

최 종
연구보고서

Salt occlusion법을 이용한 고부가성
농업용 제올라이트 개발

Development of high-value zeolites for agricultural
applications through salt occlusion technique

연구기관
경북대학교

농림부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “Salt occlusion법을 이용한 고부가성 농업용 제올라이트 개발”
의 최종보고서로 제출합니다.

2002 년 11 월 10 일

주관연구기관명 : 경북대학교

총괄연구책임자 : 최 정

세부연구책임자 : 허 남 호

연 구 원 : 박 만

연 구 원 : 이 동 훈

연 구 원 : 최 충 렬

연 구 원 : 윤 명 숙

요 약 문

I. 제 목

Salt occlusion법을 이용한 고부가성 농업용 제올라이트 개발

(Development of high-value zeolites for agricultural applications through salt occlusion technique)

II. 연구개발의 목적 및 필요성

기존의 양이온 교환반응에 의한 제올라이트의 보비력도 활용하면서, 물론 현재까지 미개발된 방대한 제올라이트의 미세공극(부피의 약 50%)을 완효성 비료성분과 기능성성분의 새로운 용기(容器)로 기능화하여 차세대 청정 제올라이트 복합비료와 특정기능을 갖는 토양활성제를 개발함으로써 비효의 극대화, 환경오염 예방 및 개량, 화학비료의 대체품 개발등 현 농업의 당면과제를 해결함과 동시에 저부가성 점토광물의 고부가화, 자원활용의 극대화, 생산 에너지의 절약, 농업용 노임 절감, 오염지 토양개량 등의 범국가적인 현안들의 해결에 크게 기여함을 본 사업의 최종 목적으로 한다.

III. 연구개발 내용 및 범위

1. 복합염 occlusion 기작(機作) 규명 및 기법의 확장

제올라이트에 의한 염의 occlusion 현상은 1950년대에 발견되었으나, 후속 연구가 거의 없었다. 단일 중성염의 도입기작 및 도입된 중성염의 안정화 기작이 본 연구진에 의하여 규명되어가고 있다. 현재까지 복합염의 도입 기법, 제올라이트 동공내 복합염의 이화학적 성질과 안정성 등에 관한 현상들은 보고된 적이 없다. 더욱이, occlusion의 조건이 제한적이고 occlusion이 가능한 염류 역시 수종에 불과하다. 따라서, 제올라이트를 다기능 고부가성 소재로 개발하기 위하여 복합염 occlusion의 실현은 물론 occlusion될수 있는 화합물 종들의 다양화가 필수적이다. 따라서, 복합염의 용융 특성들이 여러 가지 온도와 시간별로 규명되어 제올라이트내로 도입될수 있는 조건들이 확정될 것이다. 또한, 제

올라이트 동공의 구조, window 크기, 구조의 하전성 등의 내적인 인자들이 occlusion에 미치는 영향과 처리온도, 시간, 제올라이트와 염의 비율 및 염간의 혼합비 등의 외적인 인자들이 occlusion에 미치는 영향들이 정량적으로 조사되어 복합염 occlusion의 기작 및 occlusion된 염들의 특성들이 확립될 것이다. 이들의 결과를 바탕으로 현재까지 알려지지 않은 다양한 기능성 화합물들의 occlusion을 여러 가지 제올라이트중에 실현시킬 것이며, 동시에 occlusion량의 극대화와 최적화가 확립될 것이다.

2. 염이 occlusion된 제올라이트와 토양의 상호작용

최근 제올라이트에 occlusion된 염은 제올라이트의 비료 보유력을 혁신적으로 증가시켜 완효성 비료로써 이용될 가능성이 있다는 연구결과가 발표되었으며, 현재 수용액에서의 유출기작 및 kinetics에 관한 연구등 기초적인 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 토양 내에서 occlusion된 염의 유출성, 유출된 염의 토양 중 행동, 염이 occlusion된 제올라이트가 토양의 이화학성에 미치는 영향, occlusion된 기능성 성분들의 효율 등에 대한 연구들은 아직 보고된 바가 없다. 이와 같은 연구들은 기능성이 occlusion된 제올라이트와 토양의 상호작용을 규명하는 데 필수적이며 토양오염의 예방 및 오염된 토양의 개량에 활용될 수 있을 뿐만 아니라 다기능성 제올라이트와 식물체와의 관계를 규명하는 기초자료로 활용될 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 연구들을 통하여 염이 occlusion된 제올라이트를 고부가성인 다기능성 첨단 농업소재로 개발하고자 한다.

3. 염이 occlusion된 제올라이트와 식물체의 상호작용

기능성, 안정성, 환경친화성, 유출성등이 확립된 다기능성 제올라이트제제의 기능성을 최적화, 합리적 적용 및 실용화를 위한 생육실험은 본 연구의 최종단계로서 필수적이다. 따라서, 본 연구에서는 생육기간이 짧고 제올라이트에 부가된 기능성에 민감한 소수의 작물들을 선택하여 occlusion된 염의 조성별, 적용량별, 적용시기별 생육발달연구가 행하여 질 것이다. 이들 연구들을 통하여 기능성이 occlusion된 제올라이트가 작물의 성장과 생산성에 미치는 영향을 정량적으로 규명하여, 최적의 기능성 부가량, 작물별 합리적 시용법 및 적용범위 등이 확립될 것이다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 복합염 occlusion 기법의 개발

1) 선별된 염과 제올라이트의 특성 분석

완효성 복합비료 성분으로 고려된 혼합염들은 3대 비료성분을 중심으로 한 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3$ 및 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ 등이다. 기타 기능성 성분으로 고려된 염들은 항균성(AgNO_3) 및 제초성과 산화성(KClO_3)을 갖고 있는 염들이다. 이들의 occlusion을 연구하기 위하여 clinoptilolite, mordenite, cancrinite, Na-P 등의 제올라이트들이 본 연구에서 주 원료 제올라이트로 선별되었다. 이들 외에도 혼합염 occlusion 기작 연구를 위하여 ZSM-5, silicalite, $\text{AlPO}_4\text{-18}$ 및 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 등의 제올라이트 종들이 선별 되었다.

2) 제올라이트의 합성

선별된 8종의 제올라이트 중, 천연산인 clinoptilolite와 mordenite는 양복산(경주시)원광을 활용하였으며 기타 6종의 제올라이트들은 microwave-hydrothermal synthesis 기법을 이용하여 합성하였다. 제올라이트 합성에 일반적으로 활용되는 열수 합성법 대신 microwave-hydrothermal synthesis 기법을 적용한 이유는 단 기간내에 본 연구에 요구되어지는 다양한 제올라이트를 신속히 합성하기 위함이다. 한편, ZSM-5, Na-P1 등의 합성 제올라이트는 골격의 Si/Al 비를 어느정도 자유롭게 조절 가능하기 때문에 본 연구에서도 Na-P의 제올라이트는 3 가지의 Si/Al 비로 합성되었다.

3) 혼합염의 용융특성

$\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 와 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 의 혼합염의 경우에는 250°C 부근까지 NH_4NO_3 의 열안정성이 있는 것으로 보아 250°C 이하의 열처리를 함으로써 효과적인 혼합염 occlusion를 유도할 수 있을 것으로 판단된다.

4) 혼합염의 occlusion

혼합염-제올라이트 혼합물을 단순히 열처리(각 온도에서 4시간)한 결과, CEC를 배제하고도 7% 정도의 비료함량(NH_4NO_3 와 KNO_3 형태)을 달성할 수 있었다. 더욱이, 비료 성분은 질소와 가리를 동시에 갖고 있으며, occlusion된 염들의 알려진 유출특성으로 보아 효과적인 완효성을 나타낼 것으로 판단된다.

5) 특수 기능성 염의 occlusion

항균성 성분인 AgNO_3 의 occlusion은 단일염 occlusion 기법을 적용함으로써 clinoptilolite에 occlusion시킬 수 있었다. TGA에 의한 KClO_3 의 occlusion량은 약 12%로 추정되었다.

2. 복합염이 occlusion된 제올라이트의 토양 중 행동

1) 활성염-제올라이트 복합체의 합성

완효성 복합비료로서 제안된 KNO_3 - NH_4NO_3 의 혼합염이 동시에 도입된 Na-P1와 clinoptilolite, NH_4NO_3 - KH_2PO_4 혼합염을 함유한 clinoptilolite와 mordenite 및 KClO_3 함유 mordenite와 cancrinite등이 조제되었다. 이들 중 불순물에 의한 영향을 배제하기 위하여 당해 연도에서는 mordenite가 순수 합성되어 졌다. 합성 mordenite와 활성염으로 처리된 mordenite들은 열분해성이 강하며 제올라이트 구조의 분해를 유발시킬 수 있는 KClO_3 이나 KH_2PO_4 등과 함께 열처리하여도 mordenite의 결정성은 영향을 받지 않고 있음을 나타내고 있다. 전체적인 X선의 회절 강도가 열처리 이후에 다소 향상된 것으로 나타났다.

요소는 질소질 비료로서 가장 경제적인 형태고 질소의 함량이 질산염 보다 현저히 높기 때문에 제올라이트에 의한 요소의 occlusion은 제올라이트내 질소질 함량을 극대화 할 수 있는 최상의 방안으로 판단된다. 그러나, 요소는 열분해가 요소의 용융점 이하

에서 진행되기 때문에 단일염 occlusion 기법으로는 제올라이트내에 도입될 수 없음이 확인되었다. 이러한 난점은 본 실험에서 고안된 복합염 occlusion 기법으로 해결될 수 있다. 즉 NH_4NO_3 -요소 혼합물을 특정 제올라이트에 처리함으로써 요소가 제올라이트내에 도입됨과 동시에 occlusion됨이 밝혀졌다.

2) 활성염이 도입된 제올라이트의 성분유출특성

여러 가지 제올라이트 제제들중 대표적인 제제들의 용출성을 증류수와 토양용액을 추출액으로 하여 정치법과 flow법으로 조사한 결과 $\text{NH}_4\text{NO}_3+\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Cl}$ 의 유출성을 조사한 결과 토양에 속효성 비료를 시용할 경우보다 다소 지연된 유출양상을 나타내는 것으로 판단된다.

수용액 상에서 $\text{KClO}_3\text{-Can/Sod}$ 복합체의 처리에 의한 2,4-D의 분해양상은 단순 Can/Sod 제올라이트 및 유리 KClO_3 을 처리한 결과 2,4-D가 KClO_3 에 의하여 분해되어 분해산물들이 검출되기 때문으로 판단된다

3. 염이 occlusion된 제올라이트와 식물체의 상호작용

1) 활성염-제올라이트 복합체의 합성

재배실험을 위하여 $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-Na-P1}$ complex가 대량으로 합성되었다. 합성에 사용된 제올라이트는 경제성과 광물의 활용성을 고려하여 석탄회 (fly ash)에서 합성된 Na-P1형 제올라이트성 물질을 활용하였다. $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NaP1}$ complex는 X선 회절분석에서 Na-P1 zeolite peak 이외에 KNO_3 와 NH_3NO_3 염의 peak가 나타난 것으로 보아 occlusion된 염과 과잉의 염이 공존하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 과잉의 염의 존재는 염의 일부를 속효성으로 활용하기 위하여 세척과정을 거치지 않았기 때문이다. 또한 이러한 결과로 볼 때, 다양한 염을 혼합하여 열처리하여도 Na-P1 zeolite 구조의 결정성에는 영향이 없는 것으로 나타났다.

Na-P1 제올라이트성 물질과 $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NaP1}$ complex를 x-선 형광분석기로 무기성분의 함량을 조사한 결과, Na-P1 제올라이트성 물질의 조성은 SiO_2 , Al_2O_3 및 Fe_2O_3 가 다량 함유되어 있으나 비료성분인 P_2O_5 , CaO 및 K_2O 가 소량 함유되어 있다. 그

러나 $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NaP1 complex}$ 는 SiO_2 , Al_2O_3 및 Na_2O 함량이 급격히 감소한 반면에 비료성분인 K_2O 는 KNO_3 의 혼합에 의해 함량이 1.8%에서 37.3%로 급격히 증가하였다.

2) Occlusion된 비료성분의 토양 중 효과 연구

Occlusion된 비료성분이 토양 중에서 미치는 효과를 알아보기 위해 배추와 방울 토마토의 pot재배에 $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NaP1 complex}$ 를 사용하여 표준3요소 시비구와 비교하였다. 그 결과 제올라이트에 염류를 occlusion시킨 다기능성 제올라이트 비료는 배추 및 방울토마토 재배실험 결과 3요소 표준시비구에 비교하여 문제점은 없는 것으로 나타났다. 또한, 완효성효과 및 토양염류집적을 줄이는데 효과적인 것으로 판명되었다.

본 연구결과로 두가지 이상의 비료 성분들이 동시에 제올라이트 내에 도입될 수 있는 복합염 salt occlusion 기법이 확립되었다. 또한, 개발될 기법은 KH_2PO_4 , KClO_3 등의 기능성 성분의 도입에도 활용될 것이다. 이러한 연구의 성과는 연구결과들의 학술지 발표와 관련 특허의 획득은 물론 소정의 시제품 개발로 가시화될 것이다.

학술지 발표논문과 특허를 바탕으로 개발 시제품의 홍보 및 관련 업체에 개발기술의 이전을 통한 실용화를 도모한다.

SUMMARY

Occluded salts in the form of salt complexes exhibit the interesting properties unattainable in bulk state. This study focuses on the development of multifunctional zeolite fertilizer through expansion of potential of salt occlusion by zeolite and elucidation of release properties of occluded salt. In this study, co-occlusion of mixed nitrate salts and occlusion of non-nitrate salts were attempted to further expand occlusion potential of zeolites. The thermal treatment of Na-P1 with NH_4NO_3 and KNO_3 mixture resulted in co-occlusion of both NH_4NO_3 and KNO_3 by Na-P1 below the melting temperature of KNO_3 . The non-nitrate salts such as KClO_3 and KH_2PO_4 were occluded by mordenite, although they do not establish stable molten state. Their occlusions were confirmed by ^{27}Al NMR spectra, N_2 adsorption/desorption isothermal and thermal analysis. The occluded salts amounts were relatively less compared to those of nitrate salts. Salts in solid state could be introduced into and occluded by zeolites through the interaction with molten salt present in salt present in salt mixture. Employment of salt mixture could lead to co-occlusion of the various salts that could be hardly applicable to salt occlusion.

Salt occlusion leads to remarkable increase in nutrient holding capacity of zeolites. Salt-occluded zeolites exhibit the slow-release properties of nutrients distinguished from those of usual zeolites. This study deals with the evaluation of the nutrient release property from NH_4NO_3 -occluded Na-P1. The patterns of nutrient release were examined in both static and continuous-flow conditions. NH_4NO_3 -occluded Na-P1 was leached by a simulated soil solution and deionized water for more than one month, respectively. The concentrations of the ions released into the solution were monitored with the reaction time. Releases of both NH_4^+ and NO_3^- from N-NaP were found to be slow and steady in both conditions. The soil solution resulted in quite different release patterns between NH_4^+ and NO_3^- , while nearly the

same patterns resulted from deionized water. This clearly indicates that ion release from salt-occluded zeolite involves two different reactions, cation exchange and dissolution. The release kinetics of occluded salt in static condition was described by the standard Elovich model, $C_t = a + b \ln(t + t_0)$ rather than the Elovich equation. Whereas, that in continuous-flow condition was best described by the powder function model. The initial release patterns in both conditions exhibited considerable deviation from simulated models, which resulted probably from the presence of hydrated occluded salt. Flow condition and the presence of electrolytes in leaching solution affected the release kinetics, although their effects were not significant. Release of occluded salt was delayed by the free salt coating zeolite crystals without any noticeable change in release kinetics of occluded salt. These results indicate that release property of occluded salt could be predictable and controllable. Therefore, salt-occluded zeolites could be developed to zeolite-based fertilizers.

In the pot experiments, the application of salt-occluded zeolites fertilizer resulted in increased yield of chinese cabbage, and improved in quality of mini-tomato compared in control. Multifunctionality of the developed zeolite fertilizer was confirmed by the balanced growth of chinese cabbage and small tomato which facilitated the nutrient supply from unwashed salt-occluded zeolite fertilizer.

Therefore, it is clear from this study that salt-occluded zeolites could be developed into a practically applicable multifunctional fertilizer.

CONTENTS

Cover paper	1
Summary	2
Contents(English)	10
Contents(Korean)	11
1. Outline of project	14
2. Status of technology in domestic and aboard	16
3. Content and result	25
4. Contribution to related industry	99
5. Application	102
6. Technical information from aboard during the research ·	104
7. Reference	107

목 차

제 출 문	1
요 약 문	2
I. 제 목	2
II. 연구개발의 목적 및 필요성	2
III. 연구개발 내용 및 범위	2
IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의	3
SUMMARY	8
CONTENTS	10
목 차	11
제 1장 연구개발과제의 개요	14
제 2장 국내외 기술개발 현황	16
1. 국내외 기술개발의 문제점	16
2. 세부 기술사항의 검토 분석	17
제 3장 연구개발수행 내용 및 결과	25
제 1절 연구수행방법	25
1. Salt occlusion의 원리	25
2. 제올라이트의 조제	26
3. 기능성 성분의 도입	26
4. 특성규명	27
5. 활성염-제올라이트 복합체의 합성	27
6. 활성염-제올라이트 복합체의 활성성분 유출 조사	27
7. 활성염-제올라이트 복합체가 토양의 이화학성에 미치는 영향	28
8. 도입된 활성염의 토양중 행동	28

9. 활성염-제올라이트 제제의 확립	29
10. 활성염 함유 제올라이트의 대량 조제	29
11. Occlusion된 비료성분의 토양 중 효과 연구	30
12. 활성염 함유 제올라이트가 작물 성장에 미치는 영향	30
13. 적용법 확립	31
제 2절 복합염 occlusion기법의 개발	32
1. 선별된 염과 제올라이트의 특성 분석	32
2. 제올라이트의 조제 및 안정성	34
3. 혼합염의 용융특성	38
4. 제올라이트-염 복합체	39
5. 혼합염의 occlusion	43
6. 혼합염 occlusion 기작	45
7. 혼합염 occlusion의 최적화	46
8. 특수 기능성 염의 occlusion	50
제 3절 복합염이 occlusion된 제올라이트의 토양중 행동	52
1. 활성염-제올라이트 복합체의 합성	52
2. 활성염-제올라이트 복합체의 활성성분 유출특성	56
3. KClO ₃ -Can/Sod복합체가 토양의 이화학성에 미치는 영향	62
4. 도입된 활성염의 토양중 행동	64
제 4절 염이 occlusion된 제올라이트와 식물체의 상호작용	69
1. 활성염-제올라이트 복합체의 합성	69
2. 포장실험 방법	72
3. 배추재배시험 결과	75
4. 방울토마토 재배시험 결과	85
제 4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	99

1. 목표달성도	99
2. 관련분야 기여도	99
제 5장 연구개발결과의 활용내용	102
1. 제올라이트의 고기능성 소재화	102
2. 차세대 고기능성 비료의 개발	102
3. 환경친화영농의 기반화(基盤化)	103
제 6장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	104
제 7장 참고문헌	107

제 1장 연구개발과제의 개요

자본과 기술 집약형 영농으로 인한 안정된 농산물의 공급은 우리나라의 선진화에 큰 역할을 담당해왔다. 그러나 다년간의 집약 영농은 과도한 화학비료의 연용, 각종 농업용 화합물(농약, 비닐, 생리활성 물질 등)의 과용, 노동 집약성 및 토양 착취성 경작 등을 초래하여 이에 따른 토양 및 수질오염, 토질 악화, 지력 감소 등의 농업적·환경적 문제점을 유발시키고 있다. 더우기 영농기피에 따른 노동력의 노후화와 부족, 오염된 농작물의 양산 등의 사회적 문제들도 점차 심화되고 있는 실정이다.

화학비료는 식량생산량을 높여 인류가 기아로부터 해방되는데 크게 공헌을 하였으며 지금도 우수한 비료개발과 시비 및 관리기술이 끊임없이 연구되고 있다. 그러나, 과거의 집약농법은 화학비료의 지속적 및 과다사용으로 토양내 집적, 용탈에 따른 지하수오염 및 유거되어 하천으로 유입된 결과 토양생산성의 저하 및 환경오염을 유발시키고 있다.

따라서 최근에는 환경친화성, 노동절약성, 무공해성 등을 만족할 수 있는 친환경 농업의 실현에 큰 관심과 노력이 집중되고 있다. 유기질 비료, 완효성 비료, 유기농법, 수경재배 등 다양한 기법과 기술들이 개발·도입되어 친환경농업의 실현에 일조하고 있으나, 효율성, 기능성 및 경제성을 동시에 만족시킬 수 있는 기술의 개발은 매우 시급한 형편이다. 즉 토양의 물리·화학적 개선은 개량할 수 있으나 비료함량이 낮은 유기질 비료, 완효성과 비료함량은 우수하지만 유출성 조절이 미약하고 환경 친화성이 미비된 합성 완효성 비료, 각종 자재와 기술에 의존된 수경재배 및 생산성이 낮은 유기농법 등의 현실은 고기능의 친환경적이고 경제성을 겸비한 첨단 농업소재의 개발을 절실히 요구하고 있다. 따라서 지력이 소모되고 토양의 이화학성이 악화된 토양을 개선하고 농업적 환경오염의 인자들을 제거할 수 있는 고기능성과 경제성을 겸비한 고부가성 첨단 농업소재의 개발은 친환경농업의 기반확립에 시급하고도 절실한 당면과제이다. 이중 화학비료의 속효성을 대체하고 시비생력화와 효율을 증진할 수 있는 새로운 청정 완효성비료의 개발은 시급한 현안 중의 하나로 대두되고 있다.

완효성 비료의 제조기법은 비료를 난용성 또는 난분해성 물질과 화학반응시켜 용해도가 낮은 물질로 만들어 비료의 용출을 느리게 하는 화학적인 방법과 속효성비료의 표면을 수지와 같은 난용성물질 또는 무기물을 피복하거나 난용성물질을 혼합하여 입상

화로 만들어 비료의 용출속도를 느리게 하는 물리적인 방법이 있다. 이들 비료는 비료성분의 지속성과 이용을 향상 등의 장점은 있으나 제조공정이 복잡하고, 고분자 화합물의 토양잔류에 따른 파생적인 문제들이 잘알려져 있다. 따라서 토양구성성분인 점토광물을 활용한 완효성비료의 개발은 지속적인 연구대상이 되어 왔다.

토양의 물리화학성을 개선시키고 각종 오염물질들의 제거에 탁월한 성능을 갖고 있는 제올라이트는 오래 전부터 기능성 농업소재로 주목 받아 왔다. 그러나 현재까지 제올라이트는 미세 다공성의 단순 이용과 양이온 교환용량에 의존하는 저부가성 토양개량제로서 극히 제한적으로 활용되고 있다. 따라서, 제올라이트를 고기능화하여 첨단농업소재화 시킬수 있는 기술의 개발은 시급히 요구되어지고 있다. 특히 토양의 물리화학성 개량, 인산가용성의 극대화, 농업노동력절감, 완효성비료화 및 자원활용의 극대화 등의 기능을 동시에 부가할 수 있는 고도의 첨단기술은 친환경농업의 실현에 핵심 역할을 할 뿐만 아니라 기능성 첨단농업소재부문의 선도적 역할을 담당하게 될 것이다.

또한, 화학비료의 과용 및 연용은 토양의 이화학성 악화, 환경오염, 노동비의 증가, 원료수입 및 비료유실에 따른 외화낭비등 장단기적 경제적 손실의 주 요인으로 매우 잘 인식되어져 있다. 따라서 제올라이트를 이용한 완효성 비료의 개발로 각종 화학(속효성 및 완효성)비료를 대체함과 동시에 토양개량 및 오염토양 개선의 효과를 동시에 성취하려는 노력은 끊임없이 진행되었다.

최근에는 제올라이트와 Phosphate Rock의 혼합물을 이용한 완효성비료의 개발을 성공하였다. 그러나, 여전히 제올라이트의 한정된 보비력과 고가의 원료때문에 상대적 저부가성의 한계는 향후 시급히 극복되어야할 과제로 남아있다. 따라서 이러한 한계를 극복하고 제올라이트의 기능성을 확장할수 있는 기술개발은 전술된 장단기적 경제적 손실을 방지하는데 필수적일 뿐만 아니라 첨단 농업소재로서의 제올라이트를 산업화시킬수 있는 기반확립에 필수적이다.

각종 문화의 발달과 국민의식의 향상으로 농작물의 청정성과 환경친화성 영농의 선진화에 대한 사회적 요구도는 급증되고 있다. 더욱이 IMF 상황에서 독자적인 기술개발을 통한 농업경쟁력 강화, 외화절감, 자원활용의 극대화등은 범국가적 추진전략으로 그 중요성과 시급성을 강조하지 않을 수 없다. 따라서 이러한 사회적 요구도와 범국가적 목표달성에 부합될수 있는 저부가성 제올라이트의 첨단 농업소재화 기술개발은 노동력 부족 등의 사회문제 및 환경문제 해소에 기여할 것으로 판단된다.

제 2장 국내외 기술개발 현황

1. 국내의 기술개발의 문제점

경작지의 제한, 노동인구의 감소 환경오염의 심화 및 농산물 수요량의 지속적인 증가 등에 관한 대책의 강구는 국내외적으로 농업분야 연구의 주된 현안이다. 특히 토질 악화의 예방과 개선, 화학제품의 사용억제, 노동력의 절감, 비효(肥效)의 증진 및 환경오염 방지 등을 위한 연구는 활발하게 진행되고 있다. 그결과, 단순 유기질비료(퇴비)로부터 피막된 요소(尿素)와 고분자 화합물에 이르기까지 다양한 형태의 완효성 비료들과 각종 토양개량제들이 개발되어 있다. 그러나 환경친화성, 토양개량성 및 완효성 등의 다양한 기능들을 동시에 만족하는 고부가성 농업소재의 개발은 아직 실현되지 못하고 있는 실정이다. 화합물로 구성된 완효성 비료의 경우, 완효성은 입증되어 상품화되어 있으나 비료성분 유출속도의 조절이 미비하고 부가적인 환경문제들을 유발시키고 있으며, 각종 토양개량제들은 단순히 토양의 이화학성 개선의 기능만을 갖고 있어서 지속적인 양분공급능력이나 토양인자들의 활성화 기능이 미비되어 있다. 따라서, 보비력, 환경친화력, 및 토양개량성이 높은 제올라이트를 완효성 비료로서 개발하려는 연구들은 특히 많은 주목을 받아 왔다.

제올라이트는 다공성 물질로서 탁월한 보수력 및 통기성을 갖고 있을 뿐만 아니라 큰 양이온 교환용량에 기인된 양이온성 비료성분의 보유력과 토양의 이화학성 개선능 및 환경 친화력이 높아서 완효성 비료로서 개발하기 위한 연구들이 국내외에서 꾸준히 진행되어 왔다. 그 결과 제올라이트의 비료 보유력과 특정 비료성분의 완효성이 다소 개선되었으나 양이온 교환반응의 한계와 고비용에 의한 낮은 경제성을 극복하지 못하여 완효성 비료로서의 제올라이트는 현재 극히 제한적으로 연구되어(1,2)지고 있는 실정이다.

근래에 들어 특이적으로 제올라이트-인산암(phosphate rock) 혼합물의 상호작용(용해-이온교환)에 의한 완효성 비료의 개발(3,4)이 주목을 받고 있으나, 여전히 제올라이트의 양이온 교환반응의 의존성을 탈피하지는 못하였다. 또다른 측면으로는 제올라이트의 가격을 낮추고 폐기물의 재활용을 위하여 제올라이트 미분(微分)과 석탄회등 각종 무기 폐기물들을 이용한 제올라이트성 물질의 합성에 관한 연구가 최근 일본과 우리나라를 중심으로 활발히 진행되고 있다(5-6).

이와같은 기존의 연구들은 제올라이트의 양이온 교환반응과 미세다공성의 수동

적활용에 제한된 것으로, 본 사업에서 제시된 기법과는 현상학적 및 개념학적으로 크게 상이하다. 더욱이, 새로운 기능성의 부가에 의한 고부가성에 관련된 기술은 극히 제한적이어서 본 연구와 직접적으로 관련된 연구는 찾아보기 힘든 실정이다.

따라서, 제올라이트의 농업적활용에 직접 간접적으로 관련된 국·내외 기술들을 보고된 연구 논문들을 중심으로 요약하면 다음 Table 1과 같다.

Table 1. 제올라이트를 이용한 관련기술의 현황

관련기술	국외현황	국내현황
제올라이트 성 물질 이용	Blanchard 등(1984): 토양개량제개발 Hemmi 등(1987): 제올라이트 합성 1990년대: 분뇨처리, 산성토 교정, 토양개량 등의 용도로 연구	1990년대부터 경북대, 건국대, 전남대 등 여러대학을 중심으로 토양개량제, 제올라이트성 물질, 기타농업적 활용을 위한 연구
제올라이트 특성 및 활용성 향상	Barrer 등(1960-70): 이온교환성 및 흡습성 Hagiwara 등(1970): 암모늄 제거 및 탈착 Walters 등(1990): 토양 효소에 관한 영향 Allen 등(1987-1996): 제올라이트를 이용한 인산암 가용화	최정 등(1980-1995): 이온교환, 오염 제거 하기성 등(1987): 양이온 교환 강신정 등: 양이온 교환용량 증대 주. 코스모 (1994): 흡탈착성
완효성 비료	Inman 등(1982): 퇴비의 비료성분유출 Mcvey 등(1989): 피복요소의 특성	오왕근 등(1975): 부숙 및 퇴비 개발 성기석 등(1981): 유황피복요소
Salt occlusion과 제올라이트	Barrer 등(1959): Salt occlusion 확인 Liquornik 등(1970): molten salt의 이온교환 박만 등(1996): Salt-occluded 제올라이트 특성 박만 등(1998): Occluded salt의 유출성	Occluded salt의 유출성 연구 Salt occlusion의 기작 연구

2. 세부 기술사항의 검토 분석

1) 이온교환성 비료로서 제올라이트

제올라이트는 실리카(SiO_2)구조의 Si위치에 크기가 비슷한 금속 원소들, 주로 Al 이 일부 동형치환된 미세다공의 결정성 점토광물로 공극 크기에 따라 크게 small, medium, large 및 ultralarge pore 등으로 분류되며, 공극형태에 따라 cage형과 channel

형 공극으로 대별될 수 있다 (그림 1)

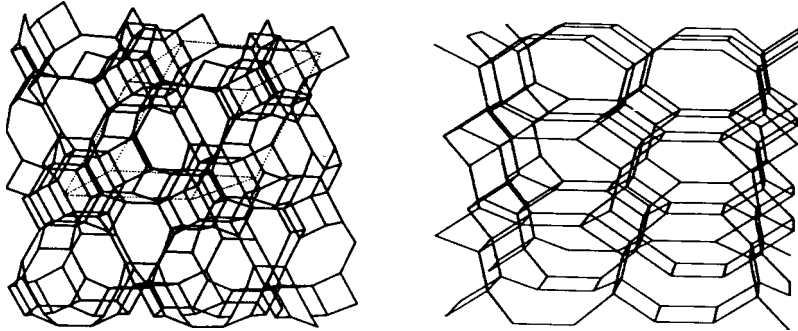


그림 1. 제올라이트의 3차원적인 구조 (ERI 와 PHI)

이들 중 ultralarge 및 large pore 제올라이트는 주로 공업적 가치가 커서 대량으로 합성되고 있으나, 천연 부존량이 많은 에리온이트(erionite), 필립사이트(phillipsite), 차바자이트(chabazite) 등의 small pore 제올라이트는 고성능 흡습제, 단순이온교환 수지, 각종 증량제 등 주로 저부가성(低付價性) 용도로 사용(1-2)되고 있다.

