

완효성을 위한 광물질 피복의 제조와 용출특성연구

김병곤 · 이계승* · 박종력 · 전호석 · 최종명¹ · 김이열²

한국지질자원연구원, ¹배재대학교 과학기술바이오대학, ²농업과학기술원

Fabrication of Mineral Coating for Slow-releasing Action and Characteristic

Byoung-Gon Kim, Gye-Seung Lee,* Chong-Lyuck Park,
Ho-Seok Jeon, Jong-Myung Choi¹, and Lee-Yul Kim²

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM), Daejeon 305-350, Korea

¹Division of Hoticulture and Landscape Architecture, PaiChai University, Daejeon 302-735, Korea

²National Institute of Agricultural Science and Technology, Suwon 441-707, Korea

Porous mineral coating have been fabricated and applied for basic research on their slow release action to a fertilizer. Feldspar was selected as raw mineral for the coating and two different particle sizes of powder were prepared. Slow-release action was estimated by using a potassium sulfate fertilizer. Spherical pellets were prepared with a pan-type pelletizer and then screened into sizes ranging 1.4 to 2.35mm. While the fertilizer pellets were rotated in the pelletizer again, the feldspar powder and 0.5% polyvinyl alcohol solution were simultaneously sprayed on the pellets. The fertilizer pellets coated with feldspar powder were fabricated. The pellets were heated to increase their strength and screened to sort by coating thickness. Potassium releasing tests were conducted for 40 days and the performance for slow-release action was estimated as functions of the heating temperature, coating thickness and raw mineral powder size. The Burst effect caused high initial releasing rate. Releasing kinetics was proportional to concentration of potassium in pellets. The pellet that was fabricated with 27.4 μ m-sized feldspar and heated at 1050°C showed a releasing rate of 43% on the 40th day.

Key words: Slow-release, Mineral coating, Pore, Releasing test, Fertilizer

서 언

토양은 기본적으로 광물로 이루어져 있기에, 기능성을 가진 물질을 토양에 첨가할 때에는 우선적으로 광물의 활용이 고려된다. 첨가해주는 광물자체가 기능성을 갖고 있는 경우를 제외하고, 광물이 기능성물질의 운반자나 배리어의 역할을 하는 경우를 보면 광물단립의 특성을 이용하는 경우와 광물로 제조한 구조체를 이용하는 방법의 두가지로 나누어 볼 수 있다.

전자는 광물단립의 특성을 활용하여 살균제의 운반체로 사용하거나(Kim et al., 1991) 농약이나 비료 등에 완효성을 부여하기 위한 담지체로 사용하는 경우가 그러하다.(Liu et al., 2006) 후자는 광물을 사용하여 제조한 구조체를 이용하는 경우로서, 농업에서는 구조체가 갖는 기공구조를 이용하기 보다는 단립구조가 토양의 삼상균형을 깨뜨리는 것을 염려하여 입단

화시켜 사용하는 것이 대부분이다.(Kim, 1998)

농약이나 비료에 완효성을 부여하는 것은 시용량의 감소와 노동력의 절감으로 이어지고 환경에도 도움이 되기 때문에 많은 연구자들이 노력하고 있는 분야이다. 그러나 상기의 목적으로 광물을 이용한 연구는 제오라이트 이외에는 매우 드문 실정이다. 또한, 제오라이트는 토양개량제와 완효성 비료의 담체로서 오래전부터 알려졌으나, 고단가와 낮은 담지 능력으로 인하여 대량 활용에 제한을 받고 있다.(Park, 1999)

이러한 실정으로 인해 완효성을 발현하기 위한 방법으로 광물을 사용하는 대신 중합체의 피복 등이 많이 사용되고 있으나, (Fertilizer International, 2005) 이러한 피복재는 용출 후에도 잔류할 수 있기 때문에 분해성의 피복재에 대한 연구 또한 진행되고 있다.(Kang, 2002) 그러나 광물은 토양을 구성하는 원구성물질이므로 토양과의 친화성이 좋으며 잔류하여도 문제가 거의 없기 때문에 이를 이용하여 완효성을 구현할 수 있다면 후처리 등의 염려가 없이 사용할 수

접수 : 2007. 9. 1 수리 : 2007. 10. 1

*연락처 : Phone: +82428683593,

E-mail: leegs@kis.kigam.re.kr

있을 것이다.

