

## Fly Ash 肥料化 研究

### IV. Fly Ash를 利用한 遲効性 加里 肥料 開發

慎齊晟\* · 成耆錫\*\* · 崔斗會\*\*\*

#### Utilization of Fly Ash as a Source of Mineral Fertilizers

##### IV. Development of Slowly Released K Fertilizer

Jae-Sung Shin\*, Ki-Seog Seong\*\* and Du-Hoi Choi\*\*\*

#### SUMMARY

The slowly released potassium fertilizer was developed by mixing fly ash with KOH, anthracite coal powder, KCl,  $K_2CO_3$  and  $Mg(OH)_2$  as the substances for accelerating calcination.

Measuring proper ratios of raw materials, we found that the anthracite coal powder was 12 percent and  $Mg(OH)_2$  was two to three percent. The optimal calcination temperature and time were proved to be  $850^\circ C$  and 30 minutes, respectively, however, the trial product with lower temperature and shorter time in calcination had low quality. The K solubility of the product was very low compared to that of the KCl fertilizer.

#### 緒 言

Fly ash(微粉炭灰)는 석탄의 연소재이므로 일반 초목회와 같이 K성분이 많이 들어 있으며 고온의 용융 재결정과정에서  $K^+$ 은 난용성 물질의 구성성분으로 전환되어 저온에서 생성된 초목회의 K성분에 비하여 용출율이 낮아 다량시용시에는 그 효과가 인정되었다(Martens et al, 1970; Shin et al, 1990; 한진기술연구원, 1990).

Fly ash에는 K이외에  $SiO_2$ , B 등 각종 원소가 포함되어 있어(Adriano et al, 1980) 토양개량재로서 효과가 인정되었으며, 미국, EC등 선진공업국에서는 특히 황폐화된 탄광지의 산성토양을 개량하여 산림

을 조성하는데 사용되고 있다(Capp, 1978).

Fly ash는 분상이며 개량재로 다량시용시 효과가 나타나게 되므로 외국에서는 규산칼리비료, 붕소공급원 등으로 부가 가치를 향상시켜 실용화를 추진하고 있다(ケイ酸カリ肥料研究會, 1981; 성기석과 신제성 1981; 성기석 등, 1986; 伊達昇, 1991). Fly ash를 이용한 지효성 K비료 개발은 현재 유통되고 있는 염화칼리 또는 황산칼리가 속효성으로 이용율이 50%에 지나지 않아 이를 지효화하면서 Fly ash중 난용성 K성분을 동시에 가용화하는데 목표를 두고 있다.

본 연구는 Fly ash중 K와  $SiO_2$ 을 주로 이용할 목적으로 무연탄가루와  $Mg(OH)_2$  등 보조제 및 소성 촉진 물질을 첨가 조성하여 난용성 및 속효성 K성분

\* 農業技術研究所(Agricultural Sciences Institute)

\*\* 農藥研究所(Agricultural Chemistry Institute)

\*\*\* 農振廳試驗局(Research Bureau, RDA)

을 가용화 및 지효화시켜 작물생육에 알맞게 용출시킬 수 있는 지효성 K비료를 개발코저 수행하였다.

### 材料 및 方法

지효성 K비료 제조에 공시된 원료는 Fly ash외에 K원으로서 KOH와 KCl, 용제로서 Mg(OH)<sub>2</sub>와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 보조제로서 무연탄가루와 Borax를 사용하였으며 Fly ash의 성분함량과 시제품비료 제조시 원료의 혼합비율은 표 1, 2와 같다.

Table 1. Chemical composition of fly ash (%)

SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
53.12	4.12	0.02	0.61	6.43	31.67

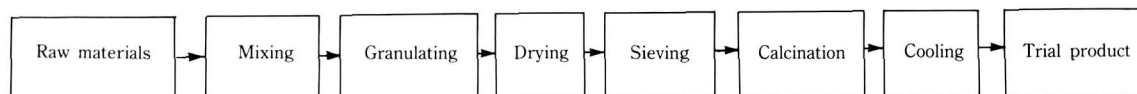


Fig. 1. Schematic representation of manufacturing process of trial product.