농업적으로는 미세다공성과 높은 양이온 교환반응을 이용하여 토양개량제나 이온교환성 비료로서 오래 전부터 잘 알려져 있다. 즉 부피의 대부분 (50% 이상)이 미세공간으로 구성되어 있어서 충전된 물이나 공기로 인한 보수력과 통기성이 탁월하고, 동형치환에 의하여 발생된 구조의 음하전은 치환성 양이온, 즉 비료성분(K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 등)을 다량 보유할 수 있게 할 뿐만 아니라 보유된 비료성분들을 이온성 용액에서 양이온 교환반응을 통해 서서히 유출시킬 수 있다. 그러나, 천연제올라이트는 양이온 교환용량이 100~200 meq/100g 정도로서 최대 보유할 비료성분함량이 NH_4^+ 로 환산하여 1.8~3.6%에 불과하다. 극단적으로 고가인 합성제올라이트를 사용할 경우(현재 경제성이 없음)에도 양이온 교환용량이 600meq/100g내외로서 최대 약 11%(NH_4^+ 경우) 정도에 불과하다. 따라서 과거 많은 연구들이 행하여졌으나 제올라이트를 이용한 완효성 비료의 개발은 낮은 비료함량으로 인하여 한계점에 봉착된 상태이다. 최근 제올라이트 성 물질의 합성으로 양이온 교환용량이 증대(약200~300meq/100g)되었으나 위에서 기

술된 바와 같이 비료로서 이용되기에는 여전히 미흡한 실정이다.

2) Salt occlusion을 이용한 기능화 원리

제올라이트는 양이온교환용량(cation exchange capacity, CEC)이 높고 규칙적인 미세공극(주 통로의 크기가 1.5 nm 이하)들이 3차원적으로 잘 발달(부피의 약 50%가 빈 공간)된 점토광물로 각종 산업에 널리 사용되고 있다. 통상적으로 제올라이트의 방대한 미세공극 내에는 물분자들로 가득차 있다. 이들 물분자들은 양이온과 미세공극의 특성으로 인하여 매우 안정된 상태로 존재하므로(Fig. 2A), 고성능 흡습제와 흡착제로 잘 알려져 있다. 이로 인하여 농업용 제올라이트에 담지될 수 있는 특정 비료성분은 치환성 양이온에 국한되었으며 비료함량 역시 양이온 교환용량이 한계치로 간주되어 왔다.

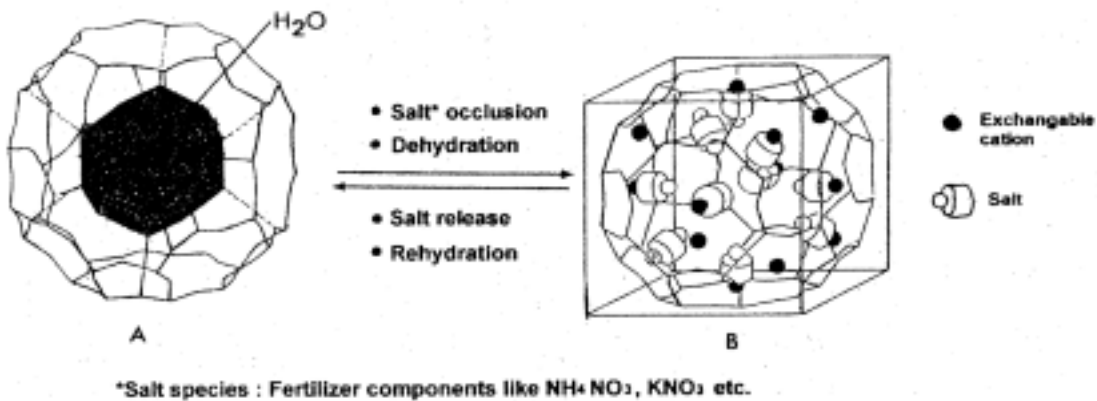


Fig. 2. 제올라이트 A의 α-cage 에서 salt occlusion

따라서 지금까지는 제올라이트의 또다른 특성인 방대한 미세공극의 공간을 단지 보습 및 통기성으로만 활용하여 왔다. 그러나, 제올라이트를 용융(熔融)된 중성염에 처리할 경우, 미세공극의 탈수와 동시에 중성염 분자들이 공극 내로 유입(流入)되어지는 “Salt-Occlusion” 현상(7-8)이 일어난다 (Fig. 2B).

Salt occlusion은 제올라이트의 공극내에서만 일어나기 때문에 양이온 교환 용량과 이온선택성에는 영향을 미치지 않는다. 대표적으로 표 2에 나타난 바와 같이 salt occlusion 기법을 적용하면 지금까지 알려진 이온교환 기법으로만 담지된 제올라이트의

비료성분 보유량을 2배 이상 증대시킬 수 있다 (8-10).

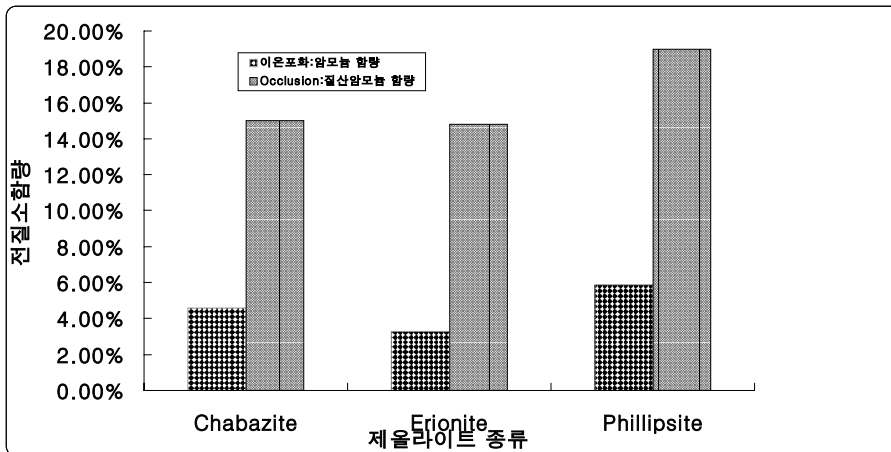


Fig. 3. 이온 포화된 제올라이트와 염이 occlusion 된 제올라이트의 전질소 함량차이

더욱이 비료성분 이외에 기능성을 갖는 작은 분자들도 안정된 상태로 충전될수 있다. 또한 미세공극들에 occlusion된 중성염들이 채워진 제올라이트는 수용액 속에서 양이온교환반응은 물론 occlusion된 중성염들을 오래 동안 지속적으로 유출(流出)시키는 특성을 보이는 것으로 최근 확인되었다.

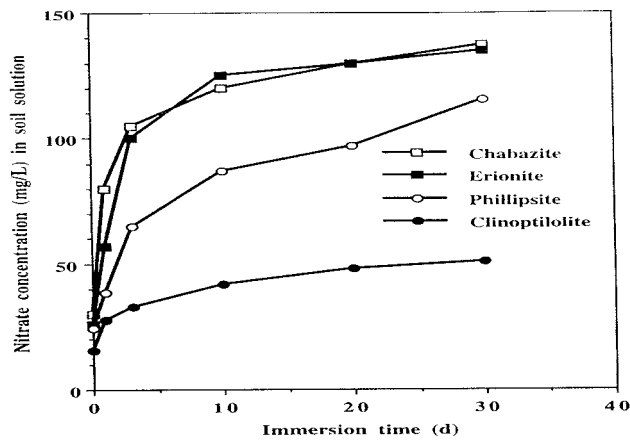


Fig. 4. NH_4NO_3 가 occlusion된 천연 제올라이트의 질산이온 유출성

Fig. 4는 occlusion된 염을 함유하는 제올라이트의 음이온 유출 양상을 보여주는 결과로서, 양이온 교환 반응만이 알려져 있는 제올라이트에서는 매우 특이한 현상이다. 제올라이트는 표면에 음하전을 갖고 있으므로 음이온을 보유할수 없으나 salt occlusion에 의하여 도입된 중성염들이 수화와 확산이라는 기작에 의하여 서서히 유출되면서 양이온과 함께 음이온이 발생(10)되는 것이다. 이러한 중성염에 의한 음이온과 양이온의 유출은 치환반응에 의한 양이온의 유출과 동시에 일어난다. 더욱이 이들의 유출속도는 공극의 구조, 염의 종류 및 염의 충전 상태 등의 여러 가지 인자에 영향을 받는다. 이들 인자들을 조절함으로써 본 기술에서 개발될 비료는 비료의 유출 속도가 임의로 조절될 수 있을 뿐만 아니라, occlusion된 염들이 유출된 후 미세공극들에는 다시 물분자들이 충전됨으로써 제올라이트는 고유의 보수력과 통기성을 회복할 수 있다.

따라서 제올라이트 미세공극 내에 식물체가 이용할 수 있는 각종 무기비료 성분들을 occlusion시켜 이들을 완효성 비료로서 이용할 경우, 기존 제올라이트의 보비력을 획기적으로 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라, 다양한 종류의 중성염을 선택적으로 충전시킴으로써 인산염의 용해성 증대, 토양이화학적 개량 및 오염물 제거등 고기능화된 첨단 농업소재로서 개발이 가능하다.

3) Salt occlusion을 이용한 복합 완효성 비료

Salt-occlusion은 aluminosilicate계 제올라이트에서 공극크기와 염분자의 크기가 유사할 경우(지금까지는 small pore 제올라이트)에만 일어나며, 주 기작은 흡착수와의 치환에 의한 것으로 보고되어 있다. 그러나 지금까지 연구된(미 발표자료를 포함) 바로는 제올라이트의 공극의 형태, occlusion 온도, 치환성 양이온의 종류, CEC 및 occlusion 시간 등의 인자들도 중요한 것으로 나타났다 (Table 2).

이들 인자들은 제올라이트의 탈수(脫水)정도, 제올라이트에 occlusion된 염분자들의 충전(充鎮)상태, 충전위치 및 치환성 양이온과의 교환반응과 상호작용 등을 변화시킬 수 있으므로 occlusion량과 유출 특성에 큰 영향을 주는 것으로 판단된다. 이러한 실험자료와 보고된 제올라이트의 구조 특성을 고려하면, 상대적으로 부가가치가 낮은 저렴한 천연 제올라이트들에 salt occlusion이 용이하다. 또한 aluminophosphate계 제올라이트에도 salt-occlusion이 가능할 뿐만아니라, Aluminophosphate계에 occlusion된 염들은 aluminosilicate계의 경우와는 다른 특성으로 보일 것으로 추정된다.

Table 2. 염의 occlusion과 제올라이트의 구조

Zeolites	Main window size	Pore type	KNO ₃ occlusion
HEU	0.33 X 0.46 nm, 0.76 X 0.3 nm	Channel	Yes
Linde 3A	0.3 nm	Cage	No (Yes above 400°C)
Linde 4A	0.4 nm	Cage	Yes
FAU	0.74 nm	Cage	No
MOR	0.65 X 7.0 nm 0.26 X 4.8	Channel	No

이론적인 비료성분함량은

$$\text{「양이온 교환용량} + \frac{\text{공극부피}}{\text{비료성분부피}} \times \text{비료성분무게} \text{」이다.}$$

합성 제올라이트(LTA type)의 경우 양이온 교환용량을 600meq/100g으로 하였을 때 본 기법을 적용시 비료 보유력은 약 47%(NH₄⁺ 와 NH₄NO₃를 기준)에 달한다. 전술된 양이온 교환기법과 비교시 약 4배 정도의 비료 보유력이 증대됨을 알수 있다. 실제 발표된 결과(Table 2 및 참고문헌 10,11)에서도 양이온 교환기법에 비하여 본 사업에 도입될 기술에 의한 제올라이트의 보비력이 2배 정도 증가됨이 입증되어 있다. 이와 같은 결과들은 제올라이트의 공극특성을 적절히 개발하여 기능화할 경우 전술된 이론적 계산치에 상당하는 비료 보유력의 성취는 물론 완효성 비료의 핵심기술인 완효성 조절도 가능할 것으로 판단된다.

따라서 이러한 여러 가지 인자들을 조절하여 CEC에는 영향을 주지 않고 비료성분으로 이용되는 각종 염화합물들의 복합 occlusion을 최대화함과 동시에 occlusion된 염들의 유출속도를 조절함으로써 고부가성의 무공해 완효성 제올라이트 비료를 개발할 수가 있다.

3) 핵심 특성비교분석

Salt occlusion에 의하여 염을 도입한 제올라이트와 일반적으로 알려진 제올라이

트의 핵심특성들을 비교하면 Table 3과 같다.

Table 3. 제올라이트의 특성비교

특성	Normal zeolite	Salt-occluded zeolite
기능성 보유능	CEC*	CEC + pore volume
성분보유형태	양이온	양이온 + 중성염
성분유출기작	이온교환	이온교환 + 염유출
성분유출성	조절 불가능	조절 가능
환경개선성	흡착	흡착 + 다기능
토양개량성	유지	유지 혹은 증가

*CEC : Cation exchange capacity

위의 비교 결과에서 나타난 바와 같이 최근 NASA에서 개발 완료된 제올라이트 비료 (web site: technology.jsc.nasa.gov/success/zeoponic.htm) 에서는 단일 기작(가수 혹은 이온교환)에 의하여 비료성분이 유출되기 때문에 유출특성이 단순하고 또한 유출성의 조절이 매우 어렵다. 또한, 요소의 피막에 의한 완효성 비료의 경우 실용화되어 있으나, 비료성분의 유출성조절이 힘들고 환경 친화성이 결여된 것으로 잘 알려져 있다. 그러나 개발될 다기능성 제올라이트의 occlusion된 기능성분은 3가지 기작(수화+확산+이온교환)에 의하여 유출되는 것으로 추정되기 때문에 완효성이 뛰어나며 유출성 조절이 용이하다 (Fig. 4 참조).

4) 다기능성 농업소재로서 제올라이트

제올라이트의 다양한 특질이 공업적으로는 널리 활용되어지고 있는 반면, 농업용 제올라이트는 지금까지 원료의 단가에 비하여 저부가성으로 인하여 단순 토양개량제나 이온교환성 비료로서만 알려져 왔다. 그러나 salt occlusion기법을 이용하면 특수 용도로서의 제초제, 향균제, 불용태 미량요소 활성제, 난분해성 유기물 활성제등 으로서의

기능을 갖는 다기능성 고효율성 농업소제로서 개발될 수 있다. 즉 용액상태에서는 불안정하여 토양에 직접 사용할 수 없는 다양한 기능성 성분들을 salt occlusion기법을 이용하여 제올라이트의 구조내에 안전하게 도입시킨 다음 토양에 적용시키므로써 지금까지 알려지지 않은 새로운 기능성 농업소제를 개발할 수가 있다. 특정 예를 들면, KClO_3 (제초기능 및 유기물 산화), AgNO_3 (항균성), 금속산화물(촉매기능) 등의 다양한 기능성 화합물의 occlusion을 통한 다기능화와 고기능화를 꾀할 수 있는 것이며 동시에 고부가화 되어 경제성이 매우 향상될 것이다.

제 3장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1절 연구수행방법

1. Salt occlusion의 원리

제올라이트는 음하전을 띄고있는 다공성 물질로서, 현재까지 주로 양이온교환용량만이 제올라이트의 비료성분보유력으로 간주되어 왔다. 따라서, 비료성분의 담체로서의 활용은 경제성이 낮기 때문에 극히 제한적이며 주로 토양개량제로만 활용되고 있는 실정이다. 본 연구는 이러한 제올라이트의 한계성을 극복할 수 있는 새로운 기법으로 규칙적인 미세 공극에서만 발생하는 salt occlusion현상을 활용하여 제올라이트의 비료보유력을 획기적으로 증대시킴과 동시에 기존의 토양개량성을 유지하는 고부가성 농업재료의 개발을 시도하였다.

단일염의 경우는 용융염을 제올라이트에 처리할 경우, 제올라이트의 동공내에 존재하는 다량의 물대신 염이 충전되어 안정화되는 현상으로 규정된다. 이때, 도입된 염의 안정성 즉, occlusion여부를 결정하는 주 인자는 기존에 알려진 제올라이트의 음하전이 아니라 제올라이트 동공의 window 크기임이 밝혀 졌다. 비료성분인 NH_4NO_3 와 KNO_3 의 occlusion의 경우, window 크기가 0.4 nm인 제올라이트들에 의하여 occlusion이 관찰되었다. 즉, 음하전을 갖는 제올라이트 A, chabazite, Na-P 등 뿐 만 아니라, 하전성이 전혀 없는 $\text{AlPO}_4\text{-18}$ 에서도 이들 염의 occlusion되는 것으로 나타났다. 이와 같이 제올라이트의 동공내에 안정화된 염들은 'confinement effect'에 의하여 일반적인 염들과 다른 물리화학적 및 광학적 특성을 나타낸다. 특히, 수용액에 대한 유출이 매우 지연되어 완효성을 나타내며, 더욱이, 완효성은 제올라이트 구조에 의존하는 특성을 갖고 있다.

따라서, 이러한 원리를 응용하여 2종 이상의 비료 성분 동시 도입 및 아직 알려지지 않은 기능성 염의 도입기법을 확립하여 고부가성인 완효성 복합 제올라이트 비료의 개발과 특수 기능성 제올라이트 제제를 개발하는 데 있으며, 연구의 핵심은 2종 이상의 염 성분을 제올라이트 동공 내에 동시에 안정화시킬 수 있는 복합염 occlusion 기법을 확립하고, 이를 활용하여 제올라이트에 도입될 수 있는 기능성 성분의 다양화 및 도입조건의 최적화에 있다.

2. 제올라이트의 조제

연구결과의 실용성을 극대화하기 위하여 저부가성인 천연 제올라이트 혹은 제올라이트성 물질을 본 연구에 주로 활용되었다. 그러나, 복합염 기작의 확립에 필수적인 제올라이트들은 구매하거나 자체 합성으로 조달되었다. 천연산의 경우, 전처리 없이 salt occlusion에 활용되었으나, 필요에 따라 1M의 chloride 염 용액으로 다양한 양이온 포화 제올라이트가 사용되기도 하였다. 자체합성의 경우 microwave 열수합성법을 활용하여 단 시간 내에 합성하여 본 연구에 활용되었다.

3. 기능성 성분의 도입

각종 비료 및 기능성 성분의 도입을 위한 salt occlusion은 처리온도와 처리시간을 달리하면서 수행되었다. 처리 기법을 도식화 하면 Fig. 5와 같다,

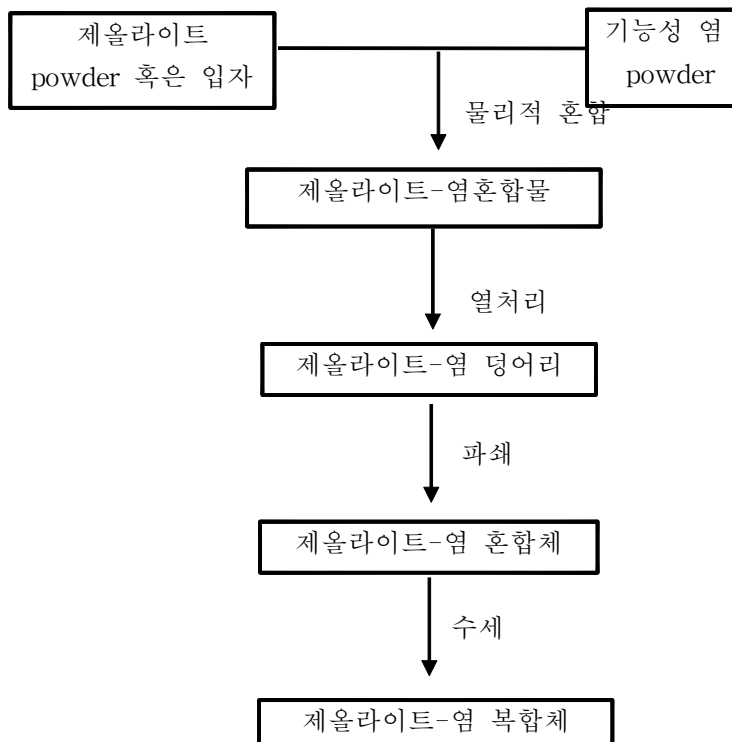


Fig. 5. Scheme for preparation of salt-occluded zeolites

4. 특성규명

염 혹은 제올라이트-염 복합체의 이화학적 및 광학적 특성은 X-선 회절장치(XRD), 주사전자현미경(SEM), 열분석기(DT/TGA), X-선 형광분광분석기(XRF), 적외선 분광분석기(IR), 원자분광분석기(AAS 혹은 ICP) 및 이온분석기(IC)등으로 조사되었다.

5. 활성염-제올라이트 복합체의 합성

단순 열처리 후, 수세 및 건조를 통하여 $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3\text{-Cl}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3\text{-NaP}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KH}_2\text{P}_4\text{-Cl}$, $\text{KClO}_3\text{-Can/sod}$ 등 다양한 활성염-제올라이트 제제들을 합성하였다. 본 연구에 사용된 제올라이트는 실용성 및 경제성을 고려하여 주로 천연산 혹은 석탄회(fly ash)에서 합성된 인공 제올라이트를 사용하였으며, occlusion된 특성을 규명하기 위하여 불순물이 배제된 순수합성 제올라이트도 합성하였다.

6. 활성염-제올라이트 복합체의 활성성분 유출 조사

활성성분의 유출양상은 증류수와 조제 토양용액을 추출액으로 사용하여 정치법과 flow 법으로 조사하였다. 추출액을 달리함으로서 토양내 이온의 농도가 유출성에 미치는 영향을 규명하려 하였으며, 정치법과 flow 법에 의한 유출양상을 조사함으로써 토양내 용액의 이동속도가 유출성에 미치는 영향을 연구하였다. 조제토양용액은 보고된 조제법에 따라 0.25mM-NaCl, 1mM-MgCl₂ 및 5mM-CaCl₂을 함유하는 수용액으로 하였다. 정치법은 활성염-제올라이트 복합체 g당 500 mL의 용액비로 현탁하여 상온에서 정치시킨 후, 용액으로 유출된 활성성분의 농도를 조사하였다. Flow 법은 Fig. 6과 같은 장치를 이용하여 일정한 유속(평균 용출속도: 2.5 ml/hour)로 흐르는 용액에 유출되는 활성성분의 농도를 측정하였다.

유출된 용액중의 주 활성 성분인 K^+ , PO_4^{3-} 및 NO_3^- 등의 이온 농도들을 경시적으로 분석하였다. K^+ 는 원자흡광분광분석기 (혹은 ICP)로, PO_4^{3-} 는 ammonium metavanadate 발색에 의한 비색법으로, NO_3^- 는 Ion chromatography를 활용한 음이온 분석기로 각각 정량하였다. 각 유출실험은 최소한 3 반복 이상 실시하였으며, 경시적 변화는 1개월 동안 계속하여 조사하였다.

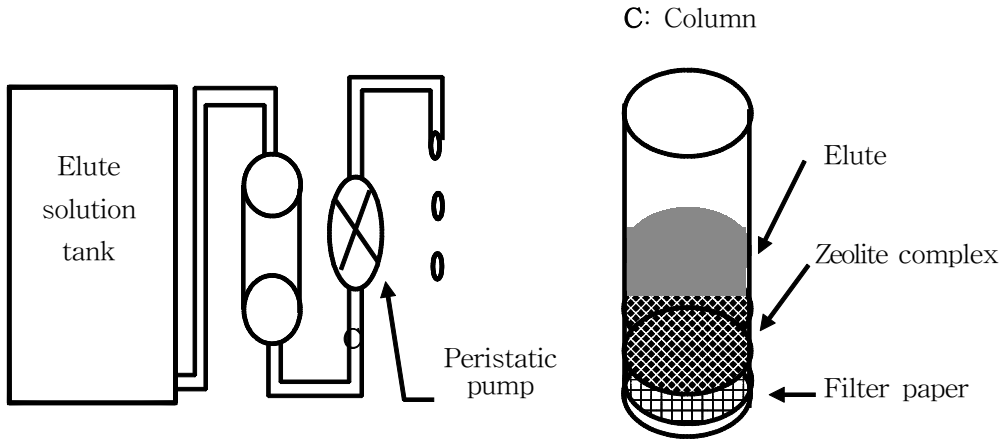


Fig. 6. Flow 법의 모식도

7. 활성염-제올라이트 복합체가 토양의 이화학성에 미치는 영향

전형적인 토양을 선별하여 토양에 활성염-제올라이트 복합체를 토양 중량의 5% 수준으로 처리한 후 Fig.6과 같이 flow 법을 활용하여 토양성분의 유출양상 및 토양의 pH 및 EC의 경시적인 변화를 조사하여, 활성염-제올라이트 복합체를 토양에 처리시 토양의 이화학성에 미치는 영향을 규명하였다. 본 연구를 위하여 선별된 토양의 관련 이화학적 특성을 Table 4와 같다.

Table 4. Physico-chemical properties of selected soils.

Soil	토성	pH (1:5)	Av P ₂ O ₅	EC (ms/cm)	기타
B	경식토	6.8	630 ppm (P)	0.17	일반경작토
A	사질식양토	6.5	97 ppm (P)	0.17	중금속 오염지

8. 도입된 활성염의 토양중 행동

비료성분의 토양 중 행동은 증류수와 조제토양용액에 의한 비료성분의 유출양상에서 일부분 규명되어 졌으며, 재배실험에서 식물체의 흡수양상이 밝혀질 것이다. 따라서

비료 이외의 토양활성성분, 즉 항균성 혹은 산화성의 규명에 주안을 두었다. 본 연구에서 합성된 $\text{AgNO}_3\text{-Cl}$ 복합체의 항균성은 Ag^+ 이온에 기인된 것으로 잘 알려져 있다. 기존의 연구결과와 본 연구에서 개발하고자 하는 것과의 차이는 Ag^+ 의 도입방법 및 도입량에 있는 것으로 이는 합성물의 분석에서 잘 반영되어 있다. 또한, Ag^+ 의 유출양상은 $\text{KNO}_3\text{-Cl}$ 복합체의 유출양상과 동일한 것으로 나타나서 항균성의 지속성을 쉽게 유추할 수 있다.

따라서 본 연구에서 최초로 제안된 새로운 토양활성제제인 $\text{KClO}_3\text{-Can/Sod}$ 복합체의 토양중 행동양상에 주안을 두었다.

$\text{KClO}_3\text{-Can/Sod}$ 복합체의 토양중 행동양상의 핵심은 토양 중 비료성분으로서 K^+ 의 행동과 청정 산화제로서 ClO_3^- 의 행동양상으로 대별하여 연구하였다. K^+ 의 행동은 전술된 유출특성 조사방법으로 연구하였으며, ClO_3^- 의 행동은 농약의 분해양상을 조사하였다. ClO_3^- 에 의한 농약의 분해양상은 용액중에 유리된 2,4-D의 분해에 미치는 $\text{KClO}_3\text{-Can/Sod}$ 복합체의 영향을 조사하여 수행되었다. 즉, 2,4-D 100ppm을 함유하는 수용액에 $\text{KClO}_3\text{-Can/Sod}$ 복합체, Can/Sod, KClO_3 등을 각각 1% 수준으로 처리하여 농약의 농도 변화 및 분해양상을 HPLC로 분석하여 수행하였다.

9. 활성염-제올라이트 제제의 확립

실용가능성 및 경제성이 있는 고부가성 농업용 제올라이트 제제를 확정하여 적용효과 확립을 위해 이론적으로 기대되는 적용효과, 적용의 광범위성, 제제생산의 경제성 및 잠재적 활용성에 근거하여 활성염-제올라이트 제제를 확립한다.

10. 활성염 함유 제올라이트의 대량 조제

실용화 가능성, 자원활용성 및 청정성 등을 고려하여 가장 적합한 활성염을 함유하는 염-제올라이트 complex을 검토한 결과, $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 의 혼합염이 도입된 Na-P1와 clinoptilolite, 및 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ 혼합염이 도입된 clinoptilolite와 mordenite등이 합리적인 것으로 판단되었다. 이들 중 석탄회를 원료로 하여 합성된 Na-P1을 활용하여 조제된 $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-Na-P1}$ complex를 고부가성 농업용 제올라이트 비료로 선정하였다. 석탄회는 심각한 토양 및 수질 오염의 원인물질로서 현재 국내에서 다량 발생되고 있어서, 효과적인 처리 방안이 시급한 실정이다. 석탄회의 처리방안으로서 인공제올라이트로 변환시킨 후 농업적으로 활용하는 방안이 지속적이고 적극적으로 모색되고 있다. 따라서,

본 연구에서는 이러한 측면을 고려하여 석탄회에서 합성된 인공 제올라이트의 전형적인 산물에 비료성분인 $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 를 occlusion시켜 속효성, 완효성 및 토양 개량성이 동시에 구비된 고부가성 농업용 제올라이트 비료로서 조제한 후 토양에 적용하여 작물의 성장에 미치는 효과를 연구하고자 한다.

본 사업에서 제안되어 연구 개발된 염-제올라이트 complex는 여러 가지 기능을 겸비하고 있다. 화학비료에 의한 환경오염을 억제 및 토양개량 기능성은 물론, 속효성 및 완효성을 겸비할 수 있을 것으로 판단된다. 즉, 조제과정에서 사용된 과잉의 염류는 용융상태에서 응고되어지기 때문에 제올라이트의 입단화를 가능하게 할뿐만 아니라 occlusion된 염들의 유출성 조절에도 일조하는 것으로 나타났다. 따라서, 염과 제올라이트의 혼합물을 열처리한 다음, 수세에 의한 제거 공정을 거치지 않은 상태로 직접 토양에 적용할 경우 염-제올라이트 complex는 제올라이트 입자표면에 피막된 염들의 속효성과 제올라이트 동공에 occlusion된 염들의 완효성을 동시에 구비할 수 있다. 따라서, 본 연구에는 작물의 비료성분 요구도에 부합되는 염과 제올라이트 비료를 혼합하여 열처리된 $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-Na-P1}$ complex를 수세하지 않은 상태로 고부가성 제올라이트 비료로서 활용하였다.

11. Occlusion된 비료성분의 토양 중 효과 연구

$\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NaP1}$ complex를 토양에 직접 시용함으로써 occlusion된 성분의 완효적 특성 및 zeolite 입자표면에 피막된 염의 속효적 특성을 규명함은 물론 토양내의 각종 활성성분의 행동에 미치는 영향과 토양 이화학성의 개량효과를 연구하고자 한다.