따라서 본 연구는 광물을 사용하여 농약이나 비료 등에 완효성을 줄 수 있는 구조체를 제조하기 위한 기초연구로서, 단일광물을 활용하여 구조체를 제조하고 이것의 기공구조에 의해 완효성을 구현하려 하였다. 기공을 갖는 광물기반의 구조체는 많은 방법으로 제조가 가능하지만, 완효성을 발현시킬 물질의 표면에 성형하기 위해서 광물의 분말을 이용하여 구조체를 만들고 이를 소결하여 제조하였다. 그리고 구조체는 단위 구조체 당 더 많은 물질에 완효성을 부여하기 위해 담체형이 아닌 피복형으로 제조하였다.

완효성의 평가를 위해서 카리비료를 선택하여 비료의 표면에 광물입자로 구조체를 제조하였다. 이때 구조체를 구성하는 광물분말의 입도, 구조체의 두께, 소결온도 등을 달리하여 제조하였다. 그리고 각 구조체의 조건에 따른 용출시험을 실시하여 용출특성을 조사하고 구조체의 제조조건과 완효성과의 관계를 고찰하였다.

재료 및 방법

구조체의 제조 용출시험을 위한 카리비료로서 K_2SO_4 시약을 사용하였으며, 볼밀(ball mill)로 분쇄한 후에 팬(pan)형태의 과립기를 사용하여 구형의 펠릿으로 제조한 후 이를 체가름하여 1.4~2.35mm 크기의 펠릿만을 사용하였다.

광물질 구조체의 재료로는 장석을 사용하였다. 장석은 CEC(Cation Exchange Capacity)가 작아서 칼륨이온의 흡방출에 미치는 영향이 적으므로 구조체 자체에 의한 영향을 판단하기 쉽다. 또한 구하기 쉽고 토양과의 친화성이 높다는 장점이 있다.

상기에서 제조한 펠릿을 과립기에 투입하고 0.5%의 polyvinyl alcohol용액을 분무기로 분무하며 장석분말을 투입하였다. 카리비료펠릿의 표면에 장석입자층이 형성되었으며, 이를 건조하고 소성한 후에 체가름하여 시료를 제조하였다.

소성온도는 예비실험을 통해 결정하였는데, 1000°C 미만에서의 소성은 강도가 부족하여 사용하기 곤란하였으며 1100°C 이상에서는 과소결로 인해 구조체의 기공이 너무 작은 문제점이 나타나서 1000°C와 1050°C에서 소성하였다. 상기에서 제조한 펠릿을 1000°C와 1050°C에서 각각 2시간 동안 소성하여 각 온도에 따

른 펠릿을 제조하고 체가름하여 분류하였다. Table 1에 본 연구에서 제조한 펠릿의 크기와 각 시료의 명칭을 나타내었다.

구조체의 분석과 용출시험 장석의 성분은 SHIMADZU사의 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometers; MXF-1700)을 사용하여 분석하였으며, 광물학적조성은 Rigaku사의 XRD(X-Ray Diffractometer; RU-200)을 사용하여 조사하였고, 입도는 SEISHIN사의 laser micron sizer(LMS-30)을 이용하여 측정하였다.

구조체의 단면을 관찰하기 위해 펠릿을 에폭시로 굳히고 한 면을 연마한 후에 SEM으로 촬영하였다. 연마는 120rpm으로 돌아가는 silicon carbide재질의 연마포로 일차연마를 한 뒤에 polishing cloth를 사용하여 이차연마를 하였다. 연마한 시편은 금으로 코팅한 뒤에 JEOL사의 SEM(Scanning Electron Microscope; JSM-6380/LA)을 이용하여 관찰하였다.