제품을 선발하였다. 시제품의 광물조성은 X-선회절 분석기(Philips제 PW1730)로 30Kv, 30mA의 Generator에서 발생된 Cu K $\alpha$ 선으로 시제품의 분말시료에 대하여 기록속도(20/sec) 0.03으로 분석하였다.

시제품의 성분함량 분석은 210 $\mu$ 체를 통과한 시료 1g을 채취하여 2% 구연산 및 2% 구연산암모늄(pH 4.5)용액 150ml를 가하여 30°C에서 1시간 진탕하고 No. 6여지로 여과분석하였으며 기타비료 성분은 비료표준분석법에 준하여 분석하였다(국립농업자재 검사소, 1984).

시제품의 토양중 K용출량은 Colum(내경 6cm, 깊이 30cm)에 토양 420g과 시제품 2g을 혼합 충전하고 100ml의 증류수를 채운후 경시적으로 용액을 채취 분석하였고 다음회 용액 채취를 위해 다시 100ml의 증류수를 보충하였다.

시제품의 비효시험은 수도를 공시작물로하여 사양토에서 수행하였는데 토양의 화학적 특성은 표 3과 같다.

1/2000a Wagner pot에 15kg의 토양을 충전하고 추경벼 47일 묘를 pot당 4본씩을 5월 31일에 이앙하

Table 2. Mixing rates of raw materials for slowly released potassium fertilizer (%)

	Fly ash	KOH	KCl	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	Anthracite	Borax
Trial product I	57.3	25.9	-	2.7	3.2	11.0	0.9
Trial product II	57.7	16.7	9.9	2.7	3.2	8.9	0.9

시제품의 목표성분함량은 수용성 K 함량 5~6%, 구용성 및 가용성 K함량은 22~23%이었다.

시제품의 제조방법은 그림 1과 같으며 원료를 혼합 제립한 다음 내경 10cm 자제 증발접시에 10g을 넣고 소성온도를 700, 750, 800, 850°C의 네 수준과 소성시간을 15, 30, 45, 60분간을 각각 처리 우수 시

Table 3. Chemical properties of experimented soil

pH (1:5)	T-N (%)	OM (%)	SiO <sub>2</sub> (ppm)	Av.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)	Ex. cations(me/100g)		
					Ca	Mg	K
5.25	0.12	1.25	69	85	1.34	0.67	0.27

였으며 3요소시비량은 N : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : K<sub>2</sub>O = 11 : 7 : 8kg/10a이었고 시비비율은 요소, 과석, 염가로 분시비율은 질소가 50-20-20-10, 인산은 전량기비, 칼리는 70-0-30-0로 하였다. 대조구에는 시제품에 함유된 규산 성분에 상당한 양을 규산질비료(200kg/10a)로 사용하였다.

토양 및 식물체 분석은 농기연 표준분석법에 준하여 분석하였다(농업기술연구소, 1988).

### 結果 및 考察

시제품은 I과 II 2종을 제조하였으며 I은 K원료로 KOH를 전량사용하였고 II는 K원료중 약 10%을 KCl로 대체하였다. 시제품의 광물조성은 X-선회절분

석 결과(그림 2)와 같이 Fly ash의 주요구성 성분인 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 K<sub>2</sub>O의 영향을 받아 회절선이 뚜렷한 K<sub>2</sub>O·(Al·Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>군과 회절선이 약한 K<sub>2</sub>O·MgO·SiO<sub>2</sub> 2개 광물군으로 구분되었다.