12. 활성염 함유 제올라이트가 작물 성장에 미치는 영향

작물의 최적 생육을 위한 양분의 요구성은 작물의 종류, 재배방법 및 재배환경 등에 따라 상이하다. 본 사업에서 개발된 고부가성 제올라이트 비료는 이러한 다양성을 만족할 수 있도록 작물의 양분 요구도에 따른 조제가 가능할 것으로 판단된다. 따라서, 현재 대표적인 경제작물 및 이와 유사한 양분 요구성을 갖는 작물을 선별하여 염-제올라이트 complex가 이들의 생육에 미치는 영향을 규명하고자 한다. 특히, 근래에 염류집적, 토양산성화, 토양 물리성 악화, 및 수질오염 등과 같은 여러 가지의 문제점을 유발함에도 불구하고 높은 경제성으로 주 관심의 대상이 되는 시설작물들의 친환경적 재배에 본 연

구에서 개발된 염-제올라이트 complex의 적용을 적극적으로 고려하였다. 제올라이트의 높은 양이온 교환용량과 완충성 및 토양물리성 개량효과는 시설재배의 단점을 일부 보완할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서, 본 연구의 대상 작물로서는 비료성분의 요구량이 상대적으로 높은 시설재배 작물로서 농민의 선호도가 높은 방울토마토를 주 작물로서 선택하였다. 또한, 이와 양분 요구성이 비슷하여 시설재배 업체류에 대한 적용성을 판단할 수 있는 배추도 선택되었다. 이들 작물에 대한 적용효과는 표준 시비량을 기준으로 기존의 화학비료와 본 연구에서 개발된 고부가성 비료를 적용하여 작물의 성장 속도, 생육 상태 및 수확량 등의 측면에서 비교 연구하였다.

13. 적용법 확립

염-제올라이트 complex는 사용목적에 따라 다양한 특성을 보유한 비료로서 조제될 수 있는 것으로 나타났다. 즉, 완효성이 증시된 형태, 속효성 및 완효성이 겸비된 형태, 특정 활성을 갖는 형태 등의 여러 가지 기능이 보유된 형태로 조제가 가능하다. 따라서 적용 목적에 가장 잘 부합되는 적용기법들이 확립되어야 비료로서의 효율을 극대화시킬 수 있다. 그러므로 토양 중 염-제올라이트 complex의 효과 연구와 작물 재배 비교 연구 결과를 근거로 특정 작물의 생육에 최적화된 고부가성 제올라이트 비료의 제조 및 적용방법에 주안을 두고 다양한 적용기법들을 연구한다.

제 2절 복합염 occlusion기법의 개발

1. 선별된 염과 제올라이트의 특성 분석

본 연구의 최종 목적 달성을 위하여 선별된 염들은 비료 기능성과 특수 기능성 염으로 대별될 수 있다. 제올라이트와 염의 구조적 특성, 염의 이화학적 성질 및 제올라이트의 안정성 등을 근거로 선별된 염의 특성이 Table 5와 6에 요약되어있다.

Table 5. Properties of salts

염의 종류	최대크기	모양	용융점	분해점	주 성분
NH ₄ NO ₃	약 0.4 nm	disc	170 °C	210 °C	N
KNO ₃	약 0.4 nm	disc	334 °C	400 °C	K, N
KH ₂ PO ₄	약 0.7 nm	tetrahedral	252 °C	*	K, P
KClO ₃	약 0.6 nm	pyramid	368 °C	400 °C	산화성/ 제초성
AgNO ₃	약 0.4 nm	disc	212 °C	444 °C	항균성

*Decomposition takes place above its melting point.

완효성 복합비료 성분으로 고려된 혼합염들은 3대 다량 비료 성분을 중심으로 한 NH₄NO₃-KNO₃ 및 NH₄NO₃-KH₂PO₄ 등이다. 특히, KH₂PO₄의 경우 제올라이트의 동공내에 salt occlusion의 여부와 관련없이 400 °C 이하로 열처리 시 열변성으로 인한 중합반응이 진행되어 저분자의 metaphosphate가 형성된다. Metaphosphate는 일반적으로 수용액에서 불용성이지만, 알칼리염 용액에서는 용해된다. 따라서, 이들은 염이 occlusion된 제올라이트와 수용액에서 공존시 제올라이트의 확산 이중층 내의 물은 알칼리염 용액이 되고 더욱이 200 °C 근처의 비교적 낮은 온도에서의 열처리로 인한 저분자 형태로 존재하기 때문에 완효성을 나타낼 가능성이 매우 높다. 이와 같은 조합은 완효성을 나타낼 수 있는 질소 인산 및 칼리를 동시에 보유하는 복합 완효성비료의 개발을 목적으로 선별되었다. 이들 혼합염들은 단일입자의 크기가 약 0.4-0.7 nm 범위에 있으며, 용융점이 170-335 °C로서 제올라이트에 의한 salt occlusion가능성이 매우 높다. 기타 기능성 성분

으로 고려된 염들은 향균성(AgNO₃) 및 제초성과 산화성(KClO₃)을 갖고 있는 염들로서, AgNO₃는 이미 제올라이트 4A에 occlusion되는 것으로 알려져 있어서 window 크기가 비슷한 제올라이트 Na-P에 occlusion될 수 있을 것으로 판단되었다. 한편, 아직까지 occlusion 여부가 확인되지 않은 KClO₃는 용융점이 368 °C이며 단일입자의 크기가 0.6nm로 확인되어 window 크기가 0.6nm 부근인 cancrinite나 mordenite 제올라이트에 occlusion될 가능성이 높다. 이들이 occlusion된 제올라이트들은 특수 기능성 차세대 농자재로서 잠재력이 아주 높다.

따라서, 선별된 염들의 occlusion을 연구하기 위하여 clinoptilolite, mordenite, cancrinite, Na-P 등의 제올라이트들이 본 연구에서 주 원료 제올라이트로 선별되었다.

Table 6. Properties of zeolites

Structural type	Selected zeolites	Availability	Framework	Cation Exchange Capacity [#]	Pore type	Window size(nm)
CAN	cancrinite/ sodalite	Syn [*]	AlSiO ₄	205	channel	0.59X0.59
MOR	mordenite	domestic	AlSiO ₄	57	channel	0.70X0.65
MFI	ZSM-5, silicalite	Syn	AlSiO ₄ , SiO ₂	variable	channel	0.53X0.56
AEI	AlPO ₄ -18	Syn	AlPO ₄	없음	cavity	0.43X0.43
AFI	AlPO ₄ -5	Syn	AlPiO ₄	없음	channel	0.73X0.73
GIS	Na-P1 4종	Syn [*]	AlSiO ₄	variable	channel	0.45X0.37
HEU	clinoptilolite 4종	domestic	AlSiO ₄	140	channel	0.34X0.46 0.30X0.76

* These zeolites could be economically synthesized in the form of zeolitic materials from mineral wastes. # Unit: cmol/Kg

이들 제올라이트는 공극의 window size가 0.34-0.73 nm 범위에 속하는 종들로서 선별된 염들의 단일입자의 크기 분포와 유사하며 Na-P1을 제외하면 대부분이 산(acid) 및 열에 대한 안정성이 높다. 특히, 주 원료로서 선별된 모든 제올라이트 종들이 천연산

이거나, 폐광물에서 합성이 용이하기 때문에 경제적 측면에서 원료재료로서 이상적이다. 즉, cancrinite는 최근 본 연구진이 개발한 ‘salt-thermal method’에 의하여 석탄회 등의 폐광물로부터 대량으로 합성될 수 있으며, 또한 Na-P도 폐광물에서 열수 합성법으로 쉽게 합성되는 것으로 잘 알려져 있다. 이들 외에도 혼합염 occlusion 기작 연구를 위하여 ZSM-5, silicalite, $AlPO_4-18$ 등의 제올라이트 종들이 선별되었다.

2. 제올라이트의 조제 및 안정성

선별된 제올라이트 중, 천연산인 clinoptilolite와 mordenite는 양북산 (경주시)원광을 활용하였으며 기타 제올라이트들은 microwave-hydrothermal synthesis 기법을 이용하여 합성하였다. 제올라이트 합성에 일반적으로 활용되는 열수 합성법 대신 microwave-hydrothermal synthesis 기법을 적용한 이유는 단 기간 내에 본 연구에 요구되어지는 다양한 제올라이트를 신속히 합성하기 위함이다.

즉, 대부분의 제올라이트 종들은 상업적으로 확보할 수 없으며, microwave-hydrothermal synthesis 기법을 적용하면 합성기간을 열수합성법 보다 10배 이상 단축시킬 수 있기 때문이다. 본 연구기간 중에 정제 혹은 합성된 대표적인 제올라이트의 화학적 조성과 XRD는 Table 7 및 Fig. 7에 주어졌다.

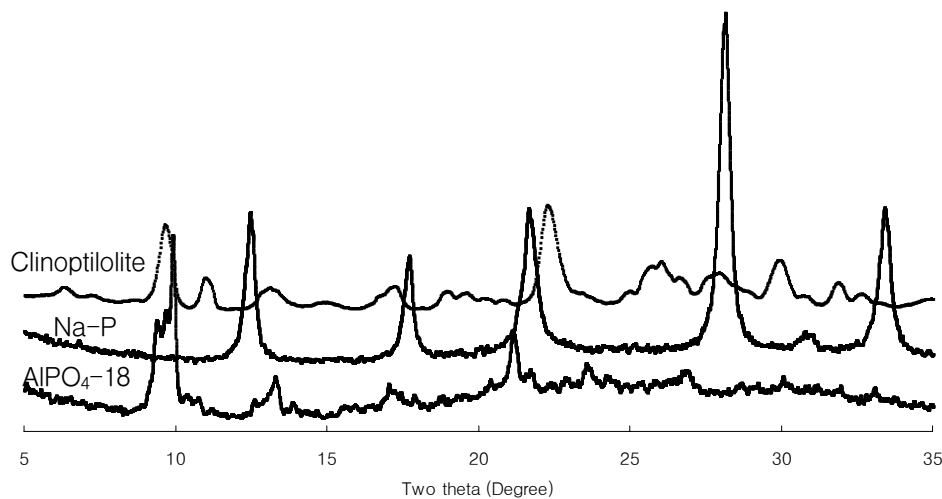


Fig. 7. XRD patterns of selected raw zeolites

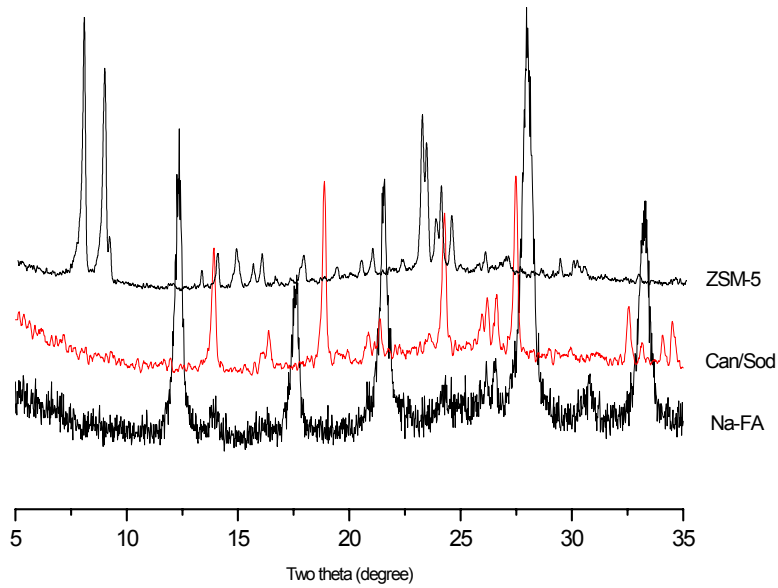
사용된 천연 제올라이트는 XRD에 의한 동정과 CEC 분석 결과, mordenite와 clinoptilolite는 소량의 석영을 불순물로 함유한 순도가 매우 높은 것으로 판단되었다. 이들 천연 제올라이트는 미처리된 분말 및 이온교환에 의한 양이온 포화형으로 조제하여 사용하였다.

Table 7. Chemical composition of zeolite used.

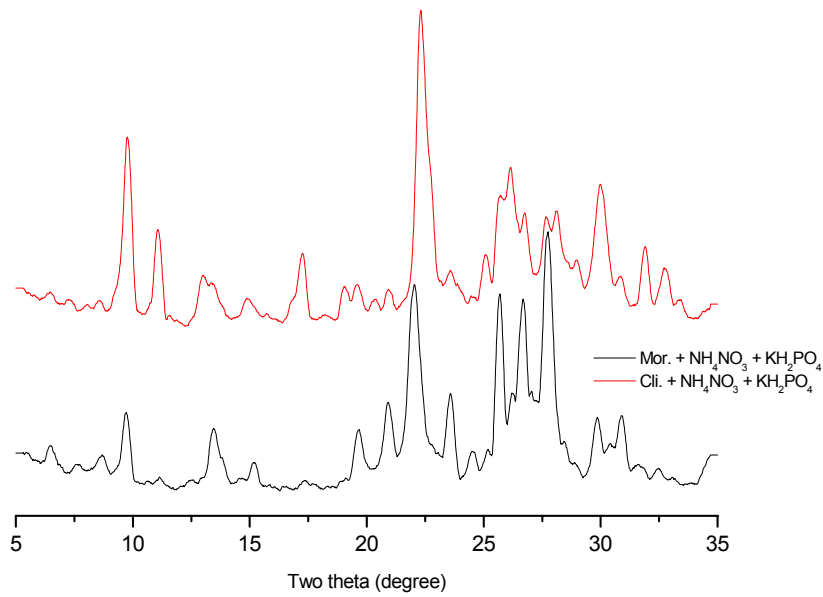
Zeolite	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Remark
Mordenite	71.4	15.5	2.6	3.4	2.7	2.7	0.2	Natural
Clinoptilolite	77.8	12.5	2.2	2.9	2.3	1.9	-	Natural
Can/Sod-FA	43.3	33.4	14.8	0.9	1.0	3.98	-	From fly ash
Na-P-FA	43.7	37.5	9.6	1.4	1.2	4.4	-	From fly ash
Na-P(1)	42.6	37.2	20.2	-	-	-	-	synthetic
Na-P(2)	47.2	35.7	17.1	-	-	-	-	synthetic
Na-P(3)	48.9	35.6	15.5	-	-	-	-	synthetic
AlPO ₄ -18	-	41.6	-	-	-	-	58.4	synthetic
ZSM-5	96.8	3.2	-	-	-	-	-	synthetic

한편, ZSM-5, Na-P1 등의 합성 제올라이트는 골격의 Si/Al 비를 어느 정도 자유롭게 조절 가능하기 때문에 본 연구에서도 Na-P의 제올라이트는 3 가지의 Si/Al 비로 합성되었다. Microwave-hydrothermal로 합성된 AlPO₄-18의 경우 소량의 무정형 aluminate로 추정되는 불순물이 검출되었으나, 이들은 공극성이 없기 때문에 occlusion에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

사용된 제올라이트의 안정성은 염과 열처리 후 XRD의 결정성 변화에 근거하여 판단되었다. Fig. 8은 salt occlusion을 위한 열처리 후, 제올라이트들의 XRD를 나타낸다.



(a) With $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3$



(b) With $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3$

Fig. 8. Selected XRD patterns of thermally treated zeolites

각 제올라이트의 특징적인 회절 peak들의 강도에 큰 변화가 없는 것으로 보아 salt occlusion을 위한 열처리된 제올라이트의 결정성에 영향을 미치지 않은 것으로 나타났다. 그러나, Na-P 제올라이트를 AgNO_3 와 열처리시 결정구조의 손상이 발견되었으며, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3$ 로 225 °C에서 열처리시 약간의 결정성 변화가 감지되었다. 한편, 예상된 바와 같이 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 로 처리된 제올라이트는 0.399, 0.347 및 0.339 nm의 d-spacing에서 강한 회절선을 나타내는 metaphosphate를 함유하는 것으로 나타났다. 따라서, Na-P을 제외한 모든 제올라이트의 결정성은 본 연구의 모든 조건하에서 큰 변화가 없는 것으로 판단되었다.

3. 혼합염의 용융특성

염이 제올라이트에 occlusion되기 위하여서는 이동성이 있어야 한다. 알려진 단일염 occlusion에 근거하면 염은 고상의 형태로 migration되거나 용융상태로 이동되어 제올라이트의 공극에 도입되어지는 것으로 밝혀져 있다. 용융점이 상이한 두 가지 이상의 염들이 혼재할 경우에는 각각의 용융점과 열분해 특성이 변화될 것으로 추측된다.

Fig. 9에 대표적인 혼합염 열분석 결과가 주어져 있다.

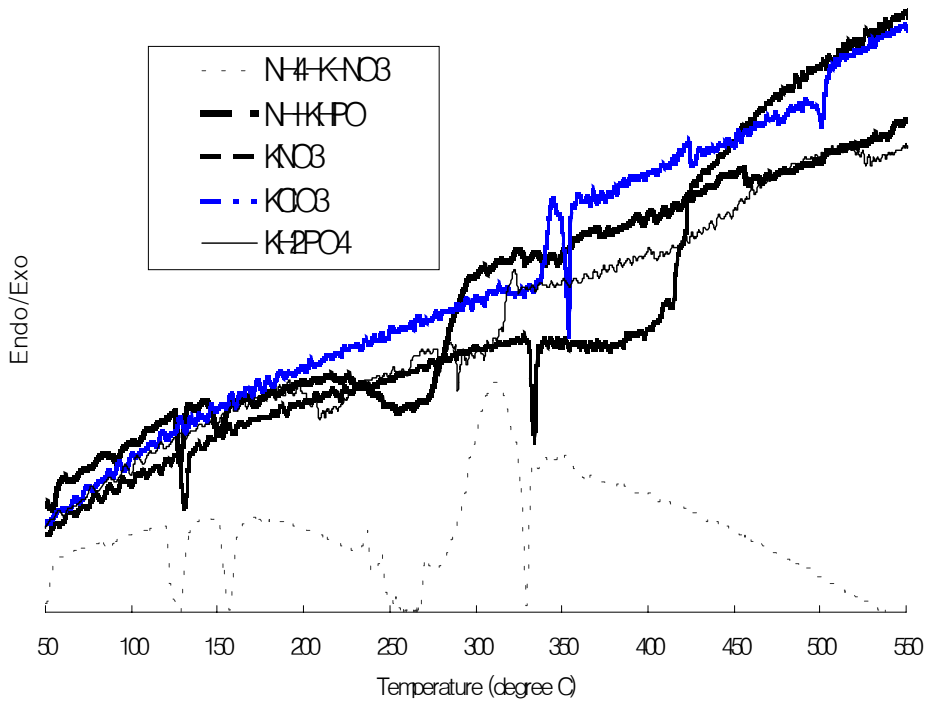


Fig. 9. DTA of various single and mixed salts.

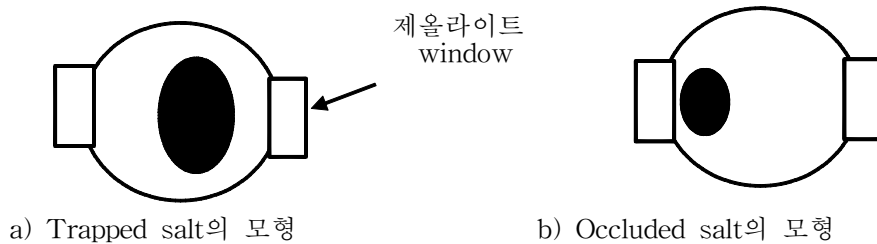
$\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 와 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 의 혼합염에서 열 안정성이 가장 약한 것이 NH_4NO_3 와 KH_2PO_4 로 알려져 있다. Table 5에 나타난 바와 같이, NH_4NO_3 는 170°C 에서

용융되며 210 °C 이상에서 분해된다. 그러나, Fig. 9는 혼합염, 즉 $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 의 경우 NH_4NO_3 와 KNO_3 의 용융점이 낮아진 반면, NH_4NO_3 의 분해점이 높아짐을 명확히 나타내고 있다. 또한, KH_2PO_4 는 단일염의 경우 탈수와 중합에 의한 열변성이 220°C와 300°C에서 각각 발생되었으나, $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 의 혼합염의 경우에는 260°C 부근에서 NH_4NO_3 의 용융 반응의 peak와 겹쳐서 1차 열변성이 발생되었으며 2차 열변성은 340°C 부근에서 발생하는 것으로 나타났다. 즉 NH_4NO_3 의 공존상태에서는 KH_2PO_4 의 열변성에 의한 중합 반응이 온도가 높아짐과 동시에 중합반응의 진행 정도가 미미할 것으로 판단된다. 따라서, $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 혼합염의 경우에는 25 0°C 부근까지 NH_4NO_3 의 열안정성이 있는 것으로 보아 250 °C 이하의 열처리를 함으로써 효과적인 혼합염 occlusion를 유도할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 의 경우에도 KH_2PO_4 가 200 °C 부근까지 안정되게 존재할 수 있으며 더욱이, NH_4NO_3 의 용융이 150°C 부근에서 시작되기 때문에 혼합염의 occlusion을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 제올라이트-염 복합체

제올라이트와 염의 물리적 혼합물을 열처리할 경우 염은 여러 가지 존재형태로 구별된다. 즉 물리적 혼합물의 경우에는 유리염 (free salt)의 형태로만 존재하지만, 열처리된 제올라이트-염 복합체는 free salt, trapped salt, dispersed salt 및 occluded salt 등으로 다양화된다.

이와 같은 다양화는 제올라이트 동공과 염의 크기 관계에 기인된 것으로 주로 제올라이트 window 크기와 단일염의 크기에 의하여 결정된다. Fig. 10은 제올라이트-염 복합체에 존재하는 각종 염들의 형태를 나타내고 있다.



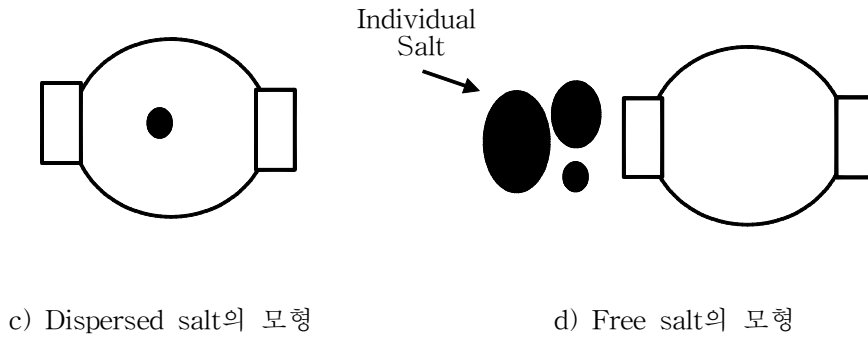


Fig. 10. Salt types in zeolite-salt complexes.

제올라이트 동공 외부에 존재하는 염들은 일반적인 염들로서 free salt로 지칭된다 (d). 이와는 달리, trapped salt는 열처리시 제올라이트 구조가 열팽창하여 window 크기보다 큰 염 입자가 도입된 것(a)을 의미하며, 도입된 염들은 수화에 의한 이온화 등으로 매우 서서히 유출되거나 혹은 고정될 수 있다. 이들은 제올라이트 골격과 상호작용을 하기 때문에 free salt와 구별이 가능하며, cancrinite의 cancrinite cage 혹은 faujasite나 sodalite의 sodalite cage에 도입된 KNO_3 나 NH_4NO_3 의 경우가 대표적이다. 본 연구에서는 salt-thermal method에 의하여 합성된 cancrinite/sodalite의 제올라이트성 물질에 trapped nitrate salt가 존재하는 것으로 나타났다. Trapped salt와 반대의 경우 즉, 염의 입자 크기가 제올라이트 window 크기보다 작을 경우(c)에는 단순히 제올라이트의 동공으로 유입되어 제올라이트 동공들 사이로 이동이 자유로운 경우에는 dispersed salt로 존재한다. Dispersed salt는 제올라이트 동공내부에 도입되었으나 제올라이트 골격과 상호작용이 미미하여 쉽게 수화되어 동공외부로 유출될 뿐만 아니라, free salt와 구분이 난해한 것으로 나타났다. 대표적인 예로서 KNO_3 - NH_4NO_3 혼합염으로 처리된 ZSM-5의 경우를 들 수 있다. 한편, 본 연구의 핵심인 occluded salt는 제올라이트 window 크기와 염 입자의 크기가 매우 근사한 경우에 발생하는 것으로 제올라이트 골격과 상호작용은 물론 물에 노출된 경우에는 부분적인 수화만이 가능하여 서서히 유출되는 특성을 갖고 있다. Free salt와는 구별이 가능하지만, trapped salt와의 구별이 매우 힘들다. 본 연구에서는



Na-P과 clinoptilolite에 의한 KNO_3 및 NH_4NO_3 의 동시 occlusion, 혹은 mordenite나 cancrinite에 의한 KClO_3 의 occlusion을 그 예로 들 수 있다.

제올라이트-염 복합체에 존재하는 이들 nitrate염의 형태는 수용성이 매우 높고 IR에 민감하기 때문에 제올라이트 동공내에 occlusion이 되면 유출성과 IR 흡광특성의 변화로 구별이 가능하다. 먼저, 제올라이트-염 복합체를 물에 노출시, free salt와 dispersed salt는 쉽게 용해될 수 있다. 그러나, 외부에 존재하는 free salt와는 달리 제올라이트 동공내에 존재하는 dispersed salt는 동공내에서 수화와 확산과정을 거쳐서 외부로 유출되기 때문에 free salt에 비하여 다소 유출이 지연된다. 반면, occluded salt는 동공내에 충전되어 있어서, 물과 접할 수 있는 최 외각의 염들부터 서서히 수화되어 순차적으로 유출되기 때문에 일정한 량이 지속적으로 유출되는 특성을 보였으며, trapped salt는 수화와 window 통과와 난점으로 인하여 극소량이 불규칙적으로 유출되는 특성을 보였다.

또한, nitrate 기의 IR 흡광특성도 존재형태에 따라서 변화된다. Nitrate 염과 열처리된 대표적인 제올라이트들의 IR spectra들이 Fig. 11에 주어졌다.

Sodalite cage와 supercage로 구성된 13X (FAU 구조)는 nitrate 염들과 열처리시 sodalite cage에 trapped salt와 supercage에 dispersed salt를 동시에 갖을 수 있다. 즉, 2회의 세척으로 대부분의 free salt를 제거한 IR spectrum에서는 1385/cm와 1400/cm의 파수에서 각각 흡광을 나타내었다. 전자의 흡광은 free nitrate 기와 같은 파수를 갖고 있으나 동공내의 확산으로 인한 유출의 지연으로 보아 window 크기가 nitrate의 크기보다 큰 supercage내에 존재하는 것으로 dispersed salt로 분류될 수 있다.

Dispersed salt는 쉽게 유출되기 때문에 4회의 수세 이후에 1385/cm의 흡광이 사라지는 것을 알 수 있다. 그러나, 1400/cm의 흡광은 10회 이상의 수세 이후에도 뚜렷히 관찰되는 것으로 나타났으며, 용출되는 nitrate 이온을 분석한 결과 지속적인 수세에 간헐적으로 용출됨이 확인되어 trapped salt임을 알 수 있었다. Dispersed salt의 불안정성은 열처리 후 6회 수세된 ZSM-5의 IR에서 증명되었다. 3회 세척된 ZSM-5의 IR에서는 1400/cm에서 흡광이 관찰되어 dispersed salt가 존재하는 것으로 확인되었으나, 6회 세척 이후에는 nitrate 기의 흡광은 감지되지 않았다. 이는 ZSM-5는 nitrate 염보다 크기가 큰 window만으로 구성되어 있어서 occlusion에 의한 안정화가 발생되지 않았기 때문이다. 13X에 비하여 dispersed salt의 유출이 다소 지연된 것은 window의 크기와 동공구조의 차이에 인한 것으로 추정된다. 이와같이 같은 존재형태로 분류되어도 유출성은 제올라이트의 구조에 영향을 받음을 암시하고 있다.

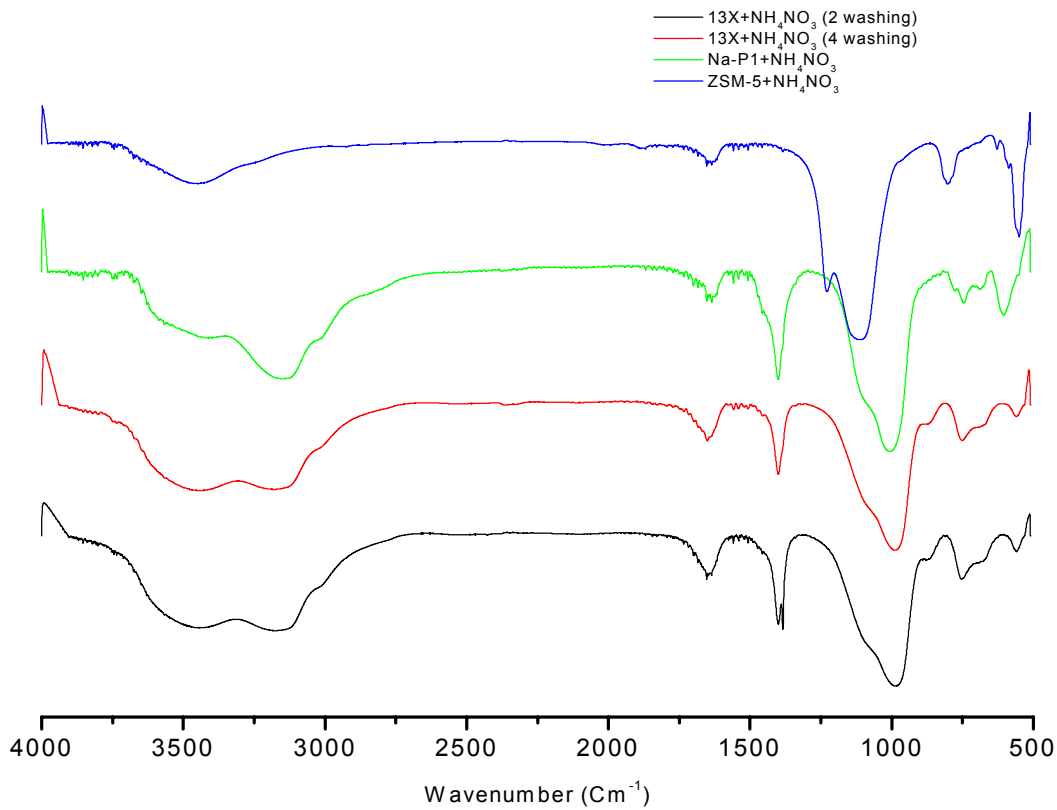


Fig. 11. IR spectra of thermally treated zeolites with salts.

한편, Na-P 제올라이트는 6회 세척 이후에도 일정한 량의 nitrate 염을 지속적으로 유출하였으며 1400/cm의 IR 흡광이 매우 강하게 관찰되는 것으로 보아 occluded salt가 다량 존재하는 것으로 확인되었다. 단일염이 Occlusion된 제올라이트들이 나타내는 IR 흡광특성은 제올라이트의 종에 따라 다소간의 차이가 있는 것으로 최근 확인되었다. 이는 복합염에서도 관찰되었으며, occluded salt의 유출성과 관계가 있을 것으로 추정된다. 이와같이 occluded salt만이 존재하는 제올라이트를 공기 중에 오래 노출시키거나, 수용액에 노출시킨 후 IR spectra를 다시 확인하면, 1385/cm의 흡광이 다시 출현되었다. 이는 occluded salt가 수화되어 다시 유출됨을 의미한다.