용출시험은 본 연구에서 제조한 펠릿으로 토양위에 시비(施肥)를 하였을 때를 상정하고, 이에 따른 용출 시험장치를 제조하여 실시하였다. Fig.1은 용출시험 장치의 개략도이다. 이 방법은 酒田直克, 八尾泰子 등이 낮은 용해도의 비료를 시험하였던 '토양층진칼럼용출

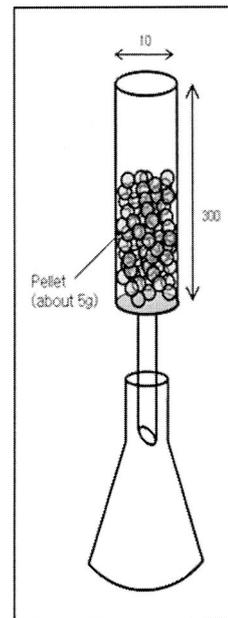


Fig. 1. Apparatus for release-test.

Table 1. Size of the fabricated pellets and abbreviations (K_2SO_4 : 1.4~2.35mm).

Size of pellets	Coated in Feldspar-1		Coated in Feldspar-2	
	2.35~3.36mm	3.36~4mm	2.35~3.36mm	3.36~4mm
Abbreviation of pellet roasted at 1000°C	1-a-1000	1-b-1000	2-a-1000	2-b-1000
Abbreviation of pellet roasted at 1050°C	1-a-1050	1-b-1050	2-a-1050	2-b-1050

시험' 방법을 참고하고, 토양위에 시비하여 상부에서 관개(灌溉)할 경우를 상정해서 설계한 것이다(Sakata et al, 1995; Yao and Hidaka, 2001). 직경 10mm의 아크릴관에 약 5g의 펠릿을 채우고 매일 50ml의 물을 한번에 부어 통과시켰다. 물이 통과하는 시간은 관의 하부에 설치한 여과지를 통과하는 시간에 따라 달라 지지만, 모두 2분 이내에 통과하였고, 이를 회수하여 분석하였다. 칼륨의 분석은 AAS(Atomic Absorption Spectrophotometer, Perkin Elmer)를 이용하였다.

결과 및 고찰

재료와 광물질 구조체의 특성 Table 2와 Fig.2에 본 연구에서 사용한 장석의 XRF분석과 XRD결과를 나타내었다. 이 장석은 충남 부여군 장암면에서 생산된 것인데, 김용석(1994)에 의하면 이 지역의 장석은 열수변질작용에 의하여 탈규산(disilication)화와 알바이트(albite)화가 일어나서 석영의 함유량이 줄어들고

장석의 함유량이 높아졌다고 하였다.(Kim, 1994) 실제로 분석결과를 보면 SiO₂와 Al₂O₃, 그리고 Na₂O와 K₂O가 주 구성물질이며, 이들의 존재상태는 주로 석영(Quartz)과 알바이트(Albite)로 나타났다. XRD peak의 겹침으로 인해 정량적인 분석이 어려우나 정장석(Orthoclase)도 혼재하고 있는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 연구에 사용한 장석의 입도분포를 나타낸 그림이다. 장석1은 약 1~55 μ m의 입도를 가지고 있고 장석2는 약 1~130 μ m의 입도를 가지고 있으며, median size는 각각 13.0, 27.4 μ m이었다.

Fig. 4는 연구에 사용한 황산칼륨펠릿과 이의 표면에 광물질 구조체를 제조하고 1000 $^{\circ}$ C에서 2시간동안 소성한 펠릿들의 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 각 펠릿은 구형이다. 2.35~3.36mm펠릿의 경우에 구조체의 두께는 최대 1.96mm이며, 3.36~4mm펠릿의 경우에는 최대 2.6mm에서 최소 1mm임을 알 수 있다.

