁺가 2⁺가 (Me²⁺) 또는 1⁺가 (Me¹⁺) 금속이온으로 일부 치환됨으로서 생성된 과잉 음전하를 의미한다⁽¹⁾. 이 층전하의 전기적 중성화를 위하여 자연상태에서는 통상 Me⁺로서 K⁺, Na⁺ 및 H⁺ 또는 Me²⁺로서 Ca²⁺, Mg²⁺ 등의 양이온이 규산알루미늄 층간공간내의 표면에 흡착되며 이 층간양이온들은 이온교환이 가능하다.

본 연구에서는 규산알루미늄의 층간양이온을 K⁺로 정량적으로 치환하여 완효성 비료로서의 개발가능성을 검토하였다. 잘 알려진 완효성 비료기술의 대부분은 microencapsulation기법에 의한 것으로 보고되었으나

*서울대학교 자연과학대학 화학과 (Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul)

**고려대학교 원예학과 (Department of Horticulture, Korea University, Seoul)

본 연구에서는 점토광물이 갖는 특징적 2차원 구조와 충전하밀도에 기인된 양이온 교환반응성을 이용하고 특히 K⁺가 층간내부 표면에 다소 고정되며⁽²⁾ 이온교환 반응과정중 diffusion이 반응속도를 결정해 주는 step이므로 완효성 K-비료의 효과를 예측할 수 있을 것으로 가정하여 본 연구를 착안하였다. 이러한 관점에서 본 연구는 정량적인 이온교환반응을 통하여 천연규산알루미늄의 충전하 또는 층간 양이온 밀도 및 분포를 측정하므로써 비료에의 응용을 위한 기초자료로서 이용하고자 한다.

지금까지 알려진 일반적인 충전하밀도 측정방법은 정확히 화학분석을 하거나 양이온 교환능을 측정하는 방법이 있다. 그러나 이와같은 방법은 시료의 화학조성이 복잡하거나 불순물이 많이 함유하는 경우 정확한 충전하밀도를 측정할 수 없다. 그러나 이온교환이 가능한 층간급속 양이온을 분자채적을 알고 있는 유기양이온으로 이온교환 반응시키므로써 충전하밀도를 용이하게 측정할 수 있는 방법이 보고 되었다. 특히 유기양이온인 n-alkylammonium이온을 층상규산알루미늄에 층간 삽입반응 시킨후 격자팽창에 의한 격자상수 변화를 측정하므로써 충전하밀도를 구하는 alkylammonium법⁽³⁾,⁽⁴⁾과 이때 합성된 alkylammonium유도체에 다시 분자성 alcohol을 intercalation시킴으로 얻어진 alcohol유도체의 격자상수변화로 부터 구하는 alkanol법이 알려져 있다⁽⁵⁻⁹⁾. 두가지 실험방법은 불순물이 다량 함유된 천연광물에도 잘 적용되나 본 연구에서는 n-alkylammonium법을 선택, 적용하여, 국내 부존자원인 bentonite의 특성을 규명하고 아울러 이를 기초로 완효성 K비료합성을 꾀하고저 본 시험을 실시하였다.

재료 및 방법

1. n-alkylammonium법

n-Alkylammonium chloride 수용액에 천연규산알루미늄(bentonite)을 침적하여 양이온 교환반응을 시킨다. 이온교환된 n-alkylammonium이온은 층상규산알루미늄의 층간공간에 층간양이온으로 존재하며 층간배열은 알킬사슬의 길이 즉 탄소원자수와 충전하에 의존된다. 짧은 사슬을 갖는 경우에는 층간 단일분자층으로 규산층과 평행하게 배열하지만 사슬길이가 길어져서 어느 임계탄소수에서는 이 분자층으로 전이된다. 즉 Fig. 1에서와 같이 alkylammonium사슬에서의 탄소원자수가 Nc인 양이온이 평행하게 배향하여 요구면적(Ac)이 만약 전하밀도당 면적 즉 equivalent area (Ae)를 넘어선다면 단분자 배향은 불가능하게 되며 Ac와 Ae는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