5. 혼합염의 occlusion

제올라이트에 의한 salt occlusion은 제올라이트 window의 크기와 염의 단일입자 크기가 유사할 경우에 발생된다. 본 연구에서는 염의 입자크기는 비슷하지만 용융점이 상이한 두 가지염 혹은 염의 입자크기가 상이한 두 가지 염을 동시에 제올라이트 동공 내에 도입시켜 안정화(occlusion)을 시도하였다. 현재까지 Na-P와 clinoptilolite 제올라이트들에 의한 KNO_3 - NH_4NO_3 의 occlusion과 clinoptilolite와 mordenite 제올라이트들에 의한 KH_2PO_4 및 NH_4NO_3 - KH_2PO_4 의 occlusion 연구가 완료되었다. 먼저, 혼합염의 존재상태는 IR과 열분석 결과에 의하여 확인되었다. 대표적인 IR 및 TGA 분석결과는 Fig. 12와 13에 주어졌다.

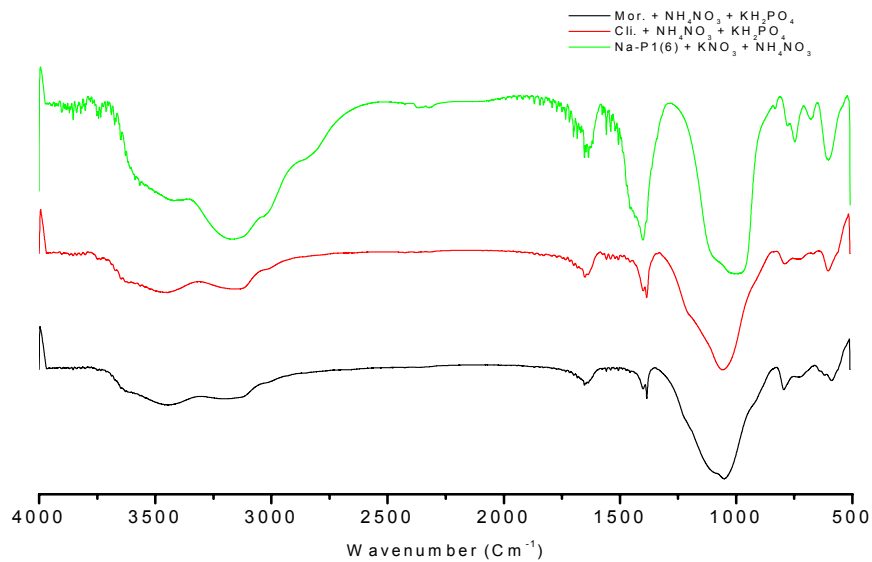


Fig. 12. IR spectra of NH_4NO_3 - KNO_3 -occluded Na-P(2) and NH_4NO_3 - KH_2PO_4 -occluded clinoptilolite and mordenite.

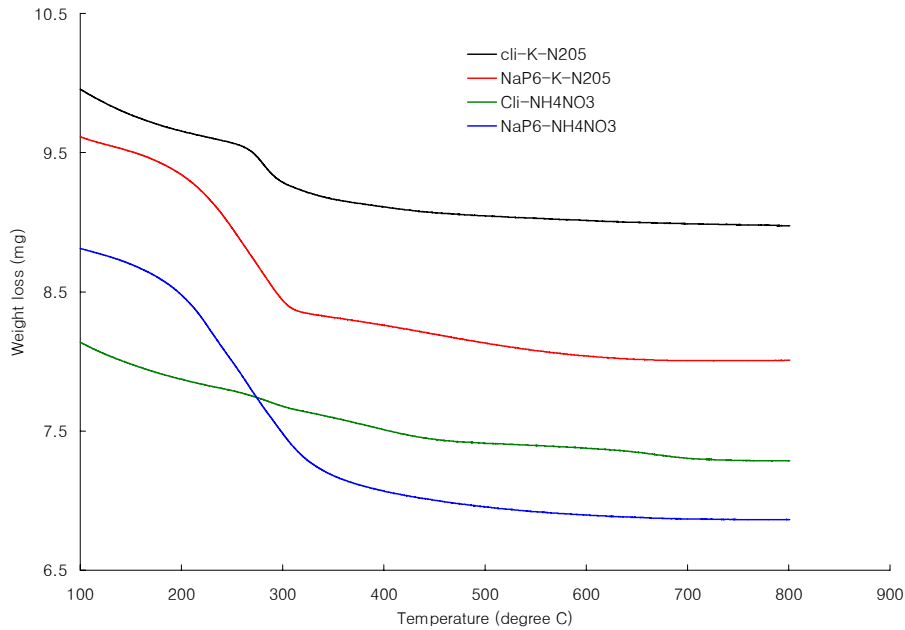


Fig. 13. TGA curves of zeolites thermally treated with salts.

$\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 혼합염을 Na-P 등의 제올라이트들과 열처리 할 경우 제올라이트에서는 양이온교환과 salt occlusion이 동시에 발생된다. 따라서, 이들 제올라이트는 aluminosilicate 계로서 구조에 음하전을 띄고 있어서 occlusion의 여부와 관계없이 양이온의 형태로 K 및 N의 비료성분을 동시에 함유할 수 있다. 열처리 및 수세된 Na-P 제올라이트의 IR 흡광 spectra에서는 $1400/\text{cm}$ 부근에서 occluded nitrate에 기인된 강한 흡광을 잘 나타내고 있는 것으로 보아 nitrate 염의 occlusion이 발생됨을 알 수 있었다. 그러나, IR 흡광으로는 occluded nitrate 기가 단일염에 의한 흡광인지 혼합염에 의한 흡광인지 구별이 불가능하였다. $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ 가 처리된 clinoptilolite 제올라이트의 IR spectra에서도 비슷한 결과를 보여주고 있다. 이는 KH_2PO_4 의 phosphate 기가 IR 흡광을 나타내지만 제올라이트의 골격인 silicate나 aluminosilicate의 IR 흡광과 겹쳐지기 때문에 occlusion 여부의 구별이 불가능하다.

반면, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ 가 처리된 mordenite 제올라이트의 IR 흡광은 매우 특이하였다. Mordenite는 window 크기가 KH_2PO_4 와 유사한 반면, NH_4NO_3 보다는 크기 때문에 NH_4NO_3 의 occlusion은 발생되지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-}$

KH_2PO_4 가 처리된 mordenite는 8회의 세척 후에도 1400/cm의 nitrate 기에 의한 흡광을 뚜렷히 나타내었다. 이는 KH_2PO_4 가 mordenite의 동공내로 도입되어 occlusion 혹은 중합 반응을 통하여 mordenite의 동공의 window을 일부 봉쇄하기 때문으로 추정된다. 즉, KH_2PO_4 가 도입되기 전에 먼저 도입된 NH_4NO_3 가 mordenite의 동공 내에서 안정화되어 occluded 혹은 trapped salt로 일부 존재하는 것으로 추정된다. 따라서, mordenite 동공내에는 NH_4NO_3 , K 및 phosphate가 동시에 안정화된 것으로 판단되며 이들의 성분들은 서서히 유출될 수 있는 것으로 추정된다.

혼합염의 존재는 Fig. 13의 열분석 결과에서 명확히 입증되었다. 먼저, NH_4NO_3 단일염이 occlusion된 제올라이트들은 잘 알려진 바와 같이 NH_4NO_3 의 열분해 온도에 해당하는 250 °C 부근에서 큰 무게 감량을 나타내고 있으며, 500 °C 부근에서 이온교환된 ammonium ion의 소실로 추정되는 매우 적은 또 다른 무게 감량이 관찰되었다. 반면, KNO_3 - NH_4NO_3 혼합염이 처리된 제올라이트들에서는 이들의 무게 감량 이외에 400 °C 부근에서 부가적인 무게감량이 명확히 관찰되었다. 이는 occlusion된 KNO_3 의 열분해가 400 부근에서 발생되기 때문에 발생한 것으로 확인되었다. 염의 열분해 온도가 free salt에 비하여 다소 높아진 것은 알려진 바와 같이 제올라이트 골격과의 상호작용으로 인한 안정화와 미세공간내에서 발생하는 confinement effect에 기인된 것으로 판단된다. 따라서, 250 °C 및 400 °C 부근의 무게 감량은 NH_4NO_3 와 KNO_3 가 동시에 제올라이트 동공내에 존재하는 것을 명확히 나타내어주고 있다. 또한, 무게감량의 pattern에 있어서도 단일염의 경우와 혼합염의 경우가 뚜렷한 차이를 보여주고 있다. 단일염에서는 굴곡이 완만한 형태의 변화를 나타내고 있으나, 혼합염에서는 좀더 급격한 변화를 보였다. 이에 관한 명확한 원인은 확인되지 않았다.

6. 혼합염 occlusion 기작

단일염의 occlusion은 주로 염의 단일 입자 크기와 제올라이트의 window 크기의 상관관계에 의하여 결정되어지는 것으로 알려졌다. 그러나, 혼합염의 occlusion에는 단일염의 occlusion의 결정인자는 물론 다른 여러 가지 인자들이 관여되어 있으며 이들의 복합적인 작용에 의하여 결정되는 것으로 판단된다. 특히, 염들 간의 상호작용은 혼합염의 occlusion에만 관여하는 결정적 인자로 판단된다. 즉, 용융점이 상이한 염들의 혼합물에서 용융점의 저하, 상호 이온 교환, 및 상호 화학반응 등이 우선적으로 고려되어야 하는

것으로 나타났다. 따라서, 혼합염 occlusion 기작은 단일염과는 달리, 제올라이트 동공 내로 염의 도입이 고상 및 용융상태에서 동시에 발생하는 것으로 나타났으며, 도입된 염의 안정화는 제올라이트 구조와의 상호작용은 물론 염 상호간의 작용에 의한 안정화도 관여되는 것으로 나타났다.

본 연구로 규명된 복합염 occlusion 기작은 이미 정립된 단일염 occlusion 기작과 더불어 지금까지 극히 제한된 염들만이 제올라이트 동공내로의 도입되는 단점을 극복할 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구 결과, 열 안정성이 비교적 약한 Na-P1에 의한 KNO_3 의 occlusion이 NH_4NO_3 와 KNO_3 의 조합으로 가능하게 되었으며, 더욱이 phosphate 성분의 제올라이트로의 도입 가능성을 밝게 하고 있다.

7. 혼합염 occlusion의 최적화

$KNO_3-NH_4NO_3$ 혼합염 occlusion의 최적화를 위한 대표적인 연구결과들은 Fig. 14, 15, 및 16에 주어져 있다.

Fig. 14는 온도를 달리하여 clinoptilolite에 의한 $KNO_3-NH_4NO_3$ 혼합염의 occlusion 량의 변화를 나타낸다.

Occlusion된 KNO_3 량은 온도에 따라 다소 증가하는 경향이었으나 NH_4NO_3 에 비하여 현저히 적게 occlusion되는 것으로 나타났다. NH_4NO_3 의 용융점은 $NH_4NO_3-KNO_3$ 혼합염에서 160 °C 부근으로 저하되기 때문에 이 온도에서 대부분이 용융된 상태로 존재하는 것으로 추정된다. 처리온도가 180 °C 부근에서는 완전히 용융된 상태로 존재할 것이며 200 °C 이상의 온도에서는 일부가 휘산된다. 따라서, 최대 occlusion 량은 200 °C 부근에서 일어날 것으로 추정된다. 한편, KNO_3 는 용융점이 330 °C 부근으로 나타났지만, 두 염의 상호 양이온 교환이나 및 고상 상태에서 용융된 NH_4NO_3 입자 사이로 migration에 의한 이동으로 제올라이트의 동공으로 도입될 수 있다.

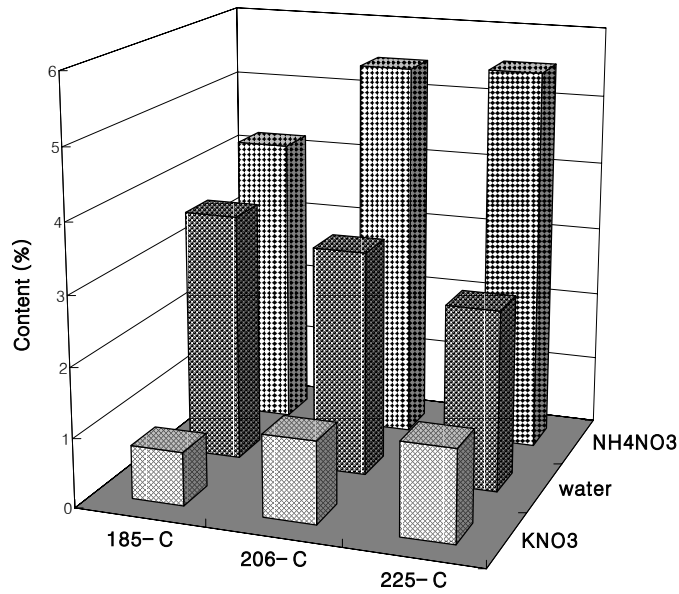


Fig.14. Amounts of occluded salts in clinoptilolite treated by NH₄NO₃-KNO₃

따라서, KNO₃의 occlusion은 용융점 이하에서 온도의 상승에 크게 향상되지 않는 것으로 판단된다. 185 °C에서 NH₄NO₃와 KNO₃의 occlusion 량이 상대적으로 낮은 것은 천연 clinoptilolite의 구조에 관계된 것으로 천연산 제올라이트의 동공 내에 존재하는 각종 이물질들에 기인된 것으로 추정된다. 즉 200 °C 이상에서 이들 이물질들의 산화 혹은 휘산이 일어나서 제올라이트 동공내로 염의 도입이 용이하기 때문으로 추정된다. 이와 같은 결과는 Na-P 제올라이트에 의한 NH₄NO₃-KNO₃ 복합염 occlusion에서도 확인되었다.

Fig. 15에 보여진 바와 같이 KNO₃의 occlusion은 온도의 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났으나, NH₄NO₃는 205 °C를 부근으로 occlusion량이 감소함을 알 수 있다. 천연산과는 달리 순수 합성된 Na-P는 동공내에 이물질들이 존재하지 않는다. Clinoptilolite와 Na-P 제올라이트 공히 온도의 상승에 따라 제올라이트 동공내에 흡착된 흡착수의 량이 비례하여 감소함을 나타내었다. 본 실험에서는 처리시간을 4 시간으로 하였으며 더 이상의 높은 온도에서는 행하지 않았다. 이는 경제성과 직결된 것으로 장시간

처리 및 고온 처리에 따른 염의 휘산 및 처리비용의 증가를 고려한 것이다

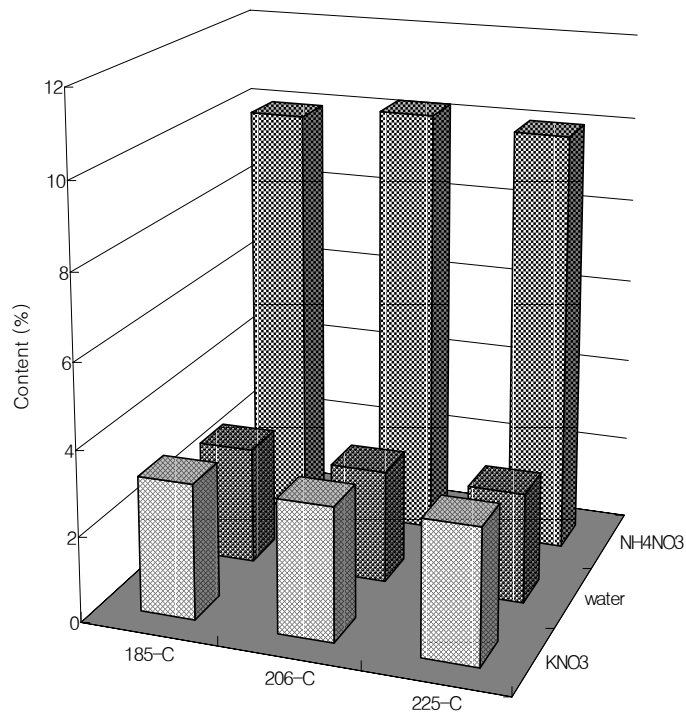


Fig. 15. Amounts of occluded salts in Na-P(2) thermally treated by NH₄NO₃-KNO₃

천연산 제올라이트의 경우 입상제조가 가능하기 때문에 입상이 염의 occlusion에 미치는 영향을 조사한 결과는 Fig. 16에 주어졌다. 처리 시간을 4 시간으로 기준하여 분말 제올라이트와 비교하면, NH₄NO₃와 KNO₃의 occlusion 량이 다소 적은 것으로 나타났으며, 입상 제올라이트를 8시간 염과 열처리 할 경우 분말 제올라이트의 occlusion 량과 비슷한 것으로 나타났다. 이는 제올라이트 동공내부로 염이 확산되는 것이 분말 제올라이트에 비하여 지연되기 때문으로 판단된다. 따라서, 입상 제올라이트를 활용할 경우에는 염과의 열처리 시간을 증가시켜야 함을 의미한다.

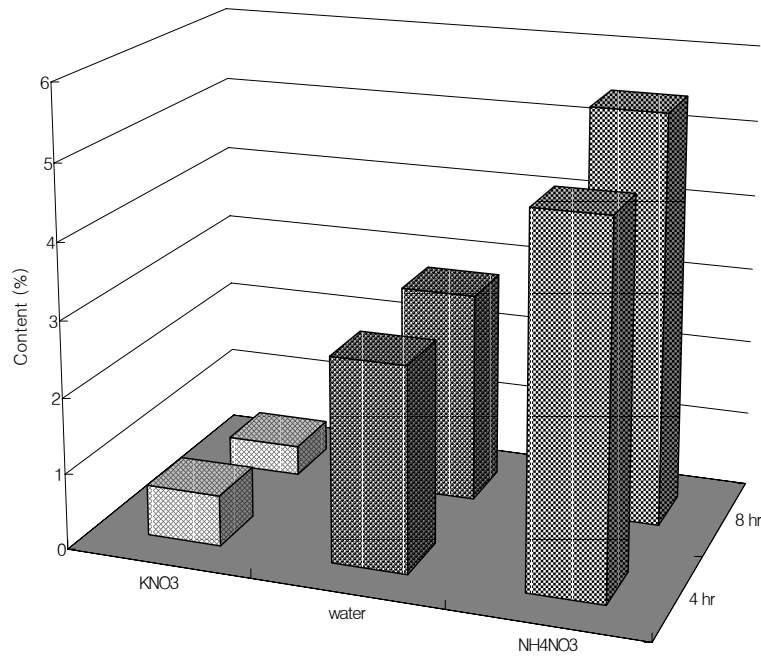


Fig. 16. Amounts of occluded salts in clinoptilolite particles treated at 225 °C by NH₄NO₃-KNO₃ (particle size: 0.25 mm).

사용된 clinoptilolite의 CEC는 약 140 meq/100g으로서, NH₄⁺로 양이온 부위를 100% 포화시켜도, 즉 기존의 방법인 이온교환법으로는 최대의 질소 비료함량을 추정하여도 비료함량이 2.5%에 불과하다. 그러나, 혼합염-제올라이트 혼합물을 단순히 열처리 (각 온도에서 4시간)한 결과, CEC를 배제하고도 약 7% 정도의 비료함량(NH₄NO₃와 KNO₃ 형태)을 달성할 수 있었다. 광물 폐기물에서 합성되어지는 Na-P의 경우, CEC가 약 300 meq/100g로서 NH₄⁺ 양이온으로 포화할 경우 비료성분 함량이 5.4%로 산출되어지나, occlusion 기법을 활용시 약 13% 정도로 비료함량을 증대할 수 있었다. 더욱이, 비료성분의 제올라이트 내 함량비가 NH₄NO₃ : KNO₃가 3 : 1의 비율로 나타나고 있어서 복합비료의 조성으로 활용될 수 있을 뿐만 아니라 phosphate 형태도 구비될 수 있는 것으로 확인되었다. 특히, phosphate 성분의 경우 혼합염과 제올라이트의 열처리 과정에서 부분적인 중합반응과 제올라이트내의 중성염의 존재로 수용액에 노출시 완효성을 나타낼 것으로 추정되어 완효성 N, P, K를 동시에 함유하는 차세대 제올라이트 비료의 개발가능성을 명백히 보여 주었다.

8. 특수 기능성 염의 occlusion

항균성 성분인 AgNO_3 의 occlusion은 단일염 occlusion 기법을 적용함으로써 clinoptilolite에 occlusion시킬 수 있으므로, 당해 연도에서는 우선적으로 현재까지 알려지지 않고 있는 KClO_3 의 occlusion 가능성 확인에 초점을 두고 행하였다. 대표적으로 mordenite와 석탄회에서 합성된 cancrinite/sodalite함유 제올라이트성 물질에 의한 KClO_3 의 occlusion 실험의 결과는 Fig. 17과 같다.

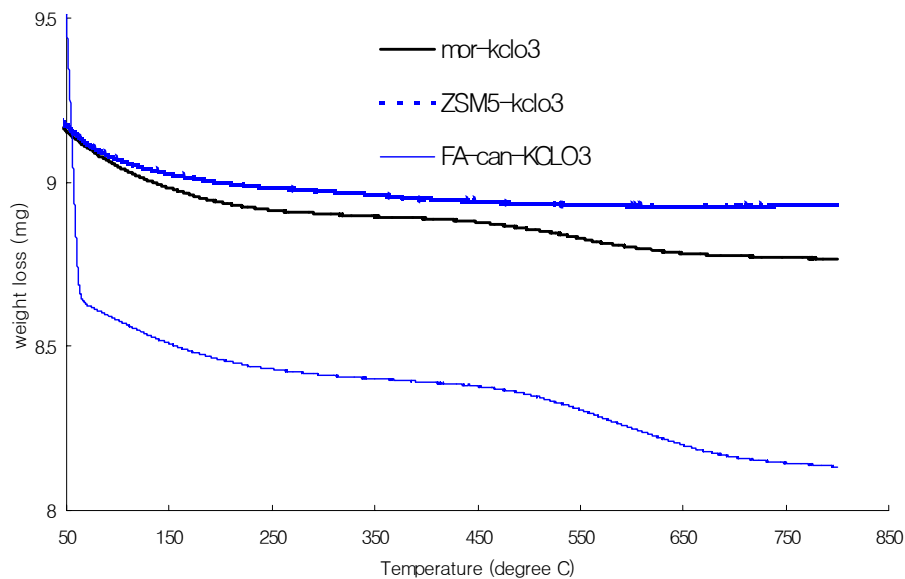


Fig. 17. TGA curves of zeolites treated with KClO_3 at 370°C for 8 hrs.

일반적인 KClO_3 는 단일입자의 크기가 0.6nm 정도로 추정되기 때문에 0.6nm 부근의 window 크기를 갖는 제올라이트들인 ZSM-5 (0.53nm), cancrinite (0.59nm) 및 mordenite(0.65)을 활용하여 occlusion 여부를 확인하였다. KClO_3 는 400°C 에서 열분해가 시작되지만, 제올라이트 공극내에 occlusion될 경우에는 subnanosize 이하의 공극내에서 관찰되는 'confinement effect'와 matrix와의 상호작용으로 안정성이 크게 향상될 수 있다.

KClO₃-제올라이트의 혼합물을 370°C에서 열처리한 후, 증류수로 5회 세척(세척액에 1시간 이상 침지하면서 자주 교반 후 원심분리)하여 건조된 제올라이트를 TGA로 분석한 결과, ZSM-5에서는 400 °C 이상에서 뚜렷한 무게 감소가 관찰되지 않았으나, mordenite와 제올라이트성 물질에서는 440 °C부터 KClO₃의 열분해에 의한 중량손실이 명확히 관찰되었다. 열분해의 온도가 상승한 것은 제올라이트의 공극 내에 occlusion되어 열안정성이 상승되었기 때문으로 사료된다. 원소분석에 의한 KClO₃의 occlusion량은 mordenite에서 약 2.5%, 제올라이트성 물질에서 약 7.2%로 확인되었다. 이 결과는 사용된 제올라이트의 window 크기에 기인된 것으로, KClO₃의 occlusion에는 이 염의 크기와 매우 근접한 window를 갖는 제올라이트 즉 cancrinite가 효과적임을 잘 나타내고 있다.

제 3절 복합염이 occlusion된 제올라이트의 토양중 행동

1. 활성염-제올라이트 복합체의 합성

활성염-제올라이트 복합체들 중 완효성 복합비료로서 제안된 $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 의 혼합염이 동시에 도입된 Na-P1와 clinoptilolite, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ 혼합염을 함유한 clinoptilolite와 mordenite 및 KClO_3 함유 mordenite와 Can/Sod 등이 조제되었다. 이들 중 불순물에 의한 영향을 배제하기 위하여 mordenite가 순수 합성되어 졌다. 합성된 mordenite는 Fig. 18의 XRD pattern에 나타난 바와 같이 순도가 매우 높은 순수 mordenite로 확인되어 졌다.

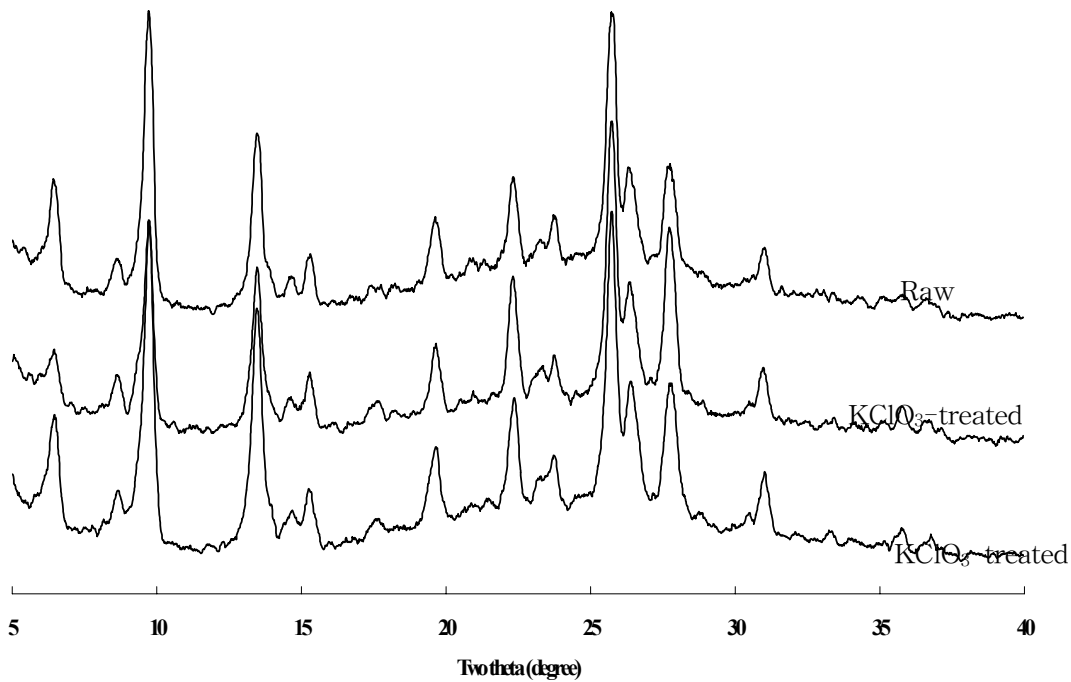


Fig. 18. X-ray diffraction patterns of the synthetic mordenite and mordenites thermally treated with KClO_3 and $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$.

Fig. 18에서는 원료인 합성 mordenite와 활성염으로 처리된 mordenite들의 XRD pattern들이 비교되었다. 국산 천연 mordenite에서 나타난 결과와 같이, 구조에 Si/Al의 비가 높아서 이화학적 안정성이 뛰어나, 제올라이트 구조의 분해를 유발시킬 수 있는 KClO_3 이나 KH_2PO_4 등과 함께 열처리하여도 mordenite의 결정성은 영향을 받지 않고 있음을 나타내고 있다. 또한, 천연 제올라이트에 존재하는 각종 불순물로 인하여 열처리 중에 발생될 수도 있는 KH_2PO_4 의 중합반응의 여부가 전년도 결과에서는 명확하지 않았으나, 본 결과에서는 순수 mordenite의 사용으로 중합반응이 가시적인 수준으로 발생하지 않음을 명확히 확인할 수 있었다. 또한 각 peak들의 상대적인 회절강도가 염과의 열처리에 큰 영향을 받지 않은 것으로 나타나 열처리 중에 양이온의 교환반응이 비교적 적은 것으로 추정되었으며, 전체적이 회절 강도가 염과의 열처리로 인하여 다소 향상된 것으로 나타났다.

KClO_3 나 KH_2PO_4 가 제올라이트 내부의 동공에 occlusion된 명확한 결과는 N_2 adsorption/desorption isotherm과 TGA curve에 나타날 수 있다.

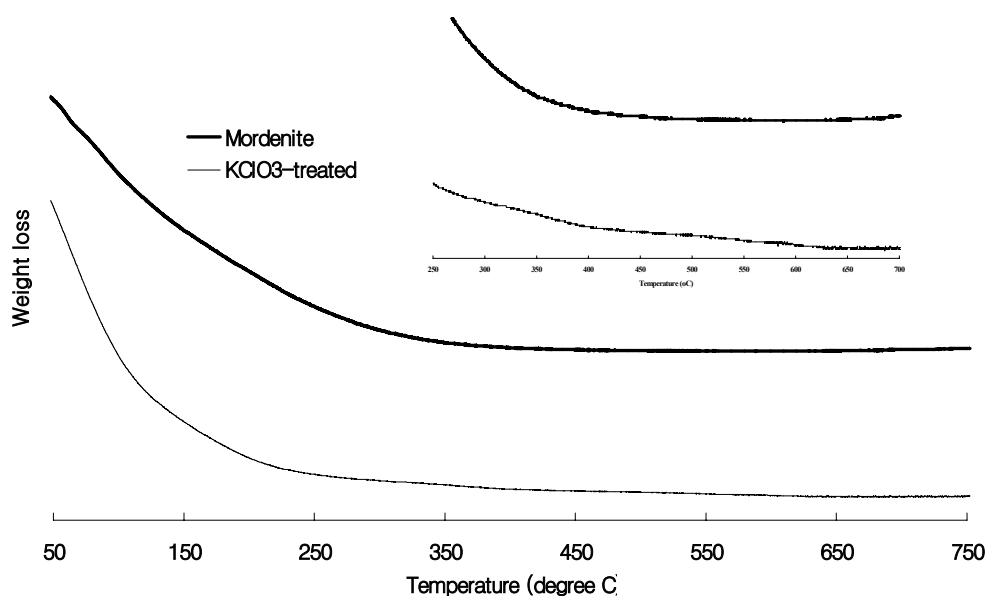


Fig. 19. TGA curves of mordenites (Inserted box indicates the detailed weight change between 250 and 700 °C)

이미 보고된 바와 같이 질산염의 occlusion은 IR의 흡광 특성에서 잘 반영되었으나, KClO_3 나 KH_2PO_4 의 경우에는 이들 염들과 제올라이트의 골격의 IR 흡광범위가 비슷하여 특정 흡광 peak의 구분이 매우 난해하다. 따라서, KClO_3 나 KH_2PO_4 가 제올라이트 동공내부에 occlusion되어 salt complex로 존재하는 것을 확인하기 위하여 KClO_3 가 처리된 mordenite의 N_2 adsorption/desorption isotherm과 TGA curve를 조사하였다 (Fig. 19 and 20).