Fig.5은 1-b-1000 시료를 예폭시로 굳히고 한쪽 면

Table 2. Composition of feldspar.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig/loss
Ratio	73.71	15.62	0.07	0.34	0.02	3.02	6.54	0.16

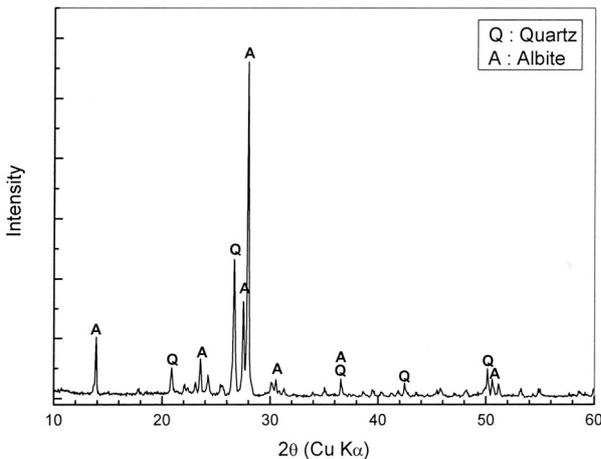


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of feldspar sample.

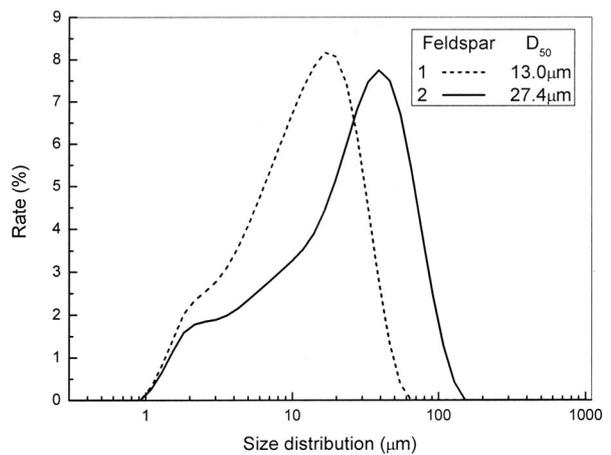


Fig. 3. Size distribution of feldspar.

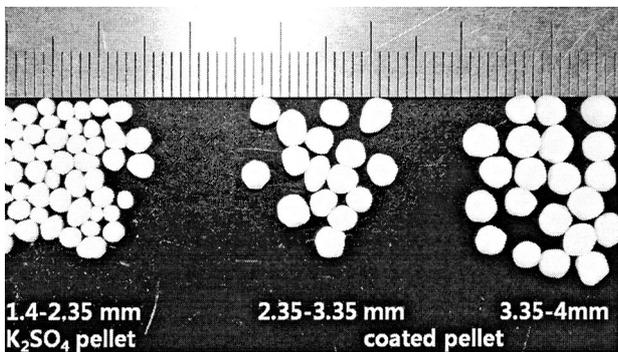


Fig. 4. Photographs of pellets (heated at 1000 $^{\circ}$ C for 2hrs).

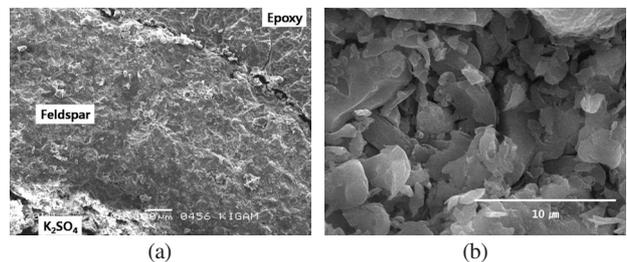


Fig. 5. SEM photographs of pellets ((a): partial cross section of the polished pellet, (b): partial section of feldspar compacts).