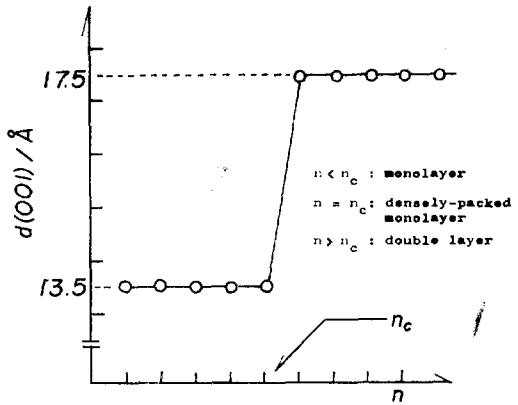


Fig. 1. Variation of the basal spacings (d) of n-alkylammonium-aluminosilicates with the number of C-atom in alkyl chain(n)

$$Ac = Nc \times 126 \times 450 + 14 \times 10^4 \text{ (pm}^2\text{)} \dots\dots\dots(2)$$

$$Ae = d_{(100)} \cdot d_{(010)} / 2\xi = 520 \times 900 / 2\xi \text{ (pm}^2\text{)} \dots\dots\dots(3)$$

여기서,

126 pm : projection of C-C along the alkyl chain

450 pm : van der Waals thickness of alkyl chain

14 × 10⁴ pm² : area demand for end groups(CH₃ and NH₃⁺)

따라서 Ac와 Ae가 같은 임계점까지는 단분자층으로 존재하지만 Ac가 Ae를 넘어서면, 즉 Ac>Ae, 이 분자층으로 전이된다. 그때의 basal spacing은 각각 1,350과 1,750 pm로 Fig. 2와 같다. 그러므로 X-선 회절분석결과(00 l)-pattern으로부터 계산한 d-값이 이 분자층으로 전환되는 값으로부터 다음과 같이 전하밀도를 구할 수 있다.

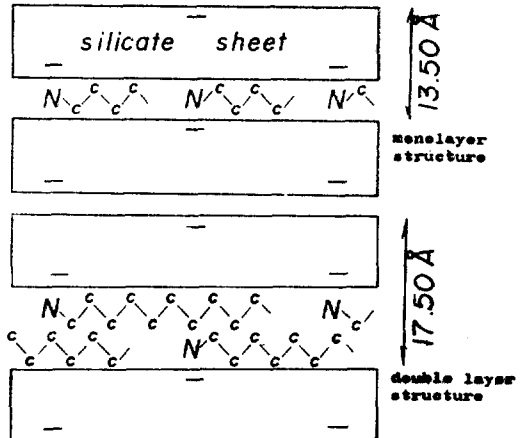


Fig. 2. Idealized arrangement of the alkylammonium ions in the interlayer space of the n-alkylammonium-aluminosilicate complexes in mono- and bilayered structures

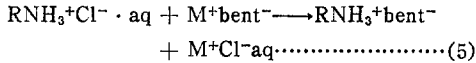
만일, $Ac=Ae$, (2)와 (3)식으로부터

$$\xi = 46.8 \times 104 / 2Ae = 46.8 \times 10^4 / 2 Ac \dots\dots\dots(4)$$

실험에 의해 구한 Nc 를 대입하여 전하밀도 ξ 를 계산한다.

2. n-alkylammonium 유도체의 합성

다음과 같은 이온교환반응에 의해 n-alkylammonium 유도체를 합성하였으며



이때 $R=C_6H_{13}-, C_8H_{17}-, C_{10}H_{21}-, C_{12}H_{25}-, C_{14}H_{29}-, C_{16}H_{33}-$ 및 $C_{18}H_{37}-$ 로서 모두 7종이다. 합성반응은 모두 수용액중에서 이루어졌으며 RNH_3Cl 수용액은 RNH_2 를 HCl 로 potentiometric titration에 의하여 합성하였다. 각 amine의 용해도를 고려하여 $C_6H_{13}NH_3Cl(2N), C_8H_{17}NH_3Cl$ 과 $C_{10}H_{21}NH_3Cl(0.5N), C_{12}H_{25}NH_3Cl$ 과 $C_{14}H_{29}NH_3Cl(0.1N)$ 및 $C_{16}H_{33}NH_3Cl$ 과 $C_{18}H_{37}NH_3Cl(0.05N)$ 로 농도를 조절하여 반응시켰다.

3. 각 시료의 특성 측정

각시료 및 유기유도체의 격자평창은 X-선 회절분석(XRD, Jeol)으로 측정하였으며 (CuK α -Ni filtered, scanning speed 1,200 mm/min), 이때 측정하는 회절 2 θ -각에 따라 receiving slit를 바꾸어 사용하였다.

적외선 흡수스펙트럼(IR, Perkin-Elmer Model 283)은 KBr-pellet technique을 이용하여 4,000~400 cm⁻¹ 영역에서 관측하였다.

주사전자현미경(SEM, ETEC)을 이용하여 orientation mounting (c축을 전자 beam에 수직(\perp))시료를 10⁻⁵Torr이하의 고진공하에서 백금전공 증착시킨 후 결정 edge의 미세구조를 관찰하였다.