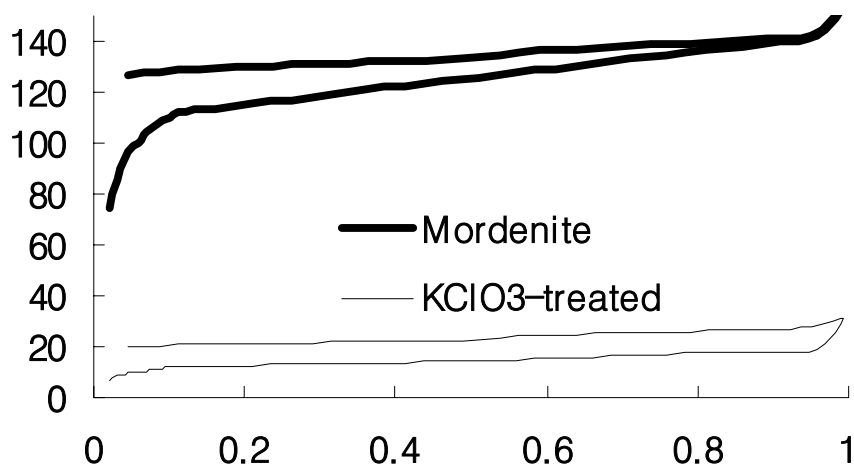


Fig. 20. N_2 adsorption/desorption isotherm of mordenites.

Mordenite는 350°C 이상에서 중량감소가 관찰되지 않았으나 KClO_3 와 함께 열처리된 mordenite는 단계적인 중량감소가 명확히 관찰되었다. 유리상태의 KClO_3 는 약 340°C 부근에서 용융되어 360°C 부근에서 일차적으로 열분해되며, 이후 420 및 530°C 부근에서 열분해가 순차적으로 발생된 반면, Fig. 19에서는 350 , 470 및 550°C 부근에서 중량감소가 관찰되어지고 있다. 이는 동공내부에 존재하기 때문에 제올라이트 골격에 의하여 KClO_3 의 열에 대한 안정성이 높아진 것으로, 이는 제올라이트 동공내에 KClO_3 가 존재함을 간접적으로 나타내고 있다.

명확한 직접적인 결과는 Fig. 16의 N_2 isotherm에 나타나 있다. 제올라이트는 다공성으로서 내표면적이 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상으로 매우 높고 균일한 미세공극으로 구성되어 있다. 이러한 특성은 합성 mordenite의 N_2 isotherm에 잘 반영되어 있으나, $KClO_3$ 가 열처리된 mordenite에서는 표면적이 없는 비다공성 물질의 N_2 isotherm type을 나타내고 있다. 즉, 동공내부에 혹은 동공 입구에 $KClO_3$ 가 충전되어 있어서 내표면적이 없는 비공극성 물질의 특성을 나타내는 것이다. 따라서, 본 연구에서 합성된 활성염-제올라이트 복합체는 제올라이트의 결정성 골격은 유지됨과 동시에 nitrate 염 이외의 특수 활성염들도 제올라이트 동공내부에 존재하여 occlusion됨을 최초로 증명하였으며, 다양한 활성염-제올라이트 복합체의 용이한 합성을 명확히 보여주고 있다.

현재까지 본 사업으로 특성 규명 및 이화학적 분석에 의하여 확립된 활성염-제올라이트 복합체중 당해연도에 합성된 활성염-제올라이트 복합체는 $KNO_3+NH_4NO_3-NaP$, $KNO_3+NH_4NO_3-Cl$, $KH_2PO_4+NH_4NO_3-Cl$, $KH_2PO_4+NH_4NO_3-Mor$, $KClO_3-Mor$, $KClO_3-Can/Sod$, $AgNO_3-Cl$ 등이었으며, 제조된 활성염-제올라이트 복합체들 중 활성염 함유량을 분석한 결과는 Fig. 11과 같다.

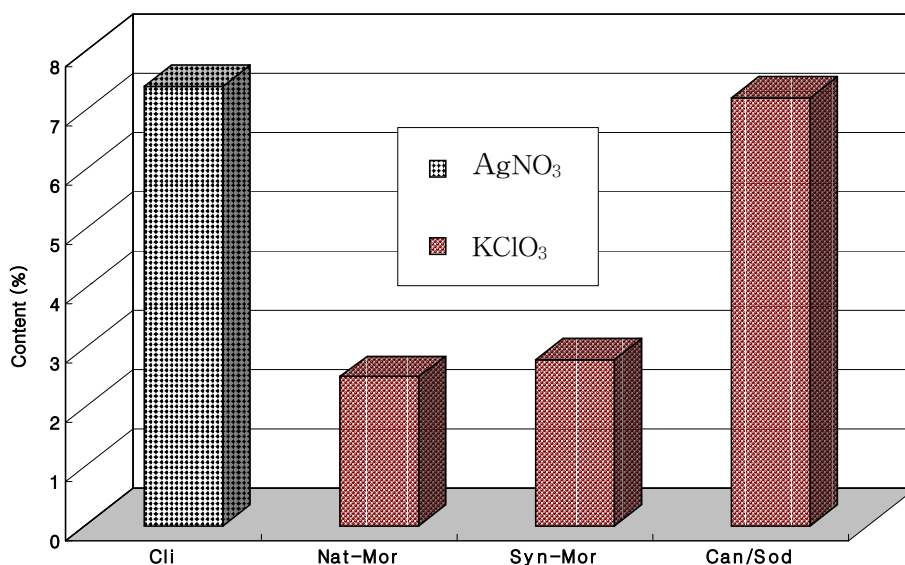


Fig. 21. Contents of occluded $AgNO_3$ and $KClO_3$ in various zeolites.

Fig. 21에 나타난 바와 같이 KClO_3 -제올라이트 복합체들 중에서 가장 많은 KClO_3 를 수용하는 제올라이트는 Sod/Can 인공 제올라이트였다. Mordenite의 경우 천연 산이나 순수품 공히 소량만이 담지되는 것으로 나타났다. 즉, KClO_3 가 주로 동공 입구에 occlusion됨을 추측할 수 있다. 이는 mordenite의 pore window 크기가 KClO_3 의 kinetic diameter에 비하여 다소 크기 때문에 수세과정에서 일부 KClO_3 가 mordenite로부터 유출되는 것으로 판단된다. 이와는 달리 Sod/Can은 sodalite와 cancrinite가 intergrowth를 한 형태로 존재하기 때문에, 유효동공의 크기가 KClO_3 와 거의 동일한 cancrinite의 pore window로 추정되며 동공의 형태 또한 순수 cancrinite와는 달리 occlusion에 효과적이기 때문으로 추정된다.

전술된 활성염-제올라이트 복합체들 중 일부는 유출특성, 토양에 미치는 영향을 규명하는데 활용하였다. 특히 제올라이트에 의한 요소의 occlusion은 지속적으로 연구되어 지고 있다. 요소는 질소질 비료로서 가장 경제적인 형태고 질소의 함량이 질산염 보다 현저히 높기 때문에 제올라이트에 의한 요소의 occlusion은 제올라이트내 질소질 함량을 극대화 할 수 있는 최상의 방안으로 판단된다. 그러나, 요소는 열분해가 요소의 용융점 이하에서 진행되기 때문에 단일염 occlusion 기법으로는 제올라이트내에 도입될 수 없음이 확인되었다. 이러한 난점은 본 사업에서 고안된 복합염 occlusion 기법으로 해결될 수 있음이 현재 확인된 상태이다. 즉 NH_4NO_3 -요소 혼합물을 특정 제올라이트에 처리함으로써 요소가 제올라이트내에 도입됨과 동시에 occlusion됨이 밝혀져 현재 부분적으로나마 본 사업에서 연구중이다. 현재까지의 연구결과, 요소는 sodalite 제올라이트에 occlusion됨이 확인되었으나, 일반적으로 합성이 용이한 aluminosilicate sodalite는 동공내부에 NaOH 분자가 존재할 뿐만 아니라, 양이온도 존재하기 때문에 occlusion 량이 매우 적은 것으로 나타나, 현재 aluminophosphate 혹은 silica 형 sodalite를 합성하여 urea occlusion 연구를 계속 추진하고 있는 상태이다.

2. 활성염-제올라이트 복합체의 활성성분 유출특성

1) 복합비료성분 관련 유출특성

본 사업에서 제안된 완효성 복합비료로서 혹은 특수 활성 토양제제로서 고부가화될 제올라이트의 고유한 특성중의 하나는 토양중에서 활성의 장기적 지속성에 있다. 이와 같은 특성은 제올라이트에 occlusion으로 도입된 성분들이 일반적인 염들과는 다른 용

해성을 갖기 때문이다. 그러나, 단일염이 occlusion된 제올라이트의 성분유출특성에서 연구된 바와 같이 용출성은 여러 가지 인자들에 의하여 영향을 받는 것으로 사료된다. 특히 특성이 다른 염들의 혼합 존재, 제올라이트의 종류, 용출 용액의 이화학적 특성 및 유속 등이 occlusion된 활성성분의 유출특성에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

본 연구에서 특성 규명이 심도 있게 진행된 혼합 질산염이 occlusion된 제올라이트들의 비료성분 유출특성은 단일염의 유출특성과 유사한 양상을 나타낼 것으로 추정되어 대표적으로 정치법에 의한 $\text{NH}_4\text{NO}_3+\text{KNO}_3\text{-Cl}$ 의 유출양상과 flow 법에 의한 $\text{NH}_4\text{NO}_3+\text{KNO}_3\text{-NaP}$ 및 수세 하지 않은 $\text{NH}_4\text{NO}_3+\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Cl}$ 의 유출양상만을 연구하여 단일염들의 유출양상과 비교 분석하였다.

정치법에 의한 $\text{NH}_4\text{NO}_3+\text{KNO}_3\text{-Cl}$ 의 유출양상은 Fig. 22와 23과 같다.

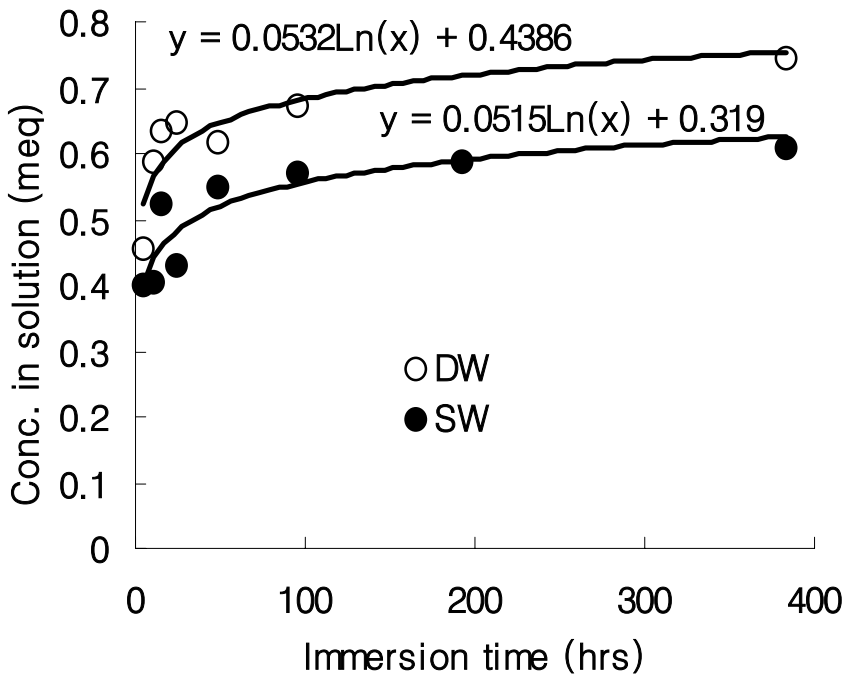


Fig. 22. Release kinetics of nitrate.

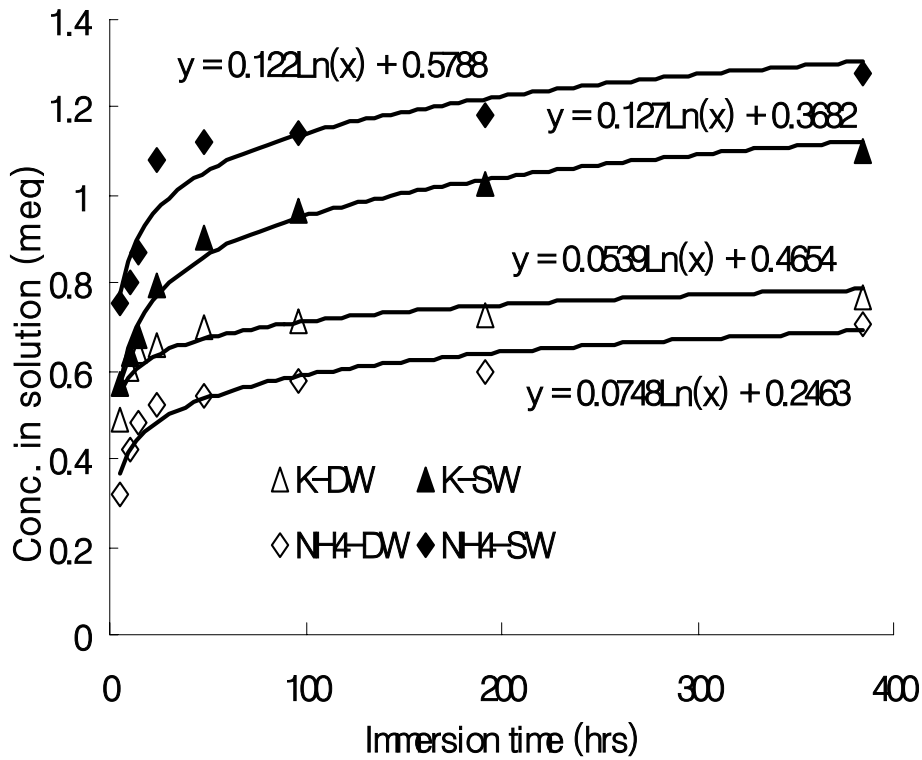


Fig. 23. Release kinetics of cations.

정치법에서 비료성분의 유출양상은 단일염의 경우와 비슷하게 power function model 보다는 Elovich model ($C_t = A + B \ln t$, C_t : 시간별 유출농도, A, B: 상수)에 잘 부합되는 것으로 확인되었다. 음이온의 (A + B)의 값은 증류수에서 다소 높게 나타났으나, 양이온의 경우에는 토양용액에서 양이온의 종류에 관계없이 현저히 높게 나타났다. 이미 단일염의 유출특성 연구로 규명된 바와 같이, (A+B)의 값은 초기 유출량에 관계되는 값을 나타낸다. 음이온의 경우 단지 occlusion된 염의 수화와 확산로만 유출되기 때문에 염의 농도가 다소 높은 조제토양에서 초기유출량이 적은 것으로 판단된다. 한편, 양이온의 경우 제올라이트내에서 두가지, 즉, 치환성 형태와 occlusion된 형태로 존재하기 때문에 양이온을 함유하는 용액과 양이온인 없는 용액에서의 초기유출농도는 큰 차이를 나타낸다. 토양용액에 침지된 경우, 양이온은 용액중의 양이온과 신속한 치환반응에 의하여 유출될 뿐만 아니라 occlusion된 염의 수화에 의하여서도 유출되어진다. 그러나 양이온이 존재하지 않은 증류수에 유출된 경우 양이온은 주로 occlusion된 염의 수화와 확산에 의

하여 유출된다. 따라서, 초기 양이온의 유출은 증류수에 비하여 조제토양용액에서 현저히 높다. 또한, 초기유출속도와 관계되는 A 값의 경우, 제올라이트의 형태가 동일함으로 양이온의 경우 추출용액에 크게 좌우되어, 증류수보다 조제토양용액에서 높게 나타난 것으로 판단된다.

한편, flow 법에 의한 $\text{NH}_4\text{NO}_3+\text{KNO}_3\text{-NaP}$ 의 성분유출양상을 조사한 결과는 Fig. 24와 같다.

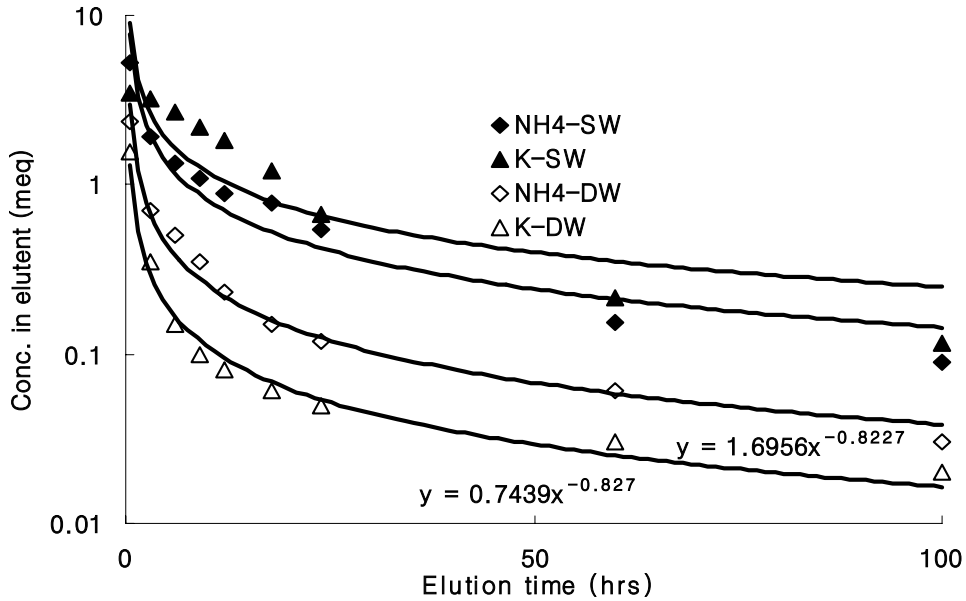


Fig. 24. Release kinetics of cations from $\text{NH}_4\text{NO}_3+\text{KNO}_3\text{-NaP1}$ by flow method.

Flow 법에 의한 활성성분의 유출양상은 power function model ($C_t = A t^B$)에 잘 부합되는 것으로 알려져 있다. $\text{NH}_4\text{NO}_3+\text{KNO}_3\text{-NaP}$ 에서 유출되는 각 양이온의 유출양상에서도 비슷한 경향을 나타내었다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 양이온의 경우 증류수에 의한 유출양상은 power function model에 매우 잘 부합되었으나, 조제토양에 의한 유출양상은 Elovich model이나 power function model에 잘 부합되지 않았다. 이는 전술한 바와 같이 토양용액에 의한 활성성분의 유출은 양이온교환반응과 수화 및 확산반응이 동시에 발생하는 복잡한 특성을 갖고 있기 때문이다. 즉, 초기의 양이온교환반응은 Elovich model에, 이후의 유출은 power function model에 따를 것으로 추정되기 때문에

단일 model로서는 해석하기 힘들 것으로 판단된다. 한편, 증류수에 의한 양이온의 유출양상은 power function model에 잘 부합하기 때문에 초기의 유출속도에 직접적인 관련을 갖는 상수 A로부터 제올라이트 동공내의 양이온의 상태를 간접적으로 추정할 수 있다. Ammonium 이온보다 potassium ion의 A 값이 매우 큰 것은 KNO₃ 초기유출속도가 빠른 것을 의미하기 때문에 KNO₃는 동공 입구주위에 많이 분포된 것으로 추정된다. 증류수에 의한 양이온의 유출양상은 음이온의 유출양상과 매우 유사하였다.

실용적인 활용가능성을 확인하기 위하여 단순히 열처리만 하여 occlusion된 염과 유리염이 동시에 존재하는 NH₄NO₃+KH₂PO₄-Cl의 양분유출양상을 조사한 결과는 Fig. 25와 같다.

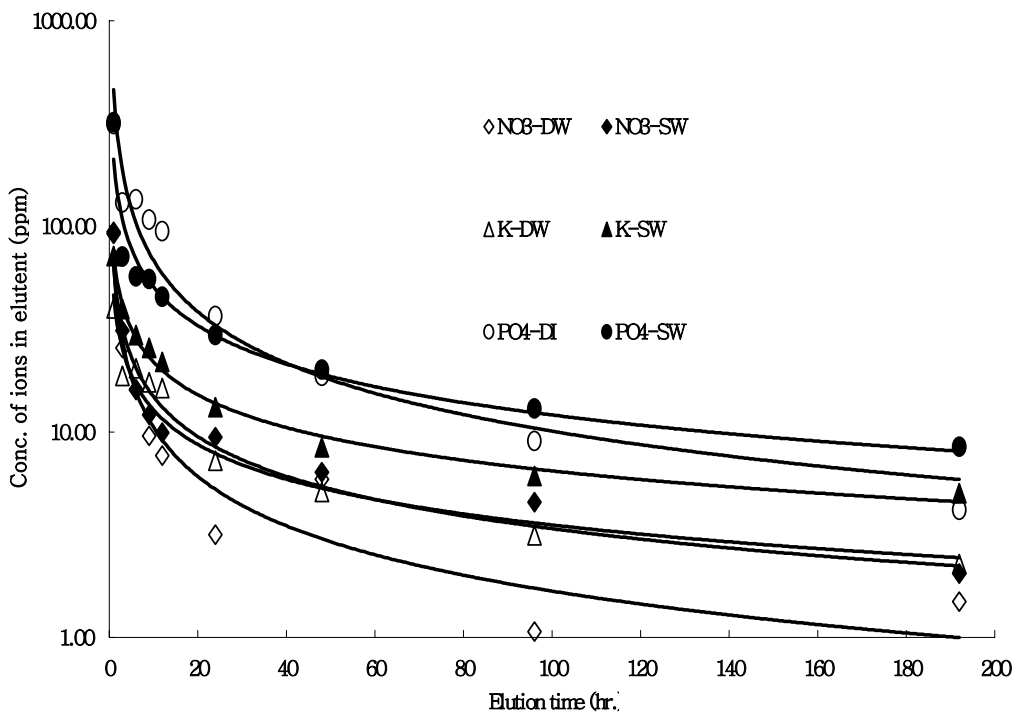


Fig. 25. Release kinetics of various ions from as-synthesized NH₄NO₃+KH₂PO₄-Cl.

세척공정은 활성염-제올라이트 복합체에서 occlusion되지 않아서 빠르게 용해되는 유리상태의 염들을 제거하는 단계이다. 유리염이 다량 함유된 염-제올라이트 복합체를 토양에 직접처리할 경우 염의 과잉에 의해 염해가 유발될 수도 있다. 그러나,

as-synthesized $\text{NH}_4\text{NO}_3+\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Cl}$ 의 유출성을 조사한 결과 토양에 속효성 비료를 사용할 경우보다 다소 지연된 유출양상을 나타내는 것으로 판단된다. 이는 열처리에 의한 염들의 과립화와 인산의 열중합반응에 의한 용해도 저하에 기인된 것으로 사료된다. 특히, occlusion된 염들의 유출 지연을 명확히 확인할수 있어서 열처리만 된 반응산물을 토양에 직접사용할 경우 속효성 화학비료의 사용과 완효성 비료의 효과를 동시에 기대할수 있을 것으로 판단된다.

2) 특수활성성분의 유출특성

본 연구에서 최초로 제안된 KClO_3 -제올라이트 복합체에서 occlusion된 성분의 유출성은 KClO_3 가 occlusion 단계에서 열변성이 가능하고 질산염과는 다른 occlusion 상태를 갖는 것으로 예측되기 때문에 비료성분의 유출양상과는 차이가 있을 것으로 추측된다. 더욱이 아직까지 비질산염-제올라이트 복합체의 성분 유출특성은 연구된 바가 없는 것으로 확인되었다. 따라서 당해 연도에서는 제안된 여러 가지 활성염-제올라이트 복합체 들중 대표적인 제제인 $\text{KClO}_3\text{-Can/Sod}$ 의 용출성을 증류수와 토양용액을 추출액으로 하여 flow법으로 조사하였다.

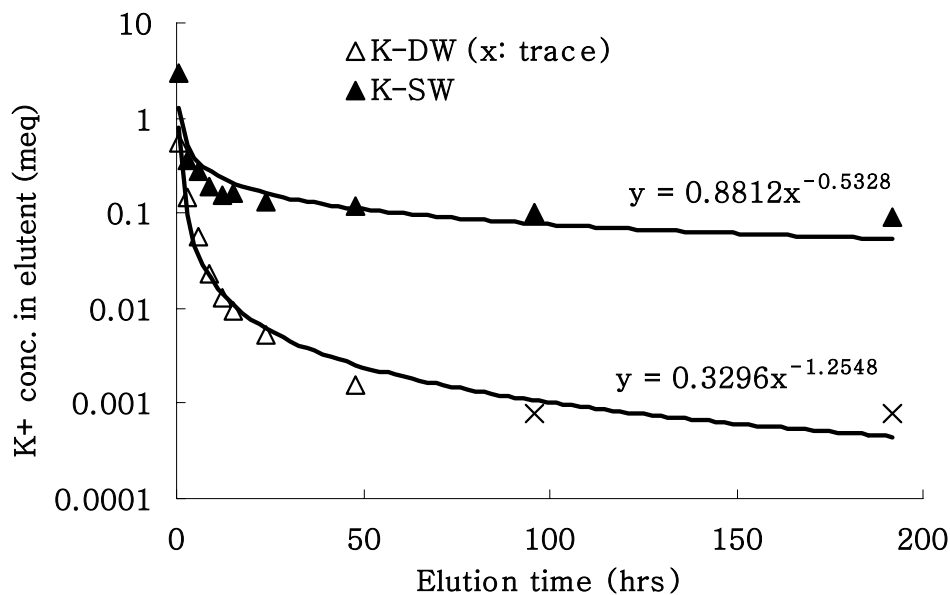


Fig. 26. K^+ Release kinetics from $\text{KClO}_3\text{-Can/Sod}$ by flow method.

KClO₃는 수용액에서 ClO₃⁻ 및 ClO₄⁻ 등으로 존재하기 때문에, KClO₃ 유출특성은 용출된 K⁺의 정량으로 조사되었다.

Occlusion된 KClO₃의 유출은 nitrate 염들과는 다른 유출양상을 나타내었다. 즉, 증류수나 조제토양용액에 의한 유출성이 모두 power function model에 잘 부합되는 것으로 나타났으며, 주로 occlusion된 KClO₃만이 유출되는 증류수의 경우 nitrate 염들에 비하여 A 값이 다소 큰 것으로 나타났다. 이는 nitrate 염들에 비하여 초기의 유출속도가 상대적으로 빠른 것을 의미하며, 따라서 조제토양용액에서도 초기의 유출속도가 높기 때문에 초기의 이온교환반응에 의한 유출 영향이 상대적으로 약화되어 power function model에 부합되는 것으로 사료된다. 본 연구의 결과, Fig. 26에 나타난 바와 같이 nitrate 염에 비하여 초기유출속도는 다소 빠르지만, occlusion된 KClO₃도 장기간에 걸쳐 서서히 유출됨이 명확히 확인되었다. 유리상태의 KClO₃을 토양에 처리할 경우 KClO₃가 갖는 강산화성으로 인하여 토양의 화학성을 악화시킨다. 그러나, 제올라이트에 occlusion된 경우에는 제올라이트의 높은 CEC와 완충효과에 의하여 부작용이 약화될 수 있을 뿐만 아니라, 일정량만이 서서히 유출되기 때문에 토양의 이화학성에 큰 영향을 미치지 않고 산화력에 의한 토양 오염물의 제거나 미량원소의 흡수효율을 증대시키는 역할을 보일 것으로 추측된다.

3. KClO₃-Can/Sod복합체가 토양의 이화학성에 미치는 영향

활성염-제올라이트 복합체가 토양에 미치는 영향은 KClO₃-Can/Sod 복합체를 활용하여 연구되었다. 질산혼합염-제올라이트 복합체가 토양에 미치는 영향은 비료성분의 지속적인 유출과 토양 pH 및 EC만 높이는 것으로 단순 제올라이트가 토양의 이화학성에 미치는 영향과 동일한 것으로 나타났으나, 강한 산화력을 나타낼 것으로 판단되는 KClO₃-Can/Sod 복합체는 매우 특이한 영향을 나타내는 것으로 확인되었다. 이들의 중요 결과는 Fig. 27 및 28에 나타나 있다.

영양분으로서 K⁺ 이온의 공급은 전술된 유출특성에서 나타난 바와 같이 지속적인 K⁺ 이온의 유출에서 확인되었다. 사질토인 A의 경우 EC의 증가가 확인되었으나, Fig. 14에서 보는 바와 같이 점토질인 B의 경우 EC에 미치는 영향이 미미한 것으로 나타났다.

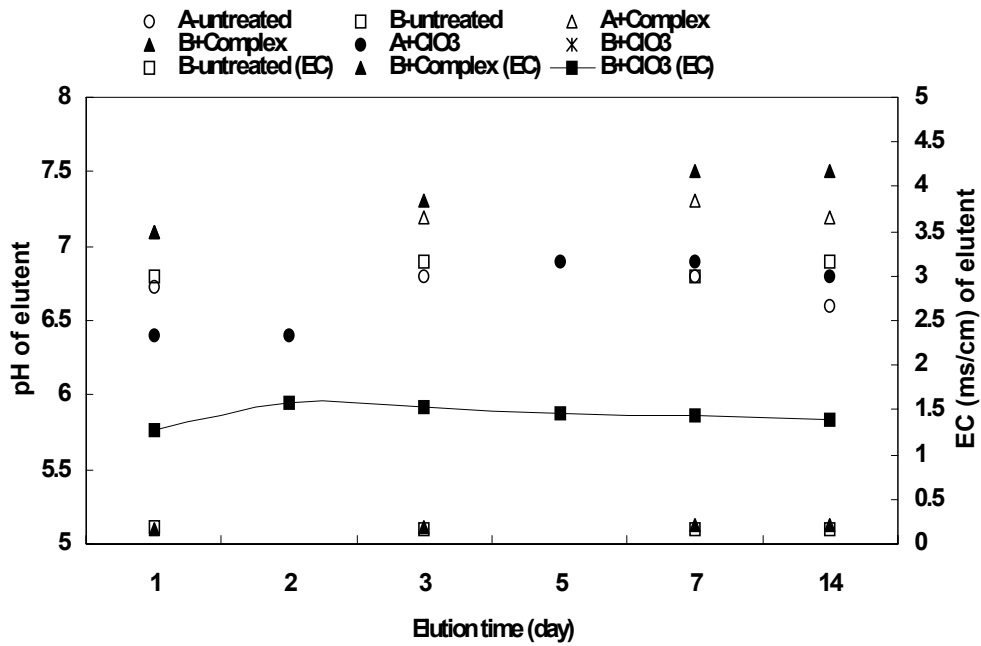


Fig. 27. Effects of application of Can/Sod and KClO₃-Can/Sod on soil properties.