을 연마한 연마면의 SEM사진이다. (a)에서 보는 바와 같이 펠릿의 안쪽으로 황산칼륨이 보이며 그 외부에 장석의 층이 형성되어 있다. 그리고 (b)의 SEM사진은 장석의 구조체를 촬영한 것으로서, 구조체가 수 마이크로 크기의 기공을 가지고 있으며 이 기공들이 서로 연결되어 있는 열린기공(open pore)임을 알 수 있다. 이러한 기공들은 구조체의 표면까지 연결되어 내부의 물질이 표면까지 확산되는 통로가 될 수 있다.

용출시험과 평가 본 연구와 같은 광물질의 구조체를 통한 용출은 다음과 같은 세가지 단계를 거친다고 볼 수 있다. 즉 외부의 수분이 구조체를 통과하여 내부의 비료까지 도달하는 단계, 비료가 물에 용해되는 단계, 용해된 비료가 구조체의 표면까지 이동하는 단계로 나누어 볼 수 있다.

비료의 용해가 빠르고 용해도가 매우 높은 경우에는, 두번째 단계가 용출속도에 미치는 영향이 적다고 볼 수 있다. 그리고 광물질의 구조체는 친수성이므로 외부에 수분이 충분하면 기공은 순간적으로 물로 포화되고, 이후부터는 용해된 비료가 외부로 이동하는 단계가 용출속도를 조절한다. 이와 같은 용출은 내부와 외부의 농도차이에 의한 확산이 주된 원인이고, 이것을 조절할 수 있는 것은 기공의 크기와 기공체널의 길이, 즉 구조체의 두께이다.

Fig. 6과 7은 용출시험결과이다. 결과를 보면, 초기의 burst effect효과와 용출량은 소성온도가 낮고 구조체의 두께가 얇은 시료에서 크게 나타났으며, 이후에

용출량의 증가속도는 거의 같았다.

구조체의 두께는 내부의 카리비료로부터 외부까지의 기공을 통한 거리가 길어짐을 의미하므로 용출속도는 두께에 반비례한다. 그리고 소성온도는 피복제로 사용한 장석의 소결에 영향을 미치고, 소결정도에 따라서 구조체 내부의 치밀도, 즉 기공의 크기가 달라지게 된다. 따라서 소성온도가 높을수록 기공의 크기가 작아지고 이로 인해 용출속도가 늦어지는 것으로 생각된다.

장석1(Fig. 6)과 장석2(Fig. 2)에서의 결과를 비교해보면, 입도가 전반적으로 큰 장석2에서 더 낮은 용출율을 보인다. 이는 입도의 폭이 좁은 장석1 보다 입도의 폭이 넓은 장석2가 더 작은 공극의 구조체를 형성하기 때문으로 생각할 수 있다. 즉, 균일한 입도의 입자들이 만드는 공극보다, 넓은 입도를 갖는 입자들의 충전이 더 치밀하고 공극이 작아질 수 있기 때문으로 생각된다.

Table 3은 상기의 이론을 뒷받침하기 위해 구조체에 사용한 장석만으로 펠릿을 제조하고 이의 bulk density를 측정된 결과이다. 장석1과 2를 각각 과립기를 사용하여 펠릿으로 만들고 1000°C와 1050°C에서 각각 소성한 후에, 체가름으로 2.35~3.36mm크기의 펠릿만을 골라내었다. 이후에 각 시료의 펠릿 들을 20개씩으로 나누어 무게를 측정하고 이로부터 bulk density의 평균치를 계산하였다. 즉, Table 3은 카리비료를 사용하지 않고 상기실험에서 사용한 장석만을 사용하여 2.35~3.36mm크기의 구형 펠릿을 만들고 이