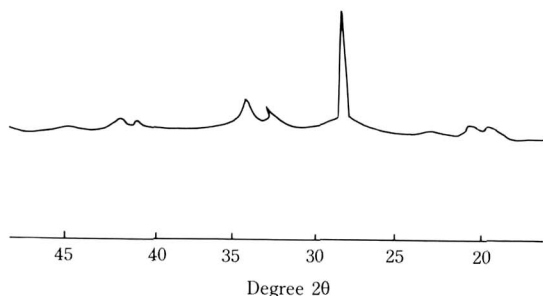


Fig. 2. X-ray diffractogram of trial product manufactured at 850°C and 30 min.

한편 시제품의 화학성분 함량은 표 4와 같다. 시제품 I과 II 모두 수용성 K함량은 6% 이상으로 목표치보다 다소 높은 수준이었고 구용성 및 가용성 K함량은 목표치에 근사하였다. 시제품 I에서 구용성 및 가용성 K함량이 약간 높았으며 특히 구용성 및 가용성 SiO<sub>2</sub> 함량은 3~5% 이상 높았다. 이같이 시제품 I에서 성분함량이 높은 것은 KOH의 영향으로 소성시 Fly ash중 SiO<sub>2</sub>의 가용화를 촉진시킨 것으로 광물의 재합성 결정 과정시 반응이 더욱 활발히 진행되었던 시제품 I에서 K<sub>2</sub>O(Al·Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> 광물이, 시제품 II에서는 반응이 보다 약해 K<sub>2</sub>O·MgO·SiO<sub>2</sub> 광물이 주광물로 형성되었으며 이는 용출량 및 비효시험에서도 확인되었다.

주원료이외에 소성시 보조제의 첨가 및 그 함량에 따라 시제품의 성분함량의 차이가 있었다.

Table 4. Chemical composition of trial products (%)

	Water soluble	2% citric acid soluble			1/2N-HCl soluble		
	K <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	MgO
Trial product I	6.30	23.27	16.37	1.68	23.54	21.96	1.64
Trial product II	6.71	21.90	13.19	1.71	23.00	16.56	1.74

무연탄가루의 경우 혼합비율이 4%의 낮은 수준에서는 수용성 K함량이 높아 지효성 K비료 특성상 부적합하였으며 수용성 K함량이 6% 선인 8~12% 수준이 적정선인 것으로 판단되었다(표 5).

Table 5. Dissolution of products as affected by amounts of anthracite coal (%)

Anthracite	Water soluble	2% citric acid soluble		1/2N-HCl soluble		Total	
		K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>
4	8.7	20.3	12.6	20.7	15.1	22.2	38.4
8	6.6	18.7	11.8	21.0	16.0	21.4	38.7
12	6.7	19.9	10.6	20.3	16.3	22.0	38.2
15	6.2	19.9	10.3	19.9	14.8	20.6	38.5

또한 구용성 K함량을 증가시킬 목적으로 첨가된 Mg(OH)<sub>2</sub>의 혼합비율에 따른 시제품의 성분함량은 표 6과 같다.

Table 6. Dissolution of products as affected by amounts of magnesium hydroxide (%)

Mg(OH) <sub>2</sub>	Water soluble	2% citric acid soluble		1/2N-HCl soluble		Total	
		K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>
2	7.53	21.8	12.3	22.1	15.7	22.5	36.8
3	6.73	19.9	10.6	20.3	16.1	22.0	38.2
4	7.08	18.1	10.3	20.6	14.5	24.5	37.9

Mg(OH)<sub>2</sub> 3% 혼합의 경우 수용성 K함량이 가장 적었고 1/2N-HCl 가용 규산 함량도 높아 지효성 K비료 제조시 적정수준은 3%인 것으로 판단되었다.

기타 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 첨가량별로 뚜렷한 경향이 없어 3% 내외에서 결정되었고 Borax는 첨가량이 증가되면 수용성 K함량이 현저히 감소되어 배합비율이 높은 것이 바람직하였으나 Fly ash자체 B함량이 높아 1% 내외에서 적정선을 정하였다.