열분석(DSC 910, TGA Analyzer 990, Analyzer 1,090)을 이용하여 출발원료의 탈수반응을 측정하였다.

본 시험에 사용된 시료는 경북 영일지구 bentonite를 사용했다.

결과 및 고찰

시료를 Stokes rule에 따라 <0.2 μ m로 침강 분리시킨 후, X-선을 이용회절분석한 결과 전형적인 hydrated montmorillonite($d_{0,01} \approx 1,600$ pm @ R.T.)임을 알았으며 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와같이 입자측면을 주사함으로써 2차원 구조를 가지고 있음이 확인되었다. 특히 유기양이온이 층간공간내로 삽입반응이 일어날때 구조의 재구성이 일어나지 않고 원래의 층상구조를 유지하는 topotactic process임을 알았다.



Fig. 3. Scanning electron micrograph(SEM) of fractionated sample (<0.2 μ m)

시료의 열분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. DSC curve로부터 흡열 peak의 면적을 적분하므로써 dehydration에너지를 구한 결과 116 J/g(42.1 kJ/mole) 2단계반응으로 진행됨을 알 수 있었다. -170°C에서 첫번째 흡열 peak와 -200°C에서 shoulder peak가 측정되었으며 200°C 이하에서의 이와같은 탈수반응은 Ca montmorillonite의 이중탈수효과(dual dehydration effect)로 일반적으로 천연 montmorillonite응회암의 환경에 따라 통상관측, 보고되었다⁽⁹⁾.

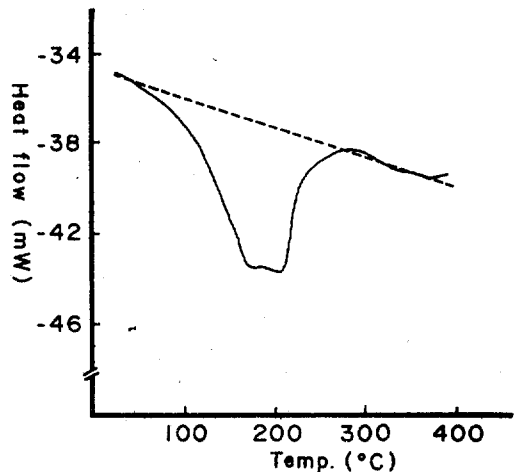


Fig. 4. DSC curve for fractionated sample <2 μ m (measured under N₂-purging gas atmosphere at 1 atm. pressure)

천연 montmorillonite 시료와 R-NH₃-유도체 중에서 C₁₀H₂₁NH₃⁺ 유도체를 선택하여 IR pattern을 얻었다 (Fig. 5). 대기중에 있던 천연시료는 층간양이온에 수화된 물분자를 함유하고 있으므로 broad한 3,650 cm⁻¹와 3,450 cm⁻¹에서 -OH stretching진동을 나타내며 1,645 cm⁻¹에서 H₂O deformation band를 확인할 수 있다. 그러나 decylammonium 유도체에서는 3,450, 1,645 cm⁻¹에서의 흡수 band가 없어지고 규산알루미늄의 hydroxyl group에 기인된 3,610 cm⁻¹에서만 약간 강한 band가 나타났다. 이것은 montmorillonite group의 nontronite의 IR spectrum도 3,610 cm⁻¹의 hydroxyl진동에 해당되는 흡수 band가 관측되었으며^(10,11) 이는 본 연구와 잘 일치하고 있다. 아울러 3,220, 1,600, 1,490 cm⁻¹에서 나타나는 N-H stretching 및 deformation bands^(12,8)는 규산알루미늄 층간에 C₁₀H₂₁NH₃⁺이온이

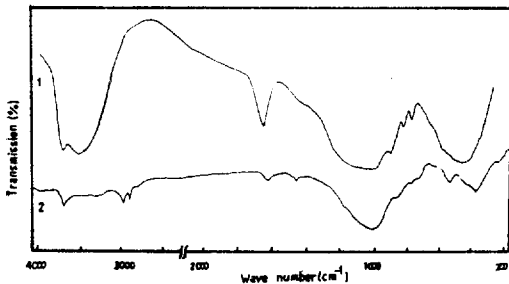


Fig. 5. Infrared spectra for the fractionated raw samples (Yongil bentonites A, B & C) stocked in air(1) and the decylammonium derivatives(2)