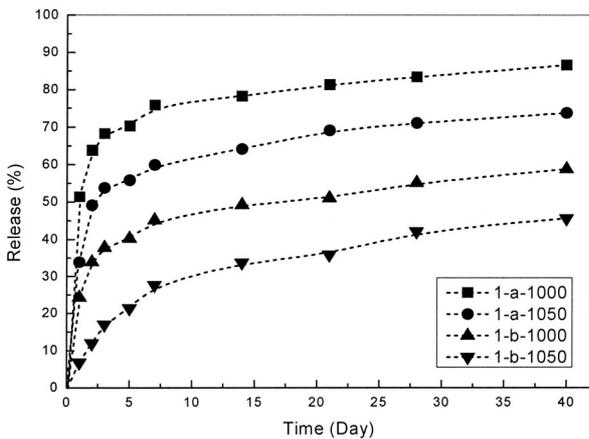


Fig. 6 Release from feldspar-1 pellets as functions of coating thickness and temperature of heat treatment.

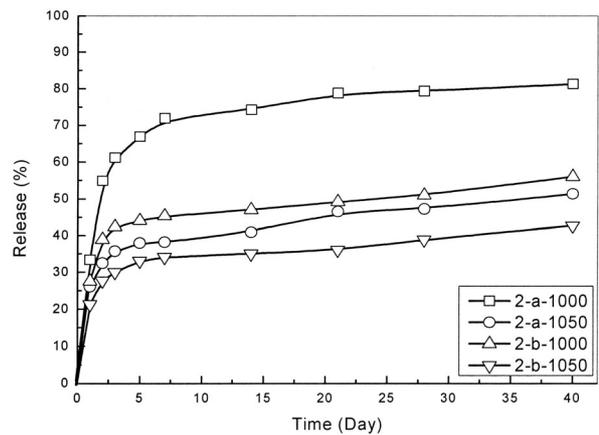


Fig. 7 Release from feldspar-2 pellets as functions of coating thickness and temperature of heat treatment.

Table 3. Bulk density of pellets (made by only feldspar without fertilizer, size: 2.35~3.36mm).

Heating temperature	Feldspar-1		Feldspar-2	
	1000°C	1050°C	1000°C	1050°C
Bulk density (kg m ⁻³)	1293	1493	1762	1839

의 크기를 3mm로 가정하여 각 펠릿의 평균 bulk density를 비교한 표이다.

보는 바와 같이 장식1보다 장식2에 의한 펠릿이, 그리고 높은 온도에서 소성한 펠릿이 더 높은 값을 보였다. 이것은 상기에서 서술한 바와 같이 입도분포의 폭이 넓은 편이 더 조밀하게 충전되어 기공이 작아지고 용출속도를 늦출 수 있다는 것을 뒷받침한다.

또한 1150°C에서 상기의 펠릿을 소성한 결과, 장식 입자들의 소결이 진행되어 bulk density는 각각 1914, 2,075kg m⁻³로 높아졌고 물에 대한 흡수율이 0에 가까워져서 완효성발현을 위해 사용할 수는 없었다. 따라서 구조체의 소성은 입자의 소결온도에 제한된다.

본 연구에서 사용한 펠릿과 같은 reservoir system에서의 확산은 일반적으로 fick's law를 따른다. (Friedman and Mualem, 1994) 이는 외부와 내부에서의 물질의 농도차에 의한 확산이 구조체와 표면에서의 확산(D)에 비례한다는 것을 나타낸다. 그러나 이 식은 외부로 지속적인 용출이 있을 경우에 한하며, 본 연구와 같이 매일 한번씩의 간헐적인 관개(灌溉)에서는 용출하지 않는 동안에 지속적으로 구조체내부에서의 농도가 증가하게 되므로, 용출의 패턴이 다르다. 즉, 관개시에 펠릿의 외부에 생성된 수막까지가 최대 확산지역인 경우에는 분배계수가 점점 증가하여 확산속도가 늦어지고 관개 후에 다시 빨라지는 패턴이 반복된다.