Fly ash를 이용하여 제조된 K비료의 특성은 원료 외에 소성온도와 소성시간에 좌우된다. 소성온도가 700~800°C에서는 수용성 K함량이 많이 포함된 K<sub>2</sub>

O · MgO · SiO<sub>2</sub>가 생성되며 850°C 이상에서는 K<sub>2</sub>O · (Al · Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub> 광물의 함량이 높아 비효는 지효화되는 것으로 보고되었다(安藤淳平과 中島順司, 1985).

시제품 제조시 소성온도가 850°C에서는 수용성 K 함량이 감소되고 구용성 및 가용성 K함량은 증가되어 소성온도는 850°C가 적정선인 것으로 판단되었다(표 7).

**Table 7. Dissolution of products as affected by calcination temperature (%)**

Temp. (°C)	Water soluble	2% citric acid		2% citric acid ammonium		1/2N-HCl soluble		Total	
		soluble	soluble	soluble	soluble	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>
700	9.4	18.7	13.5	20.7	10.6	22.5	39.3		
750	8.0	18.0	12.3	20.7	11.7	22.8	38.1		
800	6.4	18.7	11.5	19.9	11.7	22.2	38.8		
850	6.1	18.1	8.0	19.9	12.0	23.4	38.6		

\* 30 min. calcination.

소성시간은 소성온도와 밀접한 관계에 있으며 동일온도(850°C)에서 소성시간이 길수록 수용성 K함량은 감소되어 바람직하나 Energy 소비에서는 불리하다. 소성시간이 짧아지면 미반응 물질이 많이 남게 되어 품질이 떨어지게 되므로 30분간이 알맞은 수준인 것으로 밝혀졌다(표 8).

**Table 8. Dissolution of products as affected by calcination time (%)**

Time (min.)	Water soluble	2% citric acid		2% citric acid ammonium		1/2N-HCl soluble		Total	
		soluble	soluble	soluble	soluble	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>
15	7.5	18.7	11.2	19.9	10.8	23.6	36.6		
30	6.1	18.1	8.0	19.9	12.0	23.4	38.6		
45	5.7	17.5	7.7	19.9	13.0	23.2	39.4		
60	5.6	18.1	9.8	20.7	13.2	23.1	40.6		

\* Calcination temp. : 850°C.

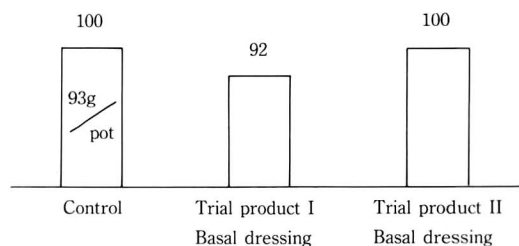
시제품의 토양중 K 용출율을 보면 KCl은 처리 3

일후에 48%가 용출된 반면 시제품 I은 3일후에는 거의 용출되지 않았고 시제품 II는 약 4%가 용출되어 두 시제품 모두에서 K성분의 지효화가 두드러지게 나타났다(표 9). 특히 K원으로 KOH를 전량 사용한 시제품 I은 II에 비하여 K성분이 지나치게 지효화되었고 KOH 가격이 비싼 점을 감안한다면 KCl을 적절히 혼합이용하므로서 제조비용도 절감시킬 수 있으며 지효성도 적절히 유지되어 작물에 알맞은 시제품 II가 보다 합리적인 지효성 K비료가 될 수 있을 것으로 사료된다.