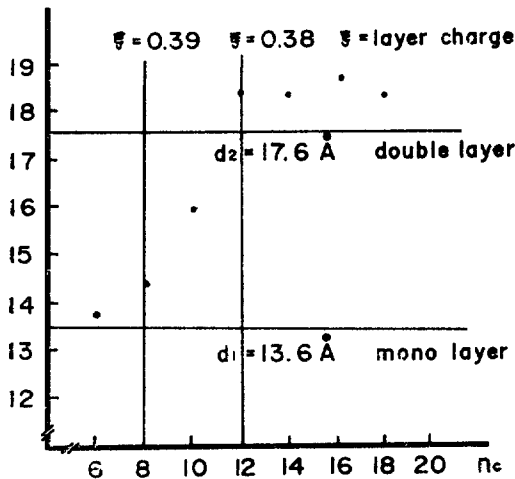


Fig. 6. Variation of spacings of RNH₃ montmorillonite with the number of carbon atoms in RNH₃⁺
 +monolayer-double layer transition and layer charge distribution of RNH₃⁺-derivatives are displayed by dashed lines

층간양이온으로 흡착되어 유기유도체가 함성되었음을 뒷받침해 준다. 특히 이와같은 실험적 사실은 함성된 화합물의 격자상수 변화 즉, 층간거리 증가원인이 C₁₀H₂₁NH₃⁺이온의 흡착으로 인한 격자팽창임을 확신하게 한다.

Fig. 6에서와 같이 본실험에서 측정된 단분자층→이분자층 전이는 alkyl사슬의 임계탄소수 Nc=8→Nc=12에서 일어남으로 (2)(3) 및 (4)식으로부터 층전하를 측정할 수 있으며 ξ=0.28-0.39에 이르고 있음을 알 수 있다. 따라서 평균 층전하가 ξ=0.34임을 밝힐 수 있었으며 이에 대응하는 K⁺_{0.34}를 화학식량 단위당 이온교환 시킬 수 있음을 명백히 하였다.

요 약

K완효성 비료개발을 위해 K⁺로 이온교환된 montmorillonite를 규정하고 n-alkylammonium method에 의한 층전하 결정을 통해 그 특성을 확인하였다. 이 방법을 통해 결정내의 불균일한 전하분포를 식별하고 층전하 상하영역을 평가했다(층전하는 영일 bentonite에 국한: ξ=0.39-0.28e/(SiAl)₄O₁₀, ξ=0.34). 그리고 층간 양이온 교환능(C.E.C.) 평균가는 0.915 meq/100g 임을 알았다.

References

1. Theng, B. K. G. (1974) : *The Chemistry of Clay-organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc. New York.
2. Lagaly, G. A. and Weiss, A. (1971) : Neue Methoden zur Charakterisierung und Identifizierung quellungsfähiger Dreischichttonminerale, *Z. Pflanzenernährung u. Bodenkunde*, **130**, 1.
3. Mortland, M. M. (1963) : Interaction between ammonia and the expanding lattices of montmorillonite and vermiculite, *J. Phy. Chem.*, **67**, 248.
4. Noh, J. H. et al. (1983) : Mineral logical and chemical characterization of bentonites from partially tuffaceous sediments in the Donghaebentonite mine, *J. Geol. Soc. Kor.*, **19**(1), 39.
5. Hyung, K. W. (1984) : Physico-chemical characteristic of montmorillonite by intercalation reaction, *Ph. D. Thesis, Yonsei-Univ.*, Seoul.
6. Hyung, K. W. et al. (1984) : Characterization of 2 : 1 type layered aluminosilicate via intercalation reaction. *J.Kor. Inst. Chem.* in printing.

7. Lagaly, G. and Weiss, A. (1969) : Determination of the layer charge in mica type layer silicate, *Proc. Intern. Clay Conf.*, p. 61.
8. Weiss, A. and Lagaly, G. A. (1967) : Ein einfaches Verfahren zur Absätzung der Schichtladung quellungsfähiger glimmerartiger Schicht-silikate, *Kolloid Z. Z. Polymere.*, **216**, 356.
9. Van Olphen, H. (1976) : *Clay Colloid Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
10. Ledoux, R. L. (1964) : Infrared-studies of the hydroxylgroups in intercalated kaolinite complexes, *Clays & Clay Minerals, 9th Conf.*, Pergamon Press, 412p.
11. Serratos, J. M. (1962) : *Clays & Clay Minerals, 9th Conf.*, Pergamon Press, 412p.
12. Laby, R. H. and Walker, G. F. (1970) : Hydrogen bonding in primary alkylammonium-vermiculite complex, *J. Phy.Chem.* **74**, 2369.
13. Lagaly, G. et al. (1970) : Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf edenen Silikatoberflächen, *Kolloid Z. Z. Polymere*, **216**, 356.

본 연구는 1983년도 학술진흥재단 연구비에 의해 수행되었음.