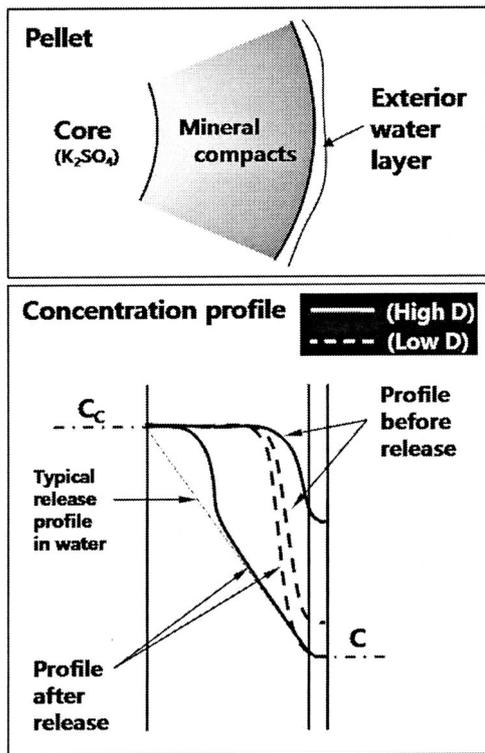


Fig. 8 Hypothetical profile of concentration in the mineral coating.

Fig.8은 본 연구에서 나타날 수 있는 물질의 방출을 구조체내부에서 물질의 이동속도에 따라 나누어 도식화한 그림이다. 확산속도가 빠른 경우(실선)에는 물질의 이동이 빠른 만큼 농도가 빠르게 증가하고 방출시의 농도감소 또한 크다. 따라서 초기 방출량이 매우 크며 burst effect가 일어날 확률 또한 높다. 반대로 확산속도가 느린 경우(점선)에는 외층내부에서의 물질이동이 느린 만큼, 농도변화가 작으며 방출속도도 느리다. 따라서 Fig.6과 7의 용출결과에서 보듯이 burst effect가 크게 나타나므로 피복내의 물질이동속도가 매우 크다고 생각할 수 있다.

용출속도는 약 7일부터 정상상태의 패턴을 나타내었다. Fig.9는 펠릿내부에 남아있는 칼륨의 양을 계산하고 first order kinetic을 적용한 결과이다. (Savant et al., 1993). 그림에서 보듯이, 7일 이후부터의 용출은 ln(1-Ms)과 시간의 그래프에서 직선으로 나타나고 이는 용출속도가 펠릿내부의 칼륨농도에 비례함을 나타낸다. (Ms = Mass of released potassium)

본 연구는 광물기반의 구조체를 사용하여 농업에 필요한 완효성을 구현하기 위한 기초연구로서 광물구조체를 통해 확산속도를 조절하여 완효성의 발현이 가능함을 보였다. 차후에 복합광물 등에 의한 구조체 제조 등의 연구와 토양의 물리, 화학성 등에 미치는 영향 등에 대한 추가 연구 등이 필요하며, 제조과정 중에 소성공정이 포함되어 있기 때문에 여러 물질에 대한 활용도가 낮으나 이는 비소성에 의한 구조체 제조 방법을 도입하여 해결이 가능하다고 판단된다.

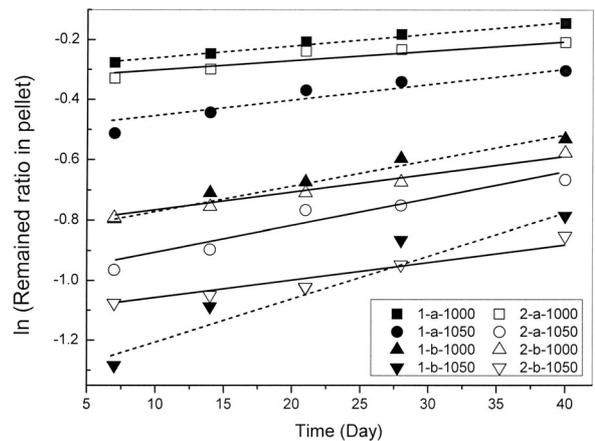


Fig. 9. Time versus natural logarithm of remained potassium in the pellets (Room temperature).