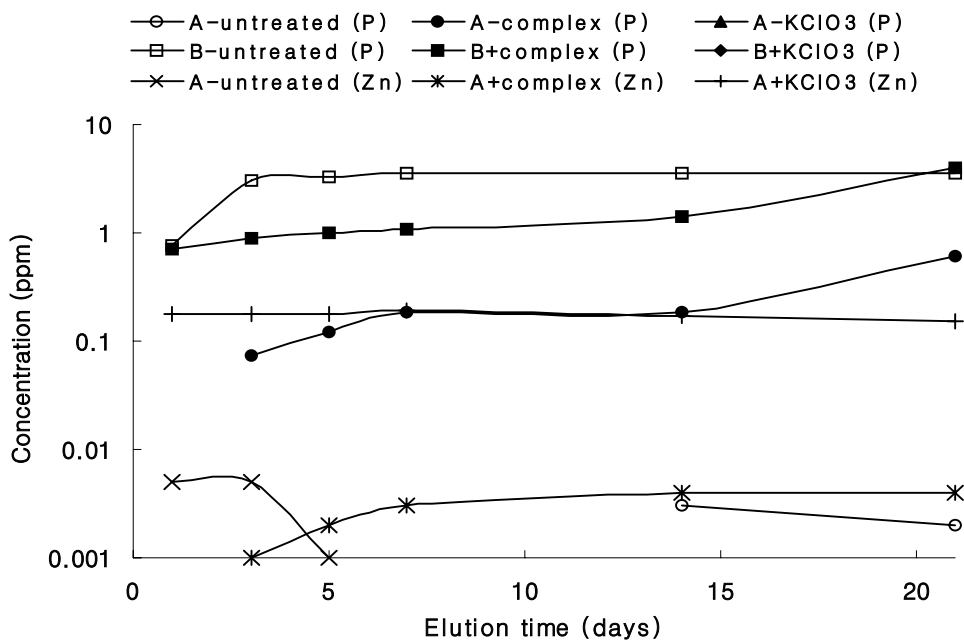


Fig. 28. Effect of application of Can/Sod and KClO₃-Can/Sod on removal of heavy metals from soils

한편, 자체로서는 알카리인 KClO_3 는 잠재적으로 수용액상에서 물분자와 결합하여 산성을 증가시키는 것으로 알려져 있어서 토양의 pH를 저하시킬수 있다. Fig. 23에 나타난 바와 같이, 유리 KClO_3 을 A 토양에 직접 처리시 초기 토양의 pH 감소와 현저한 EC의 증가가 확인되었으나, KClO_3 -Can/Sod 복합체 처리시에는 토양의 pH는 오히려 상승되는 것으로 나타났다. 이와 같이 유리상태의 KClO_3 와 상이한 행동을 하는 것은 제올라이트의 존재에 기인되기도 하지만, occlusion된 상태에서 토양중으로 서서히 유출되는 특성도 큰 역할을 하는 것으로 판단된다.

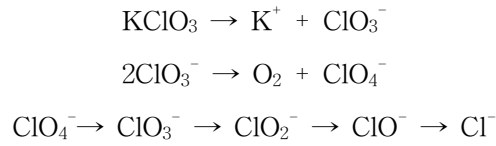
KClO_3 -Can/Sod 복합체에서 서서히 유출되는 KClO_3 는 토양의 교질입자와 반응하여 토양내에 다양한 형태로 존재하는 중금속 양이온을 가용화 시키는 경이적인 효과가 본 연구에서 최초로 확인되었다. Fig. 28에 명확히 나타난 바와 같이, 유리 KClO_3 의 처리는 토양 내 중금속 제거에 매우 효율적인 것으로 나타났다. 즉, KClO_3 -Can/Sod 복합체의 처리는 무처리구에 비하여 100배 이상의 중금속 추출효과를 나타내고 있다. 그러나, KClO_3 의 처리는 수용성 인산의 고정을 유발하는 것으로 확인되었다. 즉, 일시에 가용화된 중금속 이온들은 유리인산과 화학적 결합으로 불용화되기 때문에 수용성 인산이 검출되지 않았다. 반면, KClO_3 -Can/Sod 복합체를 처리한 토양에서는 지속적인 중금속의 유출을 유발하면서도 수용성 인산의 농도에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 또한, 수용성 인산의 경우 토성에 따라 다른 양상을 나타내어, A 토양의 경우 오히려 수용성 인산이 증가되었다. KClO_3 -Can/Sod 복합체에 의한 토양 중 중금속들의 가용화와 수용성 인산에 미치는 영향은 향후 체계적으로 규명되어 이의 잠재성이 다양한 응용분야에 적용될 것으로 사료된다. 본 연구의 결과, KClO_3 -Can/Sod 복합체의 처리는 제올라이트 처리에 의한 토양 이화학성 개량 효과, 지속적인 양분공급의 효과 및 특수활성에 기인된 토양 중금속 가용화에 의한 중금속 제거 효과를 동시에 실현시키는 것으로 확인되었다.

4. 도입된 활성염의 토양중 행동

다양한 활성염-제올라이트 복합체들중 토양내에서 활성염의 행동을 예측하기 어려운 것이 KClO_3 인 것으로 판단된다. 즉 각종 비료성분들 및 AgNO_3 는 현재 토양내에서 이들의 역할이 잘 규명된 상태이며, 또한 유출 특성에서 occlusion된 성분들의 토양중 행동을 쉽게 추론할 수 있다. 그러나, 전술된 바와 같이 occlusion된 KClO_3 의 토양중 행동

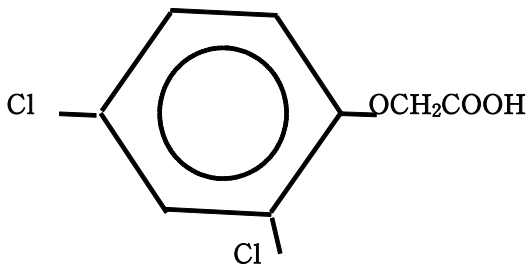
은 규명되어 있지 않다.

KClO₃의 수용액상에서 행동은 다음과 같은 것으로 알려져 있다.



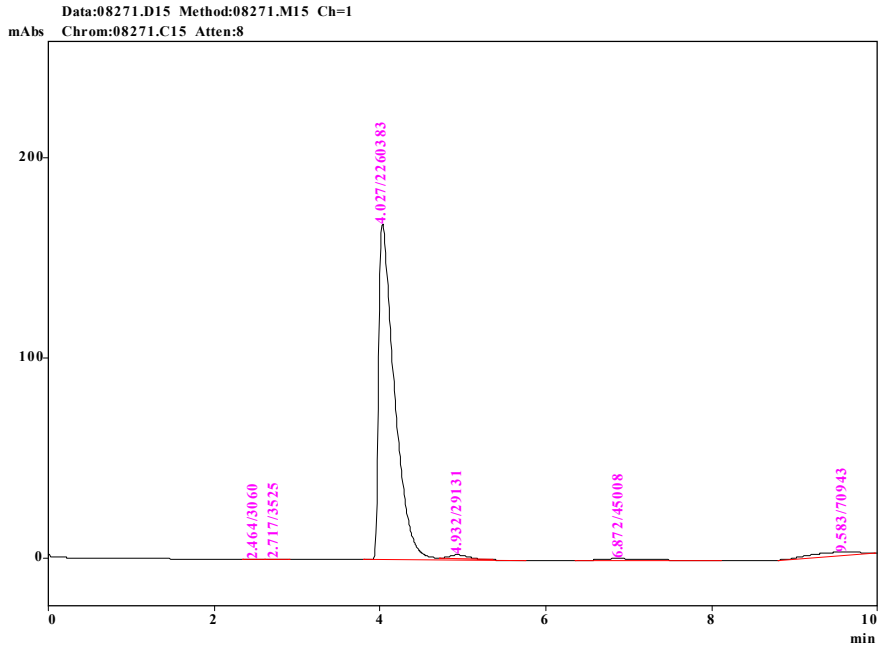
KClO₃가 다양한 형태로 화학적 변화를 거치면서 발생하는 산소는 다른 물질들의 산화를 유발 시킨다. 이와 같은 화학적 변화는 토양 용액내에서 KClO₃-Can/Sod 복합체로부터 유출되는 KClO₃에서도 기대된다. 따라서, 당해 년도에서는 이와 같은 원리에 근거하여 토양내에 잔류하는 각종 유해 유기성 오염물의 산화양상을 조사함으로써 토양내에서의 행동을 유추함과 동시에 유기성 오염물의 제거 효과를 규명코자 한다.

본 연구에 사용된 유해성 유기물은 2,4-D로서 화학적 구조는 아래와 같다.

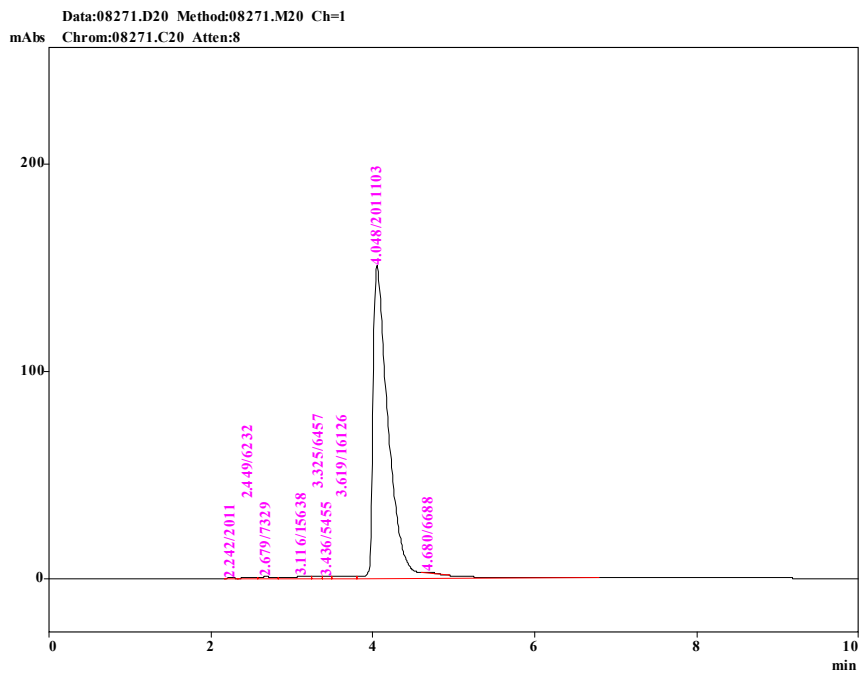


이 물질은 dichlorobenzene과 ester bond로 연결된 -CH₂COOH group이 산화 반응에 의하여 분해될 수 있을 것으로 판단되어 대표적으로 선택되었다.

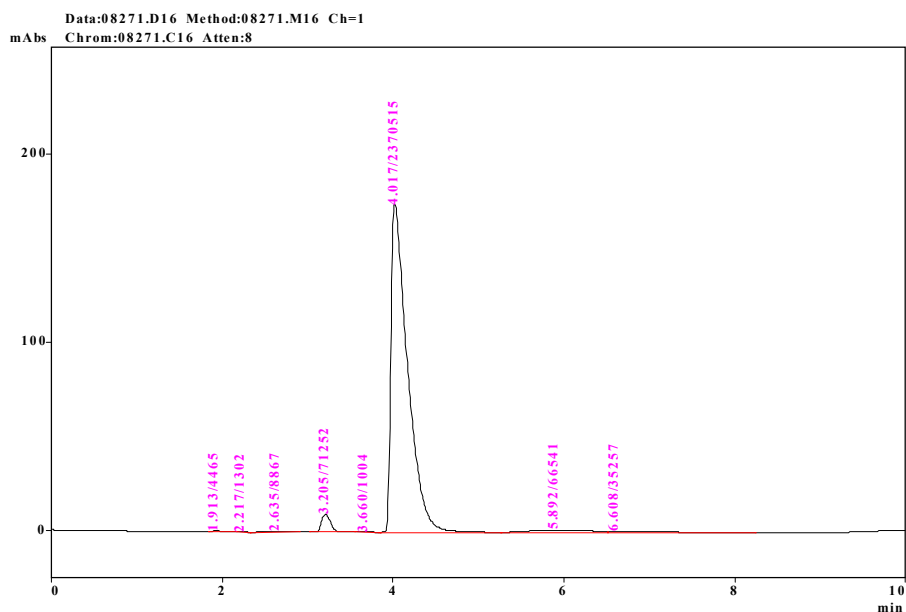
수용액 상에서 KClO₃-Can/Sod 복합체의 처리에 의한 2,4-D의 분해양상은 단순 Can/Sod 제올라이트 및 유리 KClO₃을 처리한 결과와 비교 분석하여 조사되었다.



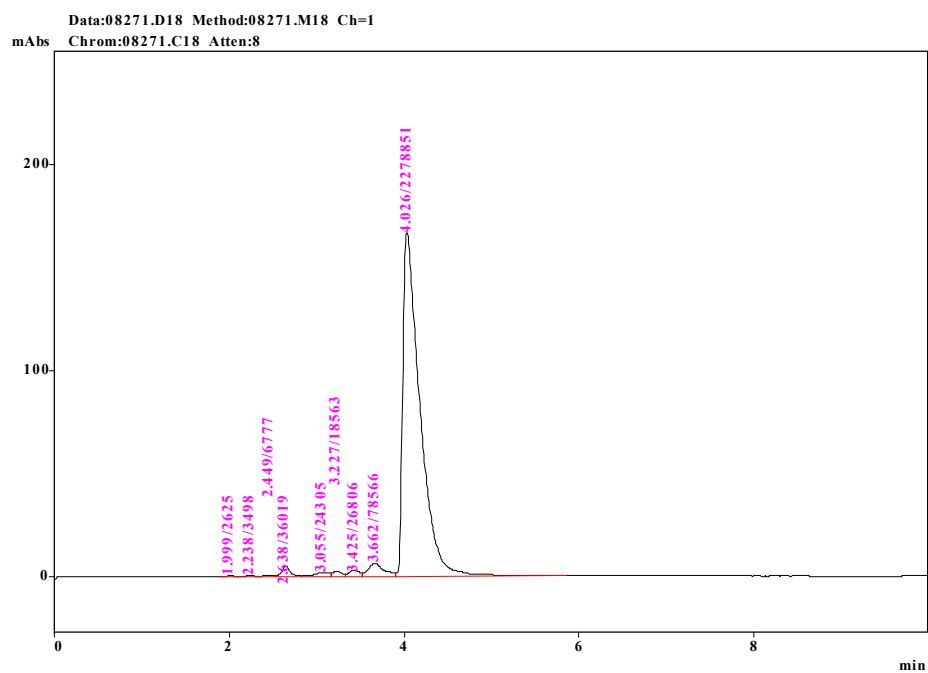
A) 2,4-D solution



B) 2,4-D solution treated with Can/Sod zeolite for 2 days.



C) 2,4-D solution treated with KClO₃ salt for 2 days



D) 2,4-D solution treated with KClO₃-Can/Sod complex for 2 days.

Fig. 29. HPLC spectra of 2,4-D in various treatments.

Fig. 29는 처리 2일 뒤의 HPCL 분석 spectrum들을 나타내고 있다. 2,4-D의 수용액을 상온에서 2일 방치한 spectrum에서는 4분의 retention time에서 2,4-D가 주 peak로 확인되었으며 이후 5분대에 적은 peak가 불순물로서 검출되었다. 단순 Can/Sod 제올라이트를 처리한 시료에서는 4분대의 2,4-D peak만 검출되었으며 5분대의 적은 peak는 검출되지 않았다. 이는 제올라이트가 이 불순물을 흡착한 결과로 판단된다. 한편, 유리 $KClO_3$ 나 $KClO_3$ -Can/Sod 복합체가 처리된 시료에서는 4분대의 2,4-D가 검출되기 이전에 무처리 혹은 단순 제올라이트 처리에서는 발견되지 않았던 새로운 물질들이 뚜렷이 검출되었다. 또한, 용액중의 2,4-D의 농도도 감소된 것으로 나타났다. 이와같은 결과는 2,4-D가 $KClO_3$ 에 의하여 분해되어 분해산물들이 검출되기 때문으로 판단된다. 2,4-D는 산화반응에 의하여 2,4-chlorophenol류가 생성되며 분해되는 것으로 추정된다. 현재, 경시적인 2,4-D의 분해양상이 정량적으로 진행되고 있다.

제 4절 염이 occlusion된 제올라이트와 식물체의 상호작용

1. 활성염-제올라이트 복합체의 합성

재배실험을 위하여 $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-Na-P1}$ complex가 대량으로 합성되었다. 합성에 사용된 제올라이트는 경제성과 광물의 활용성을 고려하여 석탄회 (fly ash)에서 합성된 Na-P1형 제올라이트성 물질을 활용하였다. 원료로 사용된 Na-P1형 제올라이트성 물질의 XRD pattern과 complex로 합성된 complex의 X-선 회절분석 결과는 Fig. 30에 나타내었다.

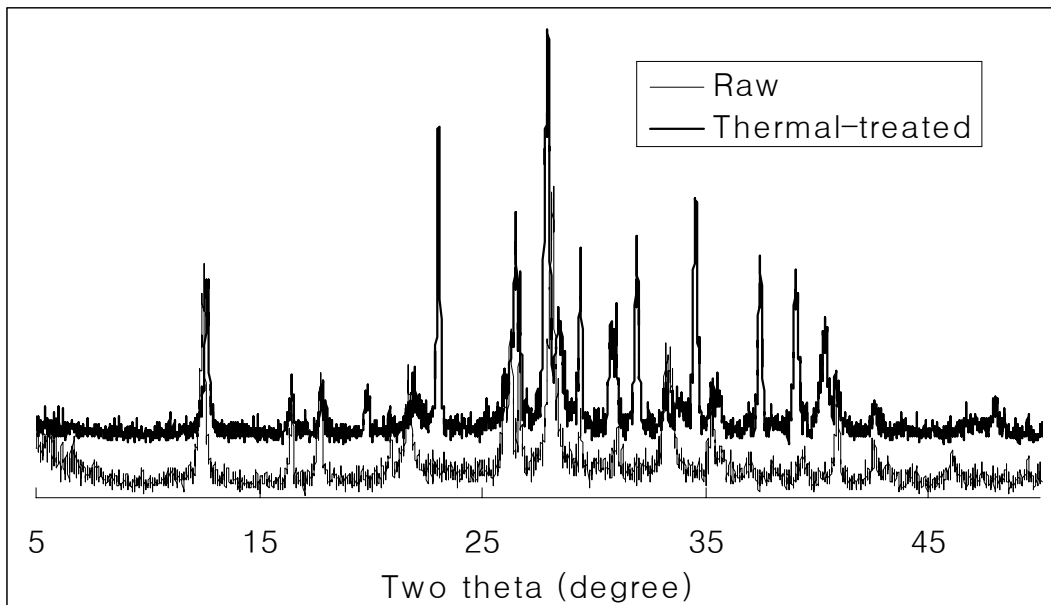


Fig. 30. XRD patterns of Na-P1 and $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NaP1}$ complex.

제올라이트성 물질은 Na-P1이 main peak로 나타났으나, fly ash의 주 결정광물인 quartz와 mullite가 함유되어 있는 것으로 관찰되었다. $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NaP1}$ complex는 Na-P1 zeolite peak 이외에 KNO_3 와 NH_3NO_3 염의 peak가 나타난 것으로 보아 occlusion된 염과 과잉의 염이 공존하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 과잉의 염의 존재는

염의 일부를 속효성으로 활용하기 위하여 세척과정을 거치지 않았기 때문이다. 또한 이러한 결과로 볼 때, 다양한 염을 혼합하여 열처리하여도 Na-P1 zeolite 구조의 결정성에는 영향이 없는 것으로 나타났다.

Table 8는 Na-P1 제올라이트성 물질과 KNO₃-NH₄NO₃-NaP1 complex를 X-선 형광분석기로 무기성분의 함량을 조사한 결과이다. Na-P1 제올라이트성 물질의 조성은 SiO₂, Al₂O₃ 및 Fe₂O₃가 다량 함유되어 있으나 비료성분인 P₂O₅, CaO 및 K₂O가 소량 함유되어 있다. 그러나 KNO₃-NH₄NO₃-NaP1 complex는 SiO₂, Al₂O₃ 및 Na₂O 함량이 급격히 감소한 반면에 비료성분인 K₂O는 KNO₃의 혼합에 의해 함량이 1.8%에서 37.3%로 급격히 증가하였다.

Table 8. Elemental composition of Na-P1 and complex.

Sample	%								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	etc.
Na-P1	48.0	27.8	9.3	0.3	0.6	3.7	5.8	1.8	2.7
Complex	23.4	12.2	16.2	0.2	-	5.4	1.4	37.3	3.9

염의 혼합비 및 혼합량은 재배실험을 위하여 선별된 작물인 방울토마토의 표준 시비법에 제안된 N 및 K 함량에 준하여 그 비율을 조절하여 열처리하였다. 염의 일부는 occlusion되었으며, 그 나머지는 제올라이트 입자에 피막되어 유출성 조절 및 속효성 비료로 이용될 수 있다. Occlusion된 염의 정확한 함량은 현재 확인 중에 있다.

X-선 회절분석에 의하여 K의 존재를 확인하였으나 NH₄NO₃ 염이 공존하는 것을 확인하기 위하여 TGA 분석한 결과는 Fig. 31과 같았다.

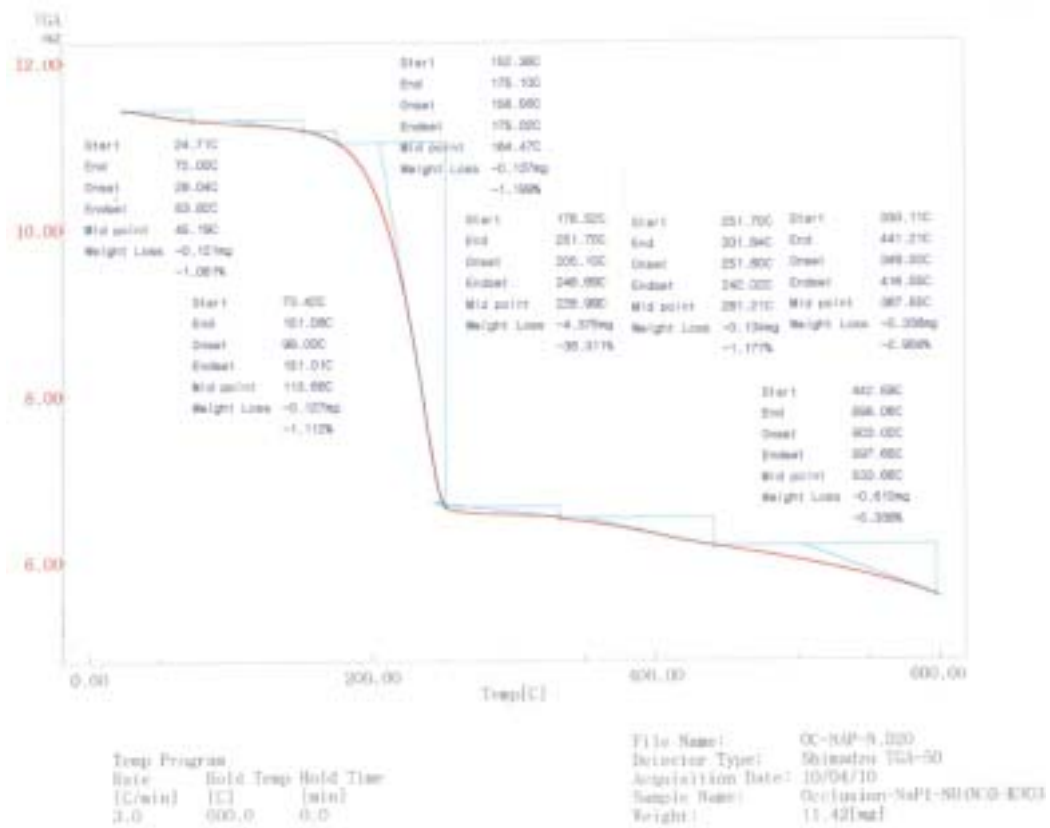


Fig. 31. TGA curve of complex

본 실험에 사용된 제올라이트성 물질과 $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NaPI}$ complex의 형태는 Photo 1과 같다.



Photo 1. Images of thermal complex and raw complex

원료 및 고부가성 제올라이트 비료는 입단 size의 조절이 용이하므로 본 실험에서는 0.25-2.0mm 크기로 조절 및 선별하여 사용하였다.

2. 포장실험 방법

1) 재배시험

재배시험은 대구시 북구 학정동 소재 경상북도농업기술원 환경조절온실내의 시험포장에서 수행하였다.

2) 재배방법

재배시험의 공시품종으로는 배추는 뉴서울종묘 결구배추로서 「월암」, 방울토마토는 다끼이 종묘의 「꼬꼬」를 사용하였다. 본 재배시험에서 사용된 비료는 KNO_3 와 NH_4NO_3 가 occlusion된 완효성 zeolite비료(ZCF), KNO_3 와 NH_4NO_3 를 zeolite에 단순 혼

합한 비료(ZMF), 대조구로서 3요소 표준시비구(SF)는 요소, 용성인비, 염화가리를 사용하였다.

처리구는 표준시비구(SF : Standard fertilization), 완효성 zeolite비료 시용구(ZC ; Occluded zeolite complex fertilization)와 zeolite와 혼합염의 단순 혼합 시용구(ZM ; Mixed zeolite fertilization)로 3개의 처리구를 두었으며, 시험 pot는 배추는 $\phi 35\text{cm} \times \text{H}40\text{cm}$ 크기의 원통형 pot에, 방울토마토는 가로 $35\text{cm} \times$ 세로 $60\text{cm} \times$ 높이 30cm 의 직사각형 pot에 토양을 충전 시킨 후 시험 pot배치는 완전임의 난괴법 5반복으로 처리하였다.

시비량은 노지배추에 대한 표준시비량 N-P₂O₅-K₂O를 성분량으로 24-16.4-23.8 kg/10a, 방울토마토는 시설재배지 방울토마토의 표준시비량 10a당 질소 22.6kg, 인산 10.6kg, 칼리 11.9kg을 pot용적으로 환산한 실량의 비료를 전량 기비로 처리하였다. 표준시비구에 사용된 비종은 요소, 용성인비, 염화가리이며, 완효성 zeolite비료 시용구와 zeolite와 혼합염의 단순 혼합 시용구에는 충전량기비로 충분히 섞이도록 전층시비를 하였다.

재배방법은 배추는 파종후 분엽 3~4엽기의 묘를 각 pot당 1포기씩, 방울토마토는 파종후 60일간의 육묘를 거친후 분엽 5~6엽때 각 pot당 2주씩 정식하였다. 식물체와 토양분석은 농업기술연구소 토양화학분석법에 준하였고, 식물체중 무기성분분석은 습식분해 후 질소는 Kjeldahl법, 인산은 Ammonium vanadate법, K₂O, CaO, MgO는 ICP(Perkin-Elmer, Optima 3200RL)로 분석하였다. 토양의 이화학성 분석중 토성은 Pipet법, pH는 초자전극법, 유효인산은 Lancaster법, 유기물은 Tyurin법, 치환성 양이온은 1N-NH₄OAc 침출 후 ICP로 분석하였다. 생육시기별 토양중 T-N은 Kjeldahl법으로 분석하였고, NO₃-N, NH₄-N 분석은 2N-KCL용액으로 침출후 Kjeldahl증류법으로 측정하였다. 엽색도와 당도는 각각 chlorophyll meter (Minolta Co. SPAD, Japan), 굴절당도계(°

Brix)로 측정하였다.

본 연구의 pot 실험의 포트재배 진경은 Photo 2와 같았다.



Photo. 2 Image of pots for plants growth experiment.

3. 배추재배시험 결과

1) 시험전 토양이화학성

본 연구에 사용된 토양의 이화학적 특성은 Table 9와 같았다.

Table 9 Physico-chemical properties of soil used in the experiment.

pH (1:5)	EC (dS/m)	O.M (g/Kg)	P ₂ O ₅ (mg/Kg)	Exch. Cations(cmol ⁺ /Kg)			Composition(%)			Texture
				K	Ca	Mg	Sand	Silt	Clay	
6.5	0.49	15.4	313	0.3	5.3	1.1	24.4	20.6	55.0	식양토

토양의 pH는 6.5, 유기물함량 15.4 g/Kg, 인산이 313 mg/Kg 으로서 토성은 식양토이었다.

밭토양의 화학특성 최적범위인 pH 6.0~6.5, 유기물 20~30 g/Kg, 유효인산 300~500mg/Kg과 비교할 때 유기물 함량이 약간 부족한 것으로 나타났으나 기타 성분들은 밭토양 최적범위를 나타내었다.

2) 시험후 토양이화학성변화

시험 후 토양의 이화학적 특성은 Table 10과 같았다.

Table 10. Physico-chemical properties of soil after chinese cabbage.

Treatment	pH (1:5)	EC (dS/m)	O.M (g/Kg)	P ₂ O ₅ (mg/Kg)	Exch. Cations (cmol ⁺ /Kg)		
					K	Ca	Mg
NF	6.6	0.39	17.7	321	0.24	5.68	1.44
SF	6.7	0.66	19.6	344	0.56	5.65	1.77
ZCF	6.8	0.45	18.2	335	0.49	5.64	1.79
ZMF	6.9	0.52	17.9	339	0.50	6.01	1.80

시험 후 토양의 이화학적 특성에 있어 시험전 토양특성과 비교하여 무비구의 경우 일부 무기성분이 감소되었으나, 처리구는 대부분의 화학성이 약간 증가하는 경향을 보였으며 각 성분 공히 무비구에 비해서는 처리구에서 높은 경향을 나타내었다. 유기물과 인산은 3요소 표준시비구에서 다기능성 제올라이트 비료와 염단순혼합 시용구에 비해 약간 높은 경향을 보여 주었다.

특히 전기전도도(EC)에 있어서는 다기능성 제올라이트 비료구가 다른 처리구에 비해 0.45 dS/m로 3요소 표준시비구에 비해 매우 낮게 나타났으며, 무비구에 비해 약간 높게 나타났다.

이는 임 등이 배추 수확후 토양분석결과 무처리에 비하여 처리에 관계없이 토양 중 3요소함량이 증가한다는 결과와 일치하였으며, 다기능성 제올라이트 비료의 시용은 3요소 비료에 비해 염류의 장애를 감소시킬 것으로 판단된다.

3) 수확기 식물체중 화학성분

수확기 배추의 엽중 화학성분량은 Table 11과 같았다.

Table 11 Nutrient content in leaves of Chinese cabbage at harvesting stages

Treatment	T-N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO
(%)					
NF	2.55	1.34	6.62	2.11	0.58
SF	3.14	1.61	7.57	3.01	0.85
ZCF	3.49	1.52	6.83	2.77	0.64
ZMF	3.24	1.55	6.01	2.99	0.70

엽중 화학성분량에 있어서는 질소함량은 다기능성 제오라이트 비료구에서 인산, 가리 흡수량은 3요소 표준시비구에서 높은 것으로 나타났다. 염단순혼합 시용구에서 K, Mg의 함량이 높아진 것은 시용한 제오라이트에 함유된 무기성분에서 유래되어 높아진 것으로 판단된다.

안 등은 식물체중의 무기성분함량과 흡수량은 질소와 가리는 시비량이 증가할수록 식물체중의 질소와 가리의 함량도 증가되는 경향이며 인산의 경우에는 시험전 토양의 그 차이가 크지않다 하였다.

오 등은 요소의 시용량이 증가할수록 시용된 요소의 질산화과정에서 생성된 H⁺의 증가에 의해 토양의 pH는 낮아지며, 이 산성이 토양가리의 이용률을 높인다 하였다.

따라서, 3요소 표준시비구에서 인산 및 가리의 함량이 높은 것은 전량기비로 시용한 요소의 질산화 작용에 기인한 것으로 판단되며, 다기능성 제오라이트 비료구는 occlusion된 NH₄NO₃를 생육에 필요한 만큼 서서히 용출시켜 완효성효과가 원인으로 판단되어 진다.

수확기 배추의 뿌리 중 화학성분량은 Table 12와 같았다.