**Table 9. Potassium dissolution rates of products in soil (%)**

Fert.	Days						
	3	6	13	20	30	40	70
KCl	48.06	72.26	79.39	81.13	81.98	82.78	83.30
Trial product I	0.05	1.02	1.50	2.02	2.87	4.20	5.93
Trial product II	3.87	8.56	10.67	12.09	13.04	14.10	15.77

시제품 I과 II의 K성분의 지효성을 검토해 보고저 수도에 대한 비효시험을 수행한 결과 정조수량은 KCl을 분시로한 대조구에 비해 시제품 I에서는 유의성있게 감소하였고 시제품 II에서는 대등하였다(그림 3). 시제품 I에서 감수원인은 유수형성기 이후 경수가 적었으며 수확기 주당수수가 KCl 분시구와 시제품 II구에 비해 3분 정도 적었는데 이는 초기 K의 용출이 낮은데 기인된 것 같다.



**Fig. 3. Yields of polished rice.**

이상의 결과로 Fly ash를 이용한 지효성 K비료의 개발은 수용성 및 난용성 K를 소성과정을 통해 지효

화가 가능하였으며 원료중 수용성 K함량은 25% 수준이었으나 소성으로 6% 수준으로 감소되었으며 Fly ash에서 4% 난용성 K성분이 가용화된 것으로 밝혀져 Fly ash를 이용한 지효성 K비료 개발은 전망이 있는 것으로 판단되었다. 시제품중 K의 용출이 아주 완만한 I은 재배기간이 긴 작물에, K의 용출이 느린 II는 일반작물에 전량기비사용이 가능할 것이다.

### 摘 要

지효성 K비료는 KOH, KCl 등 속효성 K원료와 Fly ash중 난용성 K를 이용하였고 소성시 보조제로서 무연탄가루,  $Mg(OH)_2$ ,  $K_2CO_3$ 와 Borax를 혼합하여 제조하였다.

목표 K함량에 맞게 원료와 보조제 혼합비율이 결정되었으며 무연탄가루와  $Mg(OH)_2$ 의 적정 배합비율은 각각 12%, 3%이었으며 소성온도는  $850^{\circ}C$ , 소성시간은 30분이 적정선으로 판명되었다. 시제품은 소성온도가 낮고 소성시간이 짧은 경우 시제품의 특성에 부적합하였다. 제조된 시제품의 K성분은 지효화되어 목표치에 부합되었다.

### 引 用 文 獻

1. Adriano, D. C., A. L. Page, A. A. Elseewi, A. C. Chang, and I. Straughan. 1980. Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems : A review. *J. Environ. Qual.* Vol. 9 : 333~344.
2. 安藤順平·中島順司. 1985. ケイ酸カリ肥料の鑛物造成と溶解性·日土肥誌 Vol. 56 : 105~109.
3. Capp, J. P. 1978. Power plant fly ash utilization for land reclamation in the Eastern United States. In *Reclamation of drastically disturbed land.* p. 339~353. Soil. Sci. Soc. Amer. Madison, Wisconsin, U. S. A.
4. 伊達 昇. 1991. 肥料便覽. 農山漁村 文化協會 p. 372.
5. ケイ酸カリ 肥料 研究會. 1978. ケイ酸カリの特長と肥料 p. 1~5.
6. 韓電 技術 研究院. 1990. 石炭灰의 農業的 活用基礎 研究. p. 190.
7. 國立 農業資料 檢査所. 1984. 肥料 標準分析法 p. 100.
8. Martens, D. C., M. G. Schnappinger, Jr., and L. W. Zelanzny. 1970. The plant availability of potassium in fly ash. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Vol. 34 : 453~456.
9. 農業技術研究所. 1988. 土壤化學 分析法 p. 420.
10. 成者錫, 慎齊晟. 1982. 珪酸칼리 窒素 複合肥料 開發試驗. 農技研試驗報告 p. 37~47.
11. 成者錫, 慎齊晟, 朴永大. 1986. 珪酸칼리 肥料開發에 관한 研究. 農技研試驗報告 p. 13~18.
12. 慎齊晟, 林東圭, 成者錫. 1990. Fly ash 肥料化 研究. II. 大豆에 대한 Fly ash의 加里效果. 韓土肥誌 Vol. 23 : 204~207.