적 요

완효성을 부여하려는 물질의 외부에 광물입자를 이용하여 피복형 구조체를 제조하고 이의 방출조절능력을 카리비료에 대한 용출실험을 통해 평가하였다. 황

산칼륨을 구형의 펠릿으로 제조하고 이의 표면에 평균입도 13.0 μm 와 27.4 μm 인 두 가지 장식분말을 이용하여 구조체를 제조하였다. 구조체의 두께와 소성하는 온도를 달리하여 펠릿을 제조하고 용출실험을 통해 구조체의 완효성 발현능력을 평가하였다.

칼륨의 용출은 burst effect 효과가 커서 초기 용출율이 높았는데, 소성온도가 낮고 구조체가 얇은 시료에서 크게 나타났다. 1~55 μm 의 입도를 갖는 장식 보다 1~130 μm 의 입도를 갖는 장식에 의한 구조체가 더 높은 충전율에 의해 용출속도를 늦출 수 있었다.

용출속도는 약 7일부터 정상상태의 용출속도를 보이기 시작하였고 용출패턴은 펠릿에 남아있는 칼륨의 농도에 비례하는 first order kinetic의 패턴을 나타내었다. 평균입도 27.4 μm 인 장식으로 1~2.6mm 두께의 피복형 구조체를 만들어 1050 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성한 펠릿의 경우에는 40일의 용출율이 약 43%를 나타내었다.

사 사

본 연구는 농촌진흥청의 농업특정연구사업인 '인삼묘삼재배를 위한 Eco-soil 제조기술 개발'사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

Fertilizer International, 2005, No 407 July-August

Friedman, S. R., Mualem, Y., 1994, Diffusion of fertilizers from

controlled-release sources uniformly distributed in soil, Fertilizer Research 39: 19-30

Kang, B., Ha, B., Park, K., Park, M., Sohn, B. Jung, Y., Heo, J., Cho, J. 2002, Nitrogen release and polymer degradation properties of polymer-coated urea fertilizer in soil, J. Korean Soc. Soil Sci. Fert. 35(5), 264-271

Kim, B. J., Park, M., Hur, N. H., Choi, J., 1991, Absorption of methyl 2-benzimidazole carbamate on clay minerals, J. Korean Agric. Chem. Soc. 34(2), 125-129

Kim, Y. S. and Chi. J. M., 1994, Mineralization of Buyeo feldspar ore deposit, Korean J. Soc. Geosystem Eng., 31, 269-284.

Kim, Y. W., Lee, H. H., Yoon, C. H., Shin, B. S., Kim, K. S., 1998, Synthesis of artificial zeolite from fly ash for preparing nursery bed soils and the effects in the growth of chinese cabbage, J. Soil Sci. Plant Nutr., 31(2), 95-106.

Liu, F., Wen, L., Li, Z., Yu, W., Sun, H., Chen, J., 2006, Porous hollow silica nanoparticles as controlled delivery system for water-soluble pesticide, Materials Reserch Bulletin, 41, 2268-2275

Park, M., Hur, N. H., Choi, J., 1999, Development of zeolite material for agriculture, Proceeding of spring conference of The Korean Society for Applied Biological Chemistry, 58

Sakata, N., Yamamoto, K., Nakahara, H., and Marumoto, T. 1995, Moving nitrogen from coating fertilizer in soil, Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr., 66(3), 253-258

Savant, NK., James, AF., McClellan, GH., 1983, Urea release from silicate-and polymer-coated urea in water and a simulated wetland soil, Fertilizer Research 4. 191-199

Yao, Y., Hidaka, S., 2001, Solubility and crop response of fused potassium silicate fertilizer, Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr., 72, 6, 775-779