Table 12 Nutrient content in root of Chinese cabbage at harvesting stages

Treatment	T-N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO
(%)					
NF	1.46	2.03	4.27	0.79	0.45
SF	1.78	1.83	4.57	0.74	0.31
ZCF	2.45	1.61	3.92	0.75	0.24
ZMF	2.24	1.49	3.90	0.72	0.24

배추의 뿌리중 화학성분량의 비교에 있어 전질소만이 다기능성 제올라이트 비료와 염단순혼합 시용구에서 높게 나타났으며, 인산 및 칼슘은 오히려 무비구에서 높게 나타났다. 그리고 엽중 화학성분함량과 비교할 때 인산함량만이 뿌리에서 높고 나머지 성분들은 엽중함량이 높게 나타났다. 이는 임 등의 보고에서 수확후 배추중의 양분함량에서 N, Ca 및 Mg의 경우는 지상부(잎)에서 지하부에 비하여 높은 함량을 나타내고 있으며 인산은 오히려 지하부에 더 많이 함유하며, Ca, Mg함량은 무처리에서 높은 함량을 나타낸다는 결과와 일치하였다.

4) 토양중 NH₄-N의 함량변화

이식후 토양중 암모니아태질소의 함량변화는 Fig. 32와 같았다

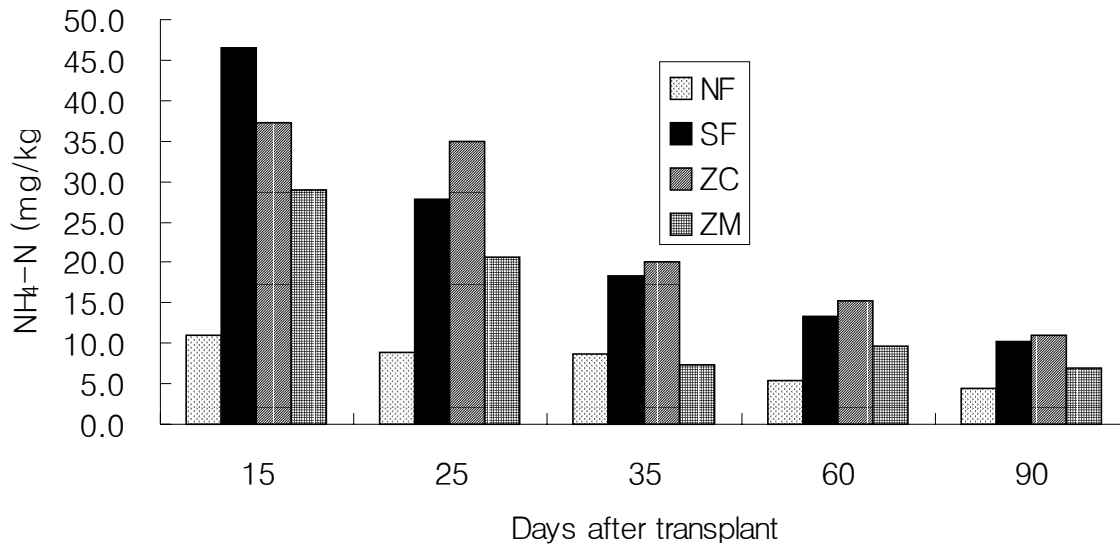


Fig. 32 The Change of $\text{NH}_4\text{-N}$ content in soil at days after transplanting.

재배기간의 경과에 따른 토양중 $\text{NH}_4\text{-N}$ 함량의 변화는 전체적으로 시간이 경과할수록 감소하는 경향이었으며 15일 경과시에는 3요소 표준시비구에서 가장높게 나타났으나 25일부터는 오히려 다기능성 제오라이트 비료구에서 높게 나타났다. 또한 시기별 변화에 있어서도 3요소 표준시비구는 $\text{NH}_4\text{-N}$ 함량이 감소되는 정도가 다기능성 제오라이트 비료구보다 급격한 감소를 나타내었다. 이는 3요소 표준시비구의 경우 질소비료로서 요소를 시용한 결과 시용 후 바로 용해되어 질산태질소로 전환되므로 급격한 감소를 나타내는 것으로 판단되며, 다기능성 제오라이트 비료군은 생육후기까지 occlusion된 $\text{NH}_4\text{-N}$ 가 계속적으로 용출된 결과로 볼 수있다.

따라서, 다기능성 제오라이트 비료의 완효성효과에 의해 $\text{NH}_4\text{-N}$ 가 생육후기까지 지속적으로 용출되는 것을 확인할 수있었다.

5) 토양중 NO₃-N의 함량변화

이식후 재배기간에 다른 토양중 NO₃-N의 함량변화는 Fig. 33과 같았다.

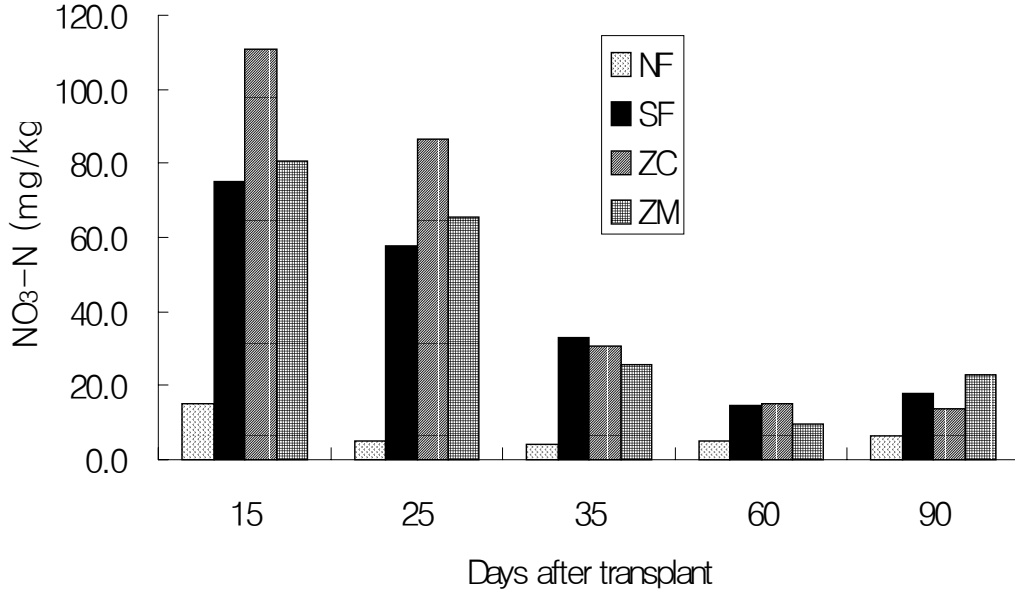


Fig. 33 The Change of NO₃-N content in soil at days after transplanting.

재배초기에는 다기능성 제오라이트 비료구에서 NO₃-N의 함량이 3요소 표준시 비구에 비하여 높게 나타났으나 생육후기에서는 거의 같은 함량을 나타내었다. 이는 다기능성 제오라이트 비료는 occlusion재료로서 질산암모늄(NH₄NO₃)과 질산칼륨(KNO₃)을 사용한 결과 NH₄-N보다는 NO₃-N 형태로 더 많이 용출되어 NO₃-N 함량이 높은 것으로 판단되며, 3요소 표준시비구는 용해된 요소태질소가 암모니아태로 전환된 후 산화작용에 의해 질산태로 변화하므로 초기에는 오히려 다기능성 제오라이트 비료구보다 낮은 것으로 판단된다.

수확을 마친 후인 이식후 90일째 토양조사에서는 염단순혼합 시용구가 가장 높

은 것으로 나타났다. 이는 염단순혼합시용구는 시용후 암모니아태 질소가 제오라이트 동공내로 흡착된 결과 높아진 것으로 판단된다.

과 등⁶⁾은 토양의 질산태질소함량과 배추의 수량 및 질소흡수량과는 유의한 상관관계가 있으므로 시설배추의 질소시비량추천은 토양의 질산태질소함량에 따라 이에 맞는량을 사용하여야 배추의 안전생산이나 질산태 질소의 과잉축적을 예방하여 토양의 질을 향상시킬 수 있다 하였다.

따라서, 다기능성 제오라이트 비료는 배추생육에 매우 효과적인 비료로서 판단된다.

6) 토양중 K의 함량변화

이식후 재배기간에 다른 토양중 K의 함량변화는 Fig. 34와 같았다.

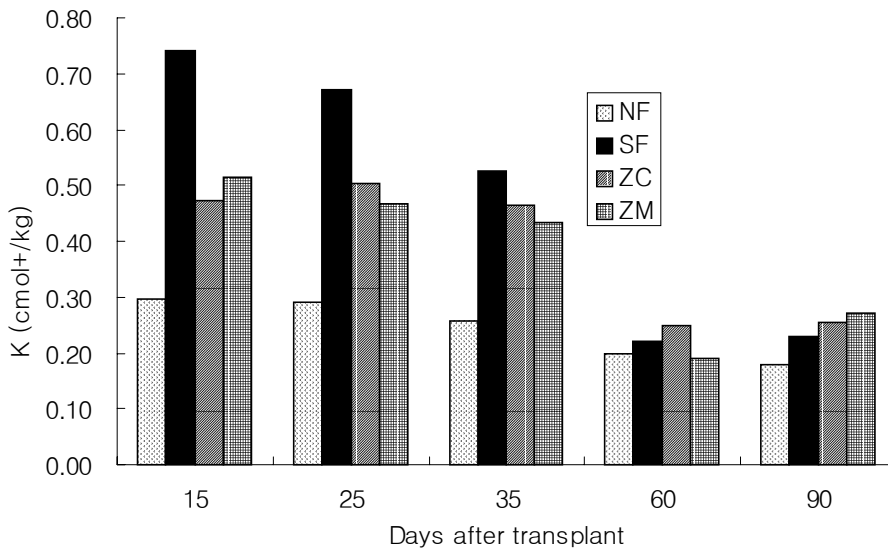


Fig. 34 The Change of K content in soil at days after transplanting.

재배기간이 경과함에 따라 토양중 K함량의 변화는 $\text{NH}_4\text{-N}$ 함량의 변화와 비슷한 경향을 나타내었다. 토양중 K함량은 재배일수가 경과함에 따라 감소하였으며, 특히 3요소 표준시비구에서는 커다란 감소를 나타내었다. 이는 안 등 토양의 유효인산, 질산태 질소 및 치환성양이온 함량은 정식후 일수가 경과함에 따라 현저히 감소하는데, 그 감소폭은 질소와 가리는 매우 크나 석회, 고토 및 인산은 적은 경향이었던다는 보고와 일치하였다. 처리구간의 차이에 있어서는 초기에는 3요소 표준시비구가 매우 높게 나타났으나 후기에서는 처리간 토양중 K함량은 커다란 차이를 나타내지 않았다.

따라서 토양중 K함량의 변화에 있어서도 다기능성 제오라이트 비료구는 3요소 표준시비구에 비하여 변화가 적은 것은 다기능성 제오라이트 비료의 완효성효과에 기인된 것임을 확인할 수 있었다.

7) 수확기 생육특성

배추의 수확기 생육사진은 Photo 3과 같았다.



Photo 3. Image of Chinese cabbage at harvest stage

수확된 배추의 절단면을 나타낸 것으로 다기능성 제올라이트 비료구가 결구된 모습이 단단하며 큰 것으로 나타났다.

오 등은 배추의 총수량에서는 요소비료와 질안비료 간의 차이는 적으나, 가식부 위에서는 요소에서보다 질안처리구에서 높은 경향을 보여 질안은 겉잎보다 속잎을 잘 키운다 하였다.

따라서 다기능성 제올라이트 비료의 사용은 배추의 수량 및 품질증대에도 효과적일 것으로 판단된다.

수확기의 생육특성은 Table 13과 같았다.

Table 13 Characteristics of chinese cabbage at harvesting stages

Treatment	Plant Height (cm)	Plant Diameter (cm)	Fresh weight (g)	Leaf color (Degree)
NF	30.0	14.8	1,520	33.1
SF	38.6	18.2	2,200	37.3
ZCF	40.8	20.3	2,350	41.3
ZMF	40.6	19.4	2,240	38.1

배추의 생육특성에 있어 모든 처리가 무비구에 비해서는 생육 및 수량(생체중)에 있어 높은 결과를 나타내었으며 다기능성 제올라이트 비료구가 가장 높은 것으로 나타났다. 이는 다기능성 제올라이트 비료는 occlusion된 NH_4NO_3 가 서서히 용출되어 관수시 질소비료의 유실을 감소시키며, 피막된 염에 의한 속효성과 occlusion된 염에 의한 완효성효

과를 모두 발현하여 수량증가를 가져온 것으로 판단된다.

특히, 엽색도에 있어 다기능성 제오라이트 비료구가 가장 짙은 것으로 나타나 수확기에도 충분한 질소의 공급이 이루어지고 있는 것으로서 판단되었다.

완효성비료는 단기간내 작물생육을 좋게하는 효과를 기대하기는 어렵다. 따라서 본 시험에서도 완효성비료의 시용이 3요소 표준시비구에 비하여 배추의 수량을 현저히 높일 것은 기대할 수 없는 것이 사실이다. 그래서 본 시험에 사용된 다기능성 제오라이트 비료의 시용이 실제 작물재배에서 어떠한 영향을 미치는가를 밝히는 것이 중요하다.

따라서 다기능성 제오라이트 비료의 배추 pot시험을 수행한 결과 생육 및 토양중 양분의 함량변화 등을 종합하면 다기능성 제오라이트 비료는 속효성, 완효성효과 및 염의 피해를 줄이는 토양개량성효과도 가지는 것으로 나타났다. 토양중 질소함량의 변화에 있어서도 질산태질소와 암모니아태질소의 적절한 용출에 따라 품질면에서도 효과적이며, 수량에 있어서도 효과적인 것으로 판단되었다.

4. 방울토마토 재배시험 결과

개발된 다기능성 제올라이트 비료의 시비효과를 알아보기 위하여 방울토마토재배에 시용한 결과 토양화학성, 식물체 중 함유량 변화, 수량 및 품질에 미치는 영향을 알아보기 위하여 실험을 수행한 결과는 다음과 같았다.

1) 시험전 토양의 이화학성

방울토마토 재배실험에 사용된 토양은 Table 14와 같았다.

Table 14. Physico-chemical properties of soil used in the experiment.

pH (1:5)	EC (dS/m)	T-N (g/kg)	OM (g/kg)	Ava.P ₂ O ₅ (mg/kg)	Exch. Cation(cmol ⁺ /kg)			Soil Texture
					K	Ca	Mg	
6.5	0.44	11.6	15.75	313	0.35	5.31	1.01	CL

공시토양은 pH가 6.5, 유기물 15.8 g/kg, 유효인산 313 g/kg 및 토성은 식양토이었다. 시설재배토양의 전국평균 pH 6.0 보다는 약간 높았으나 시설재배토양 pH의 적정수준(pH 6.0~6.5) 에는 적당하였다. 유기물은 시설재배지 평균함량 29 g/kg보다 낮았으며, 유효인산 평균함량 893.3 g/kg보다는 낮게 나타났다.

2) 시험기간중 토양중 화학성변화

(1) 암모니아태 질소 (NH₄-N)

방울토마토 생육기간 중 각각의 처리구에서 토양의 암모늄태 질소 함량을 시기

별로 조사한 결과는 Fig. 35와 같았다.

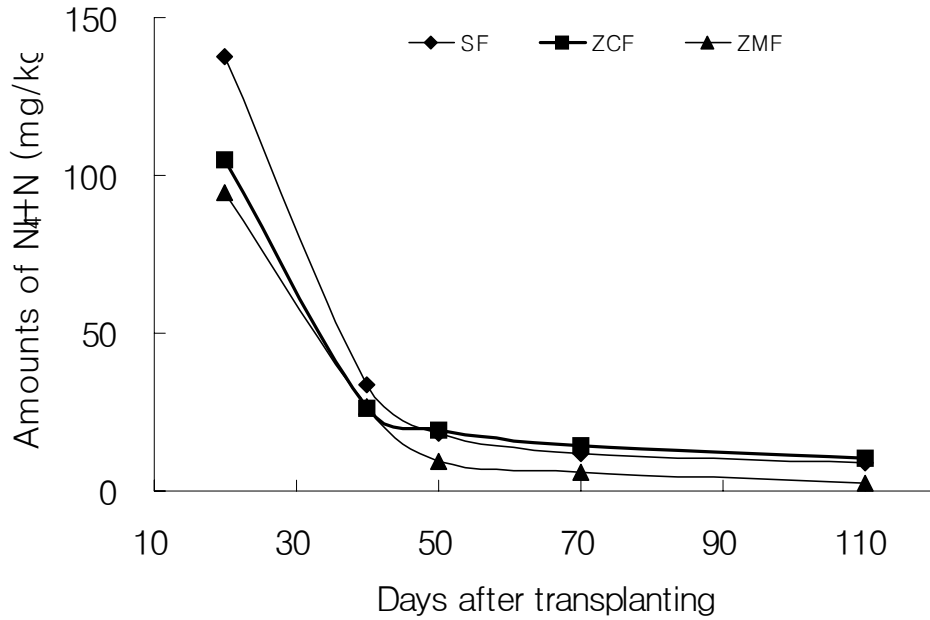


Fig. 35. The Change of NH₄-N content in soil at days after transplanting.

재배기간이 경과함에 따라 전처리구 공히 토양 중 NH₄-N의 함량은 감소하였으며 다기능성 제오라이트 비료구에서는 3요소 표준시비구에 비하여 감소하는 정도가 적게 나타났다. 그리고 생육초기에는 3요소 표준시비구에서 가장 높게 나타났으나 생육후기에는 다기능성 제오라이트 비료구와 거의 비슷한 수준을 유지하였다.

이러한 경향은 다기능성 제오라이트 비료도 외표면에 있는 비료성분은 속효성으로 작용하고 내부공극에 있는 비료성분은 서서히 용출된 결과로 판단되어 진다.

(2) 질산태 질소 ($\text{NO}_3\text{-N}$)

방울토마토 생육기간 중 각각의 처리구에서 토양의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 함량을 시기별로 조사한 결과는 Fig. 36과 같았다.

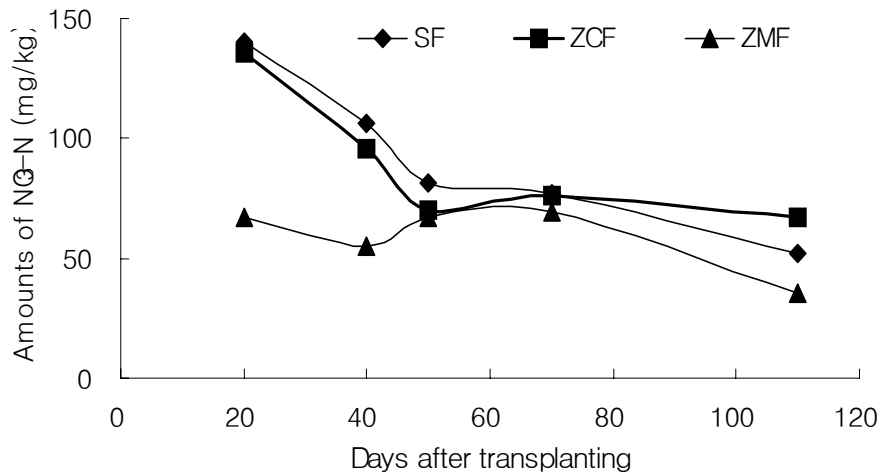


Fig. 36. The Change of $\text{NO}_3\text{-N}$ content in soil at days after transplanting.

$\text{NO}_3\text{-N}$ 의 함량변화역시 후기에 감소하는 경향이었으나 3요소 표준시비구에서는 감소가 명백하였으나 다기능성 제오라이트 비료구에서는 일정수준으로 유지되는 것으로 나타났다. 염단순혼합 시용구에서는 감소, 증가후 감소의 변화를 나타내었는데 이는 비료에서 해리된 NH_4^+ 의 제오라이트에 흡착후 용출되기 때문으로 판단된다.

안 등은 비료의 시비량이 과다하게 많으면 방울토마토의 크기가 작아져서 수량이 감소한다고 보고하였으며, 장 등¹⁰⁾은 시비되는 비료 중 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 비율이 과도할 경우 독성을 나타내며, $\text{NH}_4\text{-N}$ 를 낮은 농도로 지속적으로 공급하면 식물뿌리의 생육이 촉진됨과 동시에 비료가 시용된 부위주변에 많은 잔뿌리가 얽힌 화환모양의 뿌리체계를 형성하

여 식물생육을 촉진함은 물론 수량도 증대된다 하였다.

따라서 질소성분의 토양중 함량변화를 종합해보면 다기능성 제올라이트 비료는 방울토마토에 적당한 $\text{NO}_3\text{-N}$ 및 $\text{NH}_4\text{-N}$ 를 적당한 농도로 지속적으로 공급하여 수량증대에 기여할 것으로 판단된다.

(3) 칼륨 (K)

방울토마토 생육기간 중 각각의 처리구에서 토양의 칼륨 함량을 시기별로 조사한 결과는 Fig. 37과 같았다.

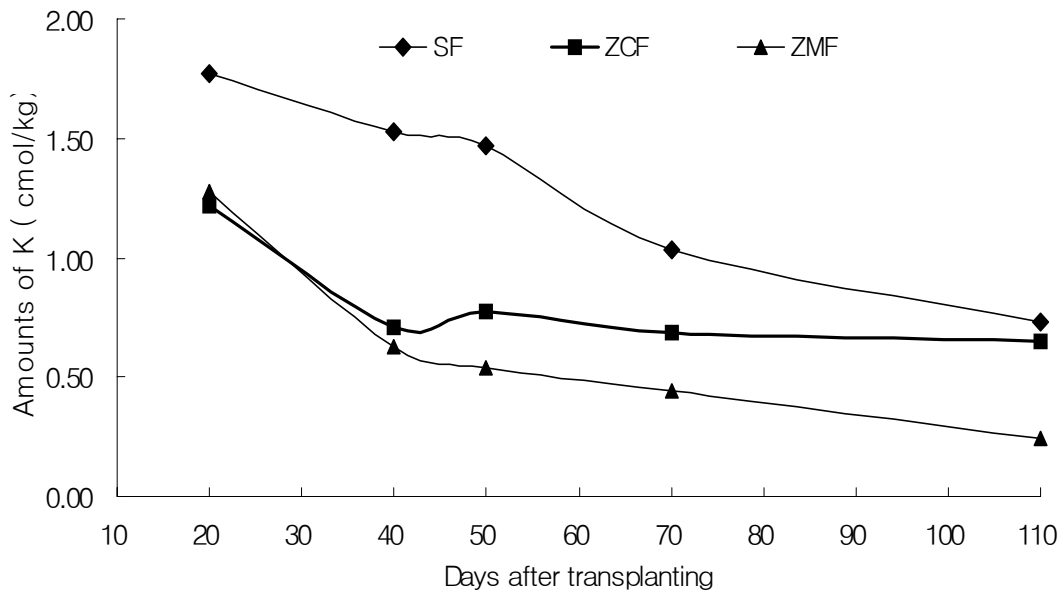


Fig. 37. The Change of $\text{NO}_3\text{-N}$ content in soil at days after transplanting.

토양중 K함량은 전기간 3요소 표준시비구에서 높게 나타났으며 시기별 변화경향은 질소에서와 거의 같은 경향을 나타내었다. 이러한 원인에서 다기능성 제올라이트 비료

는 토양중 양분의 함량변화로 보아 완효성효과를 나타내는 것으로 나타났다.

(4) 전기전도도 (EC)

방울토마토 생육기간 중 각각의 처리구에서 토양의 전기전도도를 시기별로 조사한 결과는 Fig. 38과 같았다.

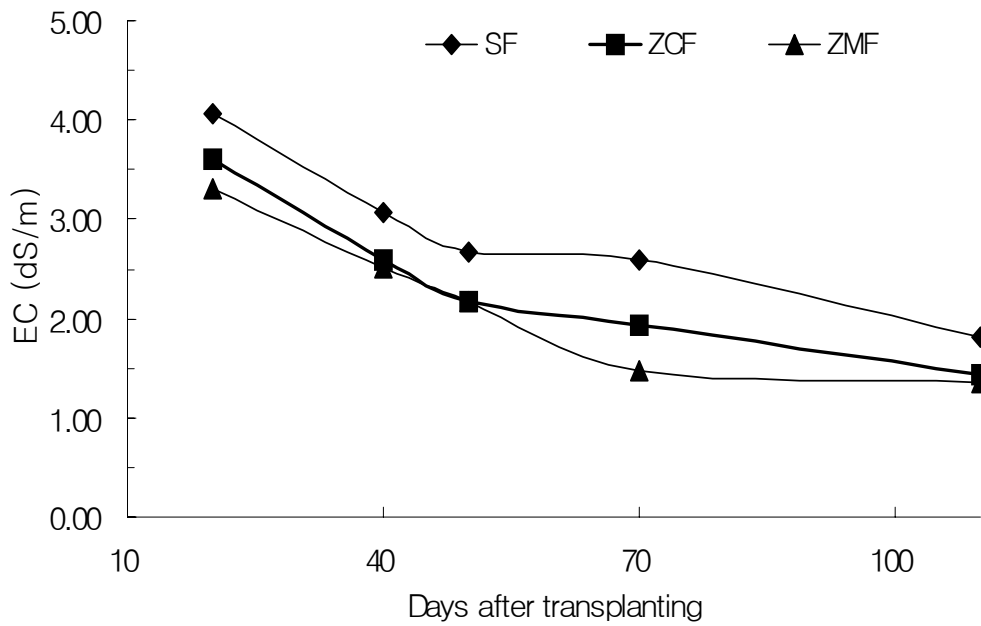


Fig. 38. The Change of EC in soil at days after transplanting.

생육시기별 토양중 전기전도도(EC)의 변화에 있어 생육후기로 갈수록 점차감소 하였으며 다기능성 제오라이트 비료구가 3요소 표준시비구에 비하여 전 생육기간동안 낮게 나타났다.

방울토마토는 생육기간이 길고 양분요구도가 높아 많은 양을 장기간 수확하려

고 화학비료 및 유기질 비료를 과다시비하고 있어 토양중 양분함량이 과다하게 축적되는 문제점^{11,12)}이 있다.

따라서, 다기능성 제오라이트 비료는 염류축적을 줄이는데도 좋은 효과를 보일 것으로 판단되어 진다.

(5) 토양반응(pH)

방울토마토 생육기간 중 각각의 처리구에서 토양의 pH를 시기별로 조사한 결과는 Fig. 39와 같았다.

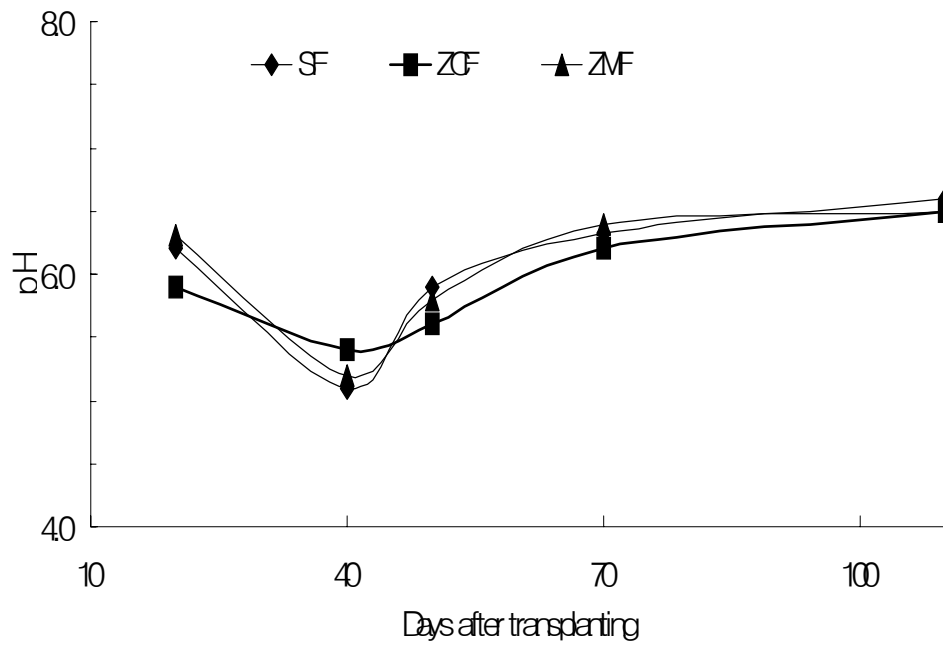


Fig. 39. The Change of pH in soil at days after transplanting..

생육기간중 토양 중 pH의 변화는 40일 부근까지 감소하다가 재배후기에는 증가하는 것으로 나타났다. 3요소 표준시비구와 비교하여 다기능성 제오라이트 비료구는 감소폭이 적은 것으로 나타났다.

이러한 결과는 모든 작물재배에 있어 요소를 시용할 경우 질산화작용에 따라 초기에 토양의 pH가 감소하므로 다기능성 제오라이트 비료구는 많은 양이 NO₃-N 형태로 용출되므로 pH의 변화가 적은 것으로 판단된다.

3) 생육현황

(1) 초장

생육시기별 각 처리구의 초장을 조사한 결과는 Fig. 40과 같았다.

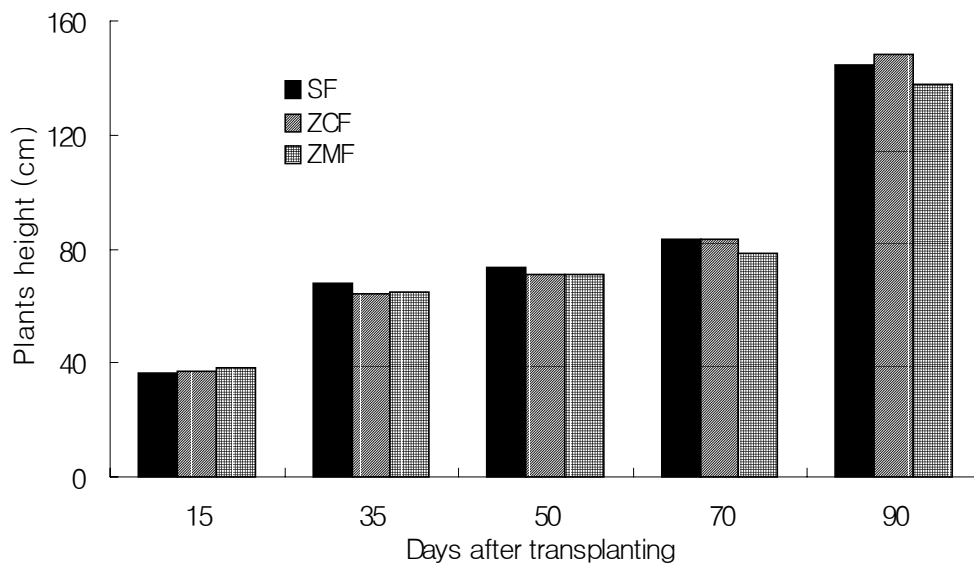


Fig. 40. Plant height of mini tomatoes at days after transplanting.

초장의 변화는 이식후 기간이 증가함에 따라 계속적으로 증가하고 있는 것으로

나타났으며, 처리간에는 뚜렷한 차이가 없었다.

따라서, 다기능성 제오라이트 비료는 3요소 표준시비구와 차이가 없는 것으로 보아 작물생육에는 저해작용은 없는 것으로 판단되었다.

(2) 잎색도

생육시기별 각 처리구의 엽색도를 조사한 결과는 Fig. 41과 같았다.

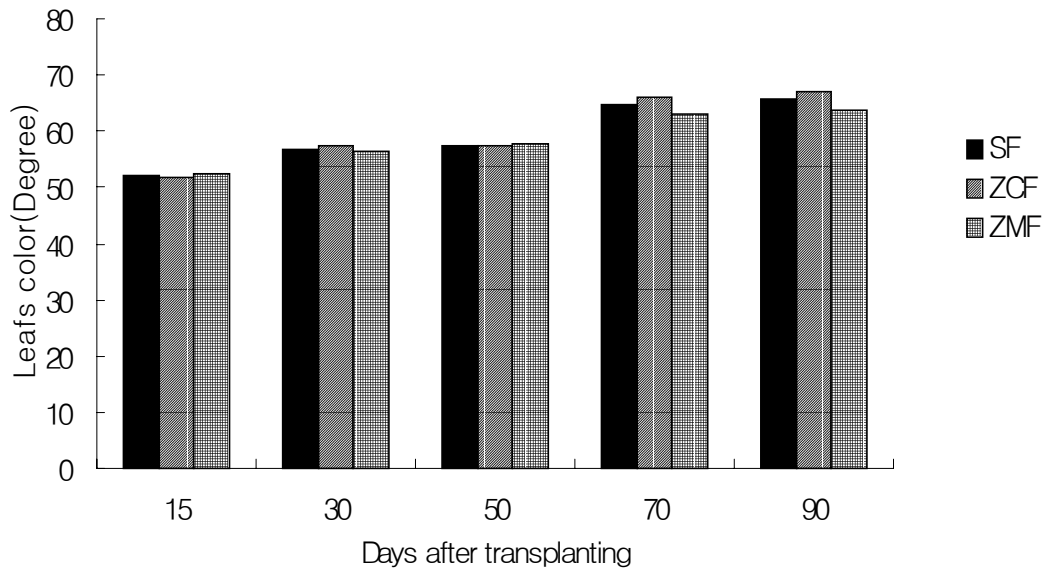


Fig. 41. Leafs color of mini tomatos at days after transplanting.

이식후 재배기간이 경과함에 따라 약간의 증가는 나타내었으나 처리간에는 약간의 차이만 보여질뿐 유의성있는 차이는 보이지 않았다.

이는 방울토마토의 재배특성상 영양상태만 양호하면 수확과 함께 생식생장이 균형을 이루면서 생육하기 때문에 보통 8단 이상재배를 하고 있어¹²⁾ 생육초기의 엽은 제거하고 항상 새로운 엽의 엽색도를 조사하기 때문에 뚜렷한 차이가 없는 것으로 판단된다.

(3) 엽중 T-N함량

생육시기별 각 처리구의 엽중 T-N의 함량을 조사한 결과는 Fig. 42와 같았다.

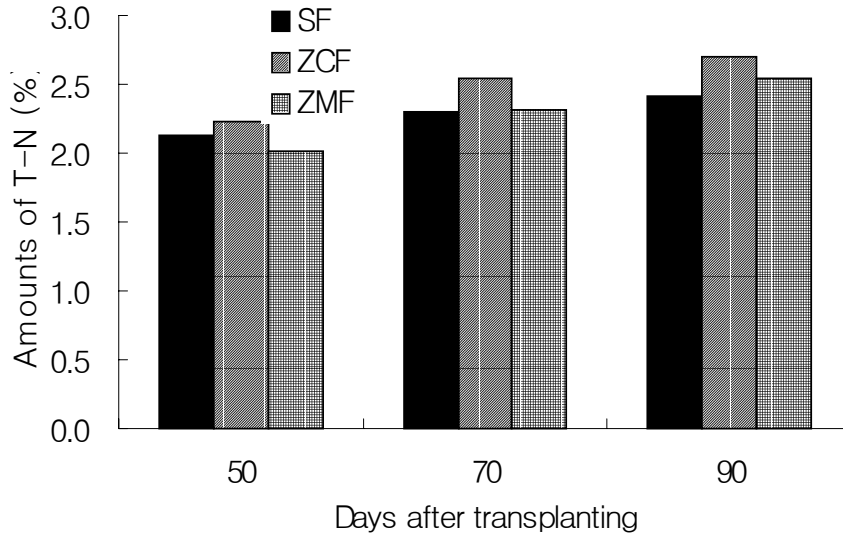


Fig. 42. T-N content of mini tomatos leaves at days after transplanting.

식물체중 질소함량을 조사한 결과 다기능성 제올라이트 비료구가 가장 높은 것으로 나타나 질소공급량이 충분함을 알수있었다. 또한 방울토마토는 재배특성상 생육초기에 성장한 식물체는 제거하고난 후 새로운 조직에 의해 재배되어지므로 90일 쯤 질소함유량이 다기능성 제올라이트 비료와 염단순혼합 시용구 공히 3요소 표준시비구 보다 높은 것은 다기능성 제올라이트 비료의 완효성과 염단순혼합 시용구는 초기 제올라이트로 흡착된 양분의 재용출에 따른 결과로 보아진다.

따라서 다기능성 제올라이트 비료는 3요소 표준시비구와 비교하여 효과적인 것으로 판단되었다.

(4) 엽중 K_2O 함량

생육시기별 각 처리구의 엽중 K_2O 의 함량을 조사한 결과는 Fig. 43과 같았다.

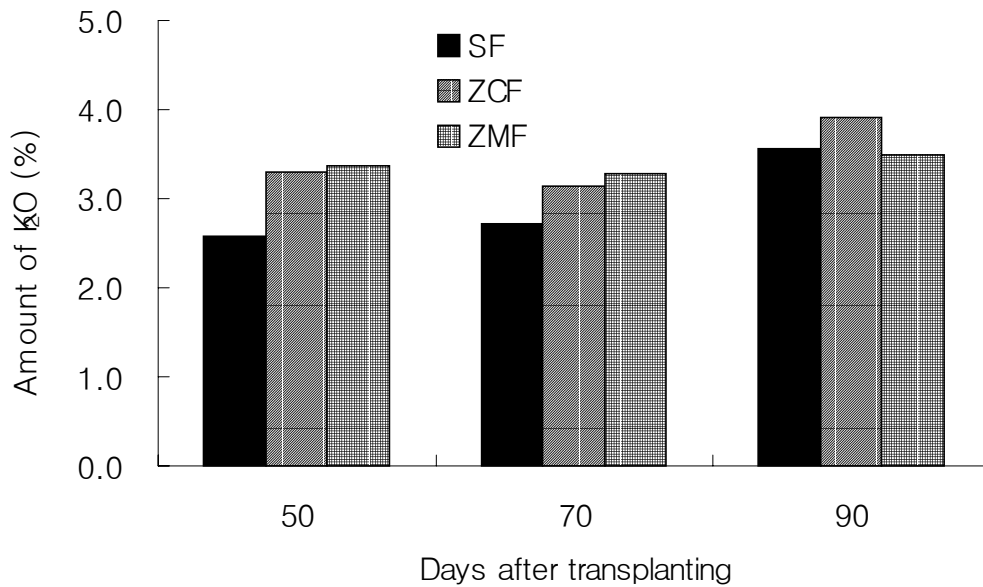


Fig. 43. K_2O content of mini tomatoes leaves at days after transplanting.

방울토마토의 엽중 칼륨의 함량을 조사한 결과 90일 경과후 조금 증가한 것으로 나타난 반면 50일과 70일의 비교에서는 뚜렷한 차이는 없는 것으로 나타났다.

처리간 차이에 있어서는 3요소 표준시비구에 비하여 다기능성 제올라이트 비료와 엽단순혼합 시용구가 약간 높게 나타났다. 따라서 K 완효성 비료의 효과도 확인되었다.

(5) 엽중 P₂O₅ 함량

생육시기별 각 처리구의 엽중 P₂O₅의 함량을 조사한 결과는 Fig. 44와 같았다.

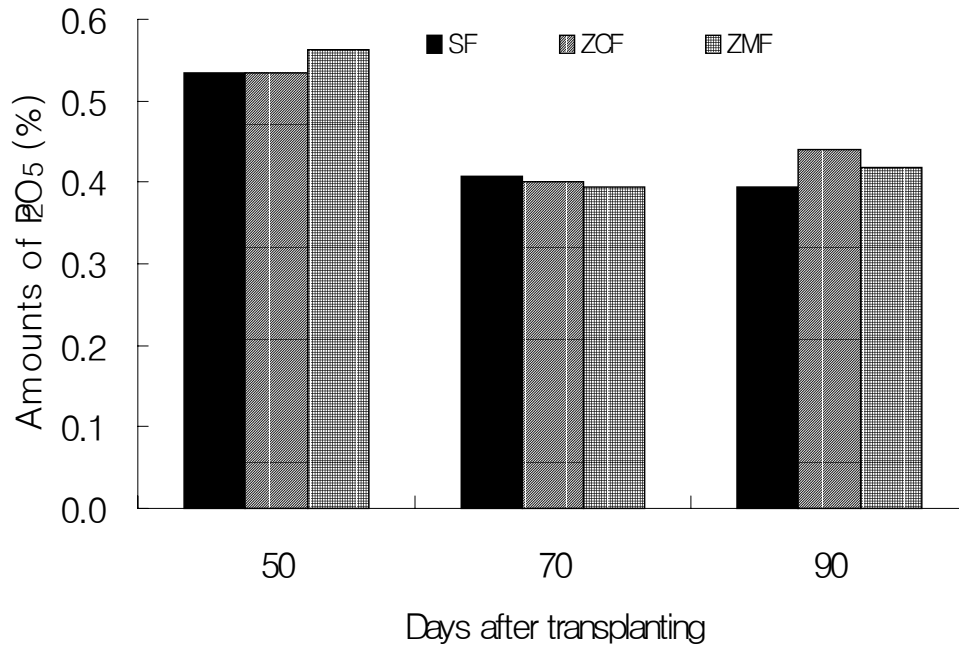


Fig. 44. P₂O₅ content of mini tomato leaves at days after transplanting.

재배기간에 따른 엽중 인산함량변화에서는 생육후기로 갈수록 오히려 감소하는 경향을 나타내었으며 처리간에는 명확한 차이를 확인할 수 없었다.

4) 과실

(1) 과실 수량

처리구별 과실 수량에 대한 결과는 Fig. 45 에 나타내었다.

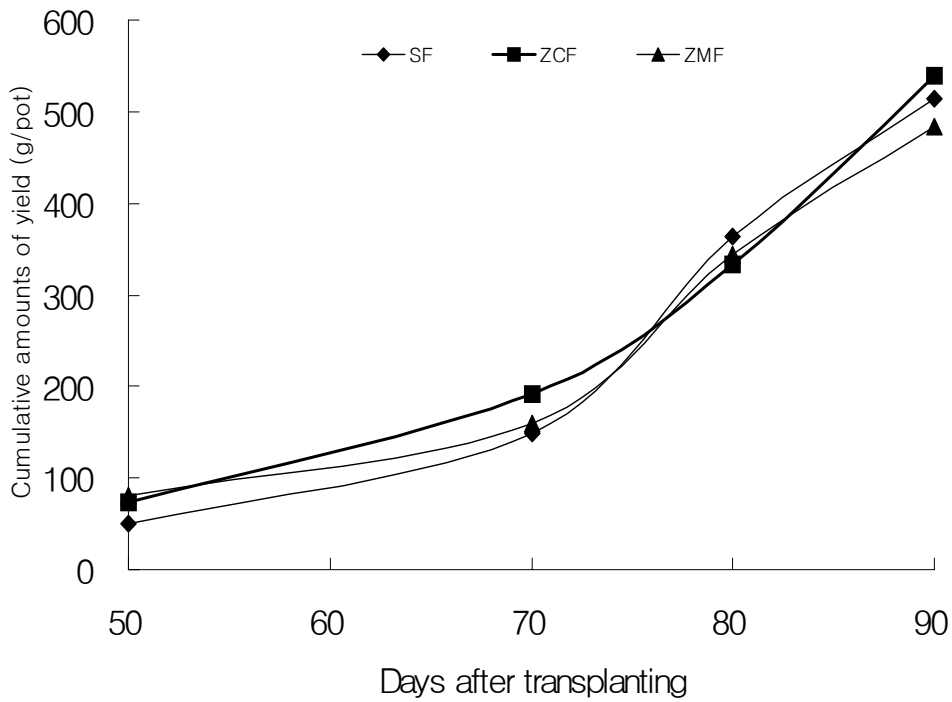


Fig. 45. Relative cumulative total yields of mini tomatoes at days after transplanting.

누적수확량에 있어서는 영양성분의 변화와는 달리 처리구간 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. 90일 까지의 수확누계량은 3요소 표준시비구가 514 g/pot, 다기능성 제올라이트 비료구가 538 g/pot 및 엽단순혼합 시용구가 484 g/pot 으로 나타났다.

그러나 80일까지의 수확은 3요소 표준시비구가 다기능성 제올라이트 비료구보다 약간 높게 나타났으나 90일 까지의 수확에서는 오히려 다기능성 제올라이트 비료구가 높게 나타났다.

(2) 생육특성

Photo. 4은 이식 후 90일 경과 후 성장모습이다.



Photo. 4 Image of mini-tomato at 90days after transplant

처리구별 과실에 대한 특성은 Table 15 에 나타내었다.

Table 15. Characteristics of fruits by different treatments.

Treatment	Fruit weight (Fresh weight g/fruit)	Sugar content (Brix)
SF	6.4	12
ZCF	6.5	12
ZMF	6.8	11

과일의 특성에 있어서는 과일 1개당 무게는 염단순혼합 시용구가 약간 높게 나타났으나 당도는 다기능성 제올라이트 비료와 3요소 표준시비구가 높은 것으로 나타났다.

방울토마토는 토양중 질소함량이 과다하게 많으면 당도가 떨어지고, 양분함량이 적을 경우에는 과실의 크기가 적어져 수량이 감소하며, 인산, 가리함량 조절에 따른 수량의 변화는 무시용구보다는 시용구가 높으나 시용량에 따른 차이는 없다하였다.

따라서, 다기능성 제올라이트 비료는 방울토마토 재배실험 결과 3요소 표준시비구에 비교하여 문제점은 없는 것으로 나타났으며, 완효성효과 및 토양염류집적을 줄이는데 효과적인 것으로 판명되었다.

제 4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

1. 목표달성도

당해 연도 연구의 핵심은 2종 이상의 염 성분을 제올라이트 동공 내에 동시에 안정화시킬 수 있는 복합염 occlusion 기법을 확립하고, 이를 활용하여 제올라이트에 도입될 수 있는 기능성 성분의 다양화 및 도입조건의 최적화에 있다. $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3$ 와 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ 의 조합을 통하여 N-K 성분 및 N-P-K 성분의 동시 도입 및 도입기작의 확립이 완료되었으며, 특수 기능성 성분으로 KClO_3 의 occlusion에 성공하였다.

활성성분의 유출양상과 관련 토양인자의 규명은 토양용액의 유속, EC, 및 양이온의 농도, 복합체의 조제법 등의 다양한 인자들에 의한 활성염의 유출 kinetics을 조사함으로써 활성염의 유출 kinetics에 관한 연구가 완료된 상태이다. 한편, 활성염-제올라이트의 토양적용효과는 이들이 토양의 이화학성에 미치는 영향과 토양의 각종 특정성분의 가용화 및 분해양상을 규명하였다.

따라서, 최종적으로 단일염 occlusion기법을 혼합염과 기능성염의 도입기법으로 연구하여 고부가성 제올라이트를 개발하는 것이 최종 목적이었다. 이를 위하여 실용성이 높은 활성염을 함유한 제올라이트의 완효성 비료 및 토양개량제로서 적용효율 및 적용기법을 용출실험으로 확인하였으며, 배추와 방울토마토 재배시험에서 그 효과를 명확히 규명하여 100%이상의 목표달성도를 이루었다.

2. 관련분야 기여도

1) 기술적 측면

(1) 기술개발 효과

본 연구에서 확립될 기술은 다공성 점토광물 활용을 위한 최첨단 기능화 기술로서, 개발 완료시 용이한 기술 이전성과 적용성을 가질 것이다. 더욱이 고기능성 제올라이트비료의 개발은 물론 미세다공성 용기(容器)에 다양한 물질들의 Occlusion 기법으

로도 활용될 수 있어서 기술파급효과가 높을 것으로 판단된다. 특히 고기능 제올라이트 비료는 비료성분함량이 높을 뿐만 아니라 완효성, 유출 조절성, 환경 친화성 등을 겸비하고 있어서 미래형 비료조제의 첨단기술로 확립되어 속효성 화학비료의 대체기술로 크게 기여할 것이다.

(2) 부존 광물의 고부가화 및 활용의 극대화

본 사업은 국내 부존량이 많은 천연 제올라이트 입제와 부산물로 발생하는 저부가성 제올라이트 미분(微粉) 및 현재 활용처 개발이 시급한 각종 제올라이트성 물질을 고기능화하여 고부가성 물질로 개발하는 것으로 자원활용을 극대화할 것이다.

(3) 비효의 증진

개발될 고기능성 제올라이트비료는 유출속도가 조절된 완효성의 청정비료로서 화학비료의 높은 유실율을 보완할 수 있어서 시비량을 감소시킬수 있다. 즉 비료성분의 흡수율 증가로 비효의 극대화는 물론 비료성분의 유실로 인한 환경오염을 최소화할 수 있다.

(4) 생산 에너지의 절약

완효성 제올라이트 비료의 사용은 시비량과 시비노동력의 투입을 최소화하여 작물생산 에너지를 크게 절약시킴과 동시에 오염지의 개량에 의한 청정성 및 생산성 향상에 크게 기여할 것이다.

(5) 대체수출에 의한 외화획득

비효의 증대로 인한 원료 수입의 감소에 의한 외화절약 효과는 강조할 필요가 없다. 더욱이 본 사업에서 개발될 고기능성 제올라이트비료는 세계적으로 시판되는 각종 농업용 제올라이트 상품의 수입 대체효과 (5% 대체시 약 3,000만\$)는 물론, 본 개발품을 선진국에 수출함으로써 외화를 획득할 수 있을것이다.

2) 경제 · 사회적 측면

(1) 경제적 효과

본 기술로 개발될 다기능 제올라이트을 완효성 비료로서 사용하면 비효의 증진과 시비노동력의 절감이 극대화될 것이다. 기존 알려진 자료들을 근거로 기능성비료로서 예상되는 경제적 효과를 산출하면 표 16과 같다.

표 16. 개발기술의 예상 절감 효과

특성	기존 무기질 비료 (요소와 염화카리의 각 평균치를 기준)		본사업의 개발될 비료 (최소 비료함량 10% 기준)
	질소질	카리질	
작물체 이용률 (%)	80	70	100
유실률 (%)	20	25	0
ton당 단가 (\$)	200	110	270 (제조단가)*
국내소비량 (만 ton)	51	27	28 (각 5% 대체시)
화학비료대체시 절감(만\$)	2,040	742	합계 2,780 (333억원)
노동비 절감			3,300억원 [#]

산출 근거 자료 : 1997년 비료협회 자료

1\$ = 1,200 원

질산카리 단가 : 500\$/톤, 제올라이트 미분 단가 : 20\$/톤, 가공비 : 200\$/톤

[#]1996년 완효성 비료 개발시 절감 효과

(2) 사회적 효과

비료성분 유출속도가 조절된 청정비료는 속효성 화학비료에 의한 환경오염 및 오염성분의 식물체내 축적으로 야기되는 각종 사회적 문제의 해결에 기여할 것이다. 특히 각종 작물의 경작시 시비횟수 감소로 인한 노동력 절감은 경작비용의 절감과 함께 농산물의 경쟁력 제고와 환경친화농업의 실현에 큰 기여를 할 것이다.

제 5장 연구개발결과의 활용내용

본 연구의 핵심 개발 기술인 salt occlusion 기법은 지금까지 농업용 제올라이트의 활용성의 한계를 극복시킬 수 있는 새로운 첨단 기법이다. 본 기술은 제올라이트의 비료성분보유력의 획기적인 증가와 성분 유출성의 조절을 실현시킬 수 있을 뿐만아니라, 제올라이트의 다기능화와 고부가화를 가능케 한다. 따라서 차세대 청정비료의 개발은 물론 향후 오염지 정화제, 미량요소 활성제 등의 기능성 농업소재의 개발에 광범위하게 활용될 수 있는 기술로서 정착될 것이다. 또한 완료될 핵심기술개발은 적용이 간단하고 기술이전이 용이하여 관련분야들에 대한 파급이 급속히 진행될 것으로 판단된다. 더욱이, 관련기술의 개발로 기존 각종 소재에 새로운 기능을 부과하거나 혹은 개발되지 않은 잠재 기능성의 개척에도 기여할 것으로 전망된다.

1. 제올라이트의 고기능성 소재화

제올라이트에 occlusion된 성분의 유출속도조절성, 환경친화 및 오염지 토양개량 등의 다양한 기능을 부가할수 있는 본 개발기술은 향후 미세다공성 점토광물의 기능성 소재화에 응용되어 이들의 고부가화에 활용될 것이다. 즉 본 사업에서 개발될 고기능성 제올라이트비료 뿐만 아니라 비료성분 이외의 다양한 성분을 미세공극내에 occlusion시키므로써, 각종 유기성 오염물의 제거나 오염된 환경의 청정화 기술에도 활용될 수 있는 무한한 잠재적 가능성을 가지고 있다.

2. 차세대 고기능성 비료의 개발

국민의 정서와 건강에 중요한 기능을 하는 녹지와 경작지의 토양은 각종 오염으로 물리적·화학적 성질 크게 악화되어 있는 현실이다. 따라서 각종 식물들에 건전한 영양공급하기 위하여 오염성 화학비료의 대체기술개발을 절실히 요구하고 있다. 본 사업으로 개발될 고기능성 제올라이트비료는 환경친화성은 물론 오염지의 토양개량능을 겸비하고 있어서 토양의 오염방지 및 오염토양 개량으로 환경의 청정화에 크게 활용될 수 있을 것임으로 차세대 비료의 방향을 제시할 것으로 기대된다.

3. 환경친화영농의 기반화(基盤化)

문화와 생활수준의 향상으로 인하여 청결한 농작물, 쉽고 깨끗한 영농 및 쾌적한 환경 유지와 보호 등을 농업에 적용시키려는 미래형 환경친화농업(지속농업)지속농업이 큰 관심을 집중 시키고 있다. 따라서 이와 같은 다양하고도 복합적인 요구에 부합하기 위해 개발될 비료는 미래형 환경친화농업의 기반확립에 크게 기여할 것이다.

제 6장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

최근 제올라이트의 응용 및 부가가치 향상을 위한 연구도 활발히 진행되고 있으며 그 응용 분야가 보다 더 확대되어지고 있다. 특히, 농업분야에서는 제올라이트를 단순한 토양개량제로 이용하는 이외의 연구가 지속적으로 수행되고 있다.

제올라이트의 비료보유능력은 양이온교환용량(Cation exchange capacity, CEC)에 국한되어 있어서 지금까지는 완효성비료 보다는 토양의 물리화학적 특성을 개량하는 토양개량제로 이용되어 왔다. 그러나 최근 보고된 salt occlusion 현상은 제올라이트를 이용한 고부가, 다기능성 제올라이트 비료의 개발 가능성을 매우 높게 보여 주고 있다. 현재까지 보고된 제올라이트 비료에 의한 salt occlusion에 관한 연구는 초기단계에 있어서 도입염의 제한성을 극복하지 못하고 있을 뿐만 아니라(Allen, 1996) 도입된 염의 활용특성에 관한 연구가 거의 없는 실정이다. 더욱이 salt occlusion을 적용하여 다양한 가능성을 가지는 제올라이트 완효성비료의 개발은 기존의 비료와는 효율, 노동력 절감, 생산환경 보전 등의 측면에서 차별화 시킬 수 있어서 자원의 고부가가치화와 활용성 증대에 크게 기여할 수 있으며 최초의 실용화 제품이 될 것이다.

1. 복합염의 occlusion

Salt occlusion은 결정성 골격구조를 가지는 제올라이트의 미세공극내 염이 도입되어 일어나는 현상으로서 다양한 nano size의 metal complex조제와 유해한 염들의 불용화에 매우 효과적인 기법이다. 염 복합체로 제올라이트의 동공 내에 안정화된 occluded salt은 일반적인 유리상태의 염들과는 매우 상이한 특성을 나타내며, 또한 서서히 유출되는 특성을 나타내고 있다. 그러나, 이러한 특성을 갖는 occlusion된 염의 종류와 형태가 염의 크기, zeolite pore window 크기 등에 따라서 매우 제한되어 있기 때문에 occlusion된 염의 종류와 형태를 다양화하는 연구와 occlusion된 염의 응용성을 확장하는 연구가 절실히 필요하다.

한가지 이상의 복합염을 occlusion한 multisalt-complex가 활용성이 높고 더욱이, 다양한 활성을 갖는 비질산염의 잠재적 응용성 개발이 요구되고 있으나 지금까지는 주로 질산염을 활용한 단일염-제올라이트 복합체에 한정되어 있었다. 제올라이트에 의한

occlusion에 이용할 수 있는 염들은 일정 온도범위 내에서도 안정한 용융상태를 가지는 질산염만이 염-제올라이트 복합체 조제에 쉽게 이용할 수 있는 것으로 보고되어 있으나 perchlorides, phosphates, chlorides와 같은 비질산염에 대한 salt occlusion에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 그 예로서 폭발성이 있는 perchloride을 제올라이트에 occlusion시켜 안정화할 경우, 토양내에 존재하는 다양한 organic compounds를 친환경적으로 산화시킬 수 있는 완효성 산화제로 매우 안전하게 이용할 수가 있다. 또한, 농업환경적 측면에 근본적이고 중요한 과제인 지효성인 인산질비료의 개발에 occluded phosphate들이 이용되어질 수 있다. 더욱이, 용융점이 다른 혼합염을 열처리 하였을 때 용융점이 높은 염은 eutectic state 또는 solid state로 용융된 염에 의하여 이동될 수 있다. 이는 높은 용융점을 가지거나 용융상태에서 불안정한 염이 혼합염을 사용함으로써 제올라이트 미세공극내에 다양한 상태로 occlusion될 수 있다는 것을 시사하고 있다.

제올라이트-염의 복합체에 여러 가지 염을 도입할 수 있는 것은 비료의 담체로서 활용성을 크게 개선할 수 있다. 최근 안정한 제올라이트-염의 복합체 조제에 필수적인 salt occlusion의 조건은 제올라이트 pore window와 염의 크기에 의존되는 것으로 보고되었다. 많은 염들의 크기가 제올라이트 pore window의 크기보다 작으므로 혼합 질산염 뿐만 아니라 비질산염도 제올라이트 공극내에 도입 될 수 있을 것으로 사료된다.

2. Occluded 염의 유출양상과 Kinetics

염이 occlusion된 제올라이트는 공극 내에 occlusion된 염들이 식물체의 영양분으로 서서히 유출되는 특성을 가지기 때문에 occlusion 되지 않은 제올라이트의 특성과는 확연히 구별된다. 그러나 염이 occlusion된 제올라이트의 응용성 확대에 필수적인 지효성 및 유출양상의 체계적인 연구는 아직 미미한 실정이다.

염이 occlusion된 제올라이트는 치환성 양이온 형태와 미세공극에 안정화되어 있는 중성 상태의 염, 즉 다른 두가지 상태의 비료성분을 동시에 수용하고 있다. 제올라이트는 치환성 양이온에 의한 보비력보다 salt occlusion에 의해 도입되는 양분의 함량이 훨씬 많다. 그러나 현재까지 NH_4NO_3 가 occlusion된 천연 제올라이트로부터 정치된 조제 토양용액에서 이온의 단순한 유출양상만이 보고되어 있고 아직 occlusion된 염의 유출성에 대한 체계적인 연구는 거의 수행된 바는 없는 실정이다. occlusion된 염의 유출에 대한 체계적인 연구는 지효성을 갖는 제올라이트 완효성비료과 토양활성제의 개발을 위하

여 절실히 요구되고 있다. 특히 유출기작 및 유출 kinetic에 대한 연구는 완효성의 예측 및 유출 특성규명에 필수적으로 요구된다.

3. 염이 occlusion된 제올라이트 완효성비료의 효과검정

비료성분을 서서히 유출되는 완효성이 비료에 대한 연구·개발은 꾸준히 되어 왔다. 비료의 완효성은 작물이 생육하는 동안 비료성분의 공급력을 비교적 장기간 유지하는 것을 말하는데, 이를 위해 여러 가지 방법으로 완효성비료를 제조하여 사용하고 있다. 또한 국내외에서 많은 완효성비료가 개발되어 시판되고 있으나 피복 및 고분자화합물에 의한 용출성 조절에 의한 것으로 사용 작물이 제한적이거나 특수용으로 국한되어 있다.

특히, 염이 occlusion된 제올라이트를 청정비료로서 개발은 최초로서 본인들 외의 논문은 찾아보기 힘든 실정으로 앞으로 더욱더 개선되어야 할 것은 제조공정의 단순화, 초기 유출성의 증대에 있다.

제 7장 참고문헌

- 1) Zeo-agriculture: Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture. Edited by W.G. Pond and F.A. Mumpton, Westview Press, Boulder, Co., 1984.
- 2) Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry, and use, Edited by D.W. Breck, Jhon Wiley & Sons, New York, 1974.
- 3) Allen, E.R., L.R. Hossner, D.W. Ming, and D.L. Henninger, Soil. Sci. Soc. Am. J., 57, 1368 (1993).
- 4) Allen, E.R., L.R. Hossner, D.W. Ming, and D.L. Henninger, Soil. Sci. Soc. Am. J., 60, 1467, (1996).
- 5) Park, M and J. Choi (a), Clay Sci. 9, 219, (1995).
- 6) Park, M and J. Choi (b), Clay Sci. 9, 231, (1995).
- 7) Barrer, R.M. and W.M. Meier, 1958, Salt-inclusion complexes of zeolites, J. Chem. Soc., 229-304.
- 8) Liguornik, M, and Y. Marcus, 1968, Ion exchange in molten salt. II. The occlusion of lithium, sodium, potassium and silver nitrates in the respective forms of zeolite A. Israel J. Chem., 6:115-121.
- 9) Park, M. and S. Komarneni, 1995, Occlusion of KNO_3 and NH_4NO_3 in natural zeolites, Zeolites, 18 (2-3):171-175
- 10) Park, M. and S. Komarneni, 1998, NH_4NO_3 occlusion vs NH_4^+ exchange in natural zeolites, Soil Sci. Soc. Am. J., 62:1455-1459
- 11) H. D. Doan, O. Trass and M. E. Fayed, CAN. J. CHEM. ENGIN., V. 76, 1998
- 12) Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry, and use, Edited by D.W. Breck, Jhon Wiley & Sons, New York, 1974.
- 13) FAO 비료자료년감 1996.
- 14) 농림수산 통계년보 1998.
- 15) 양재의, 이규승. 1992. 농업환경. 도서출판 세계대통령 P 13~444.
- 16) 임수길, 이규하. 1992. 무, 배추생육에 대한 수종의 유기질비료 시용효과. 한토비지, 25(1): 52~56.
- 17) 안효성, 이춘수, 곽한강, 박영대. 1993. 토양검정에 따른 배추와 시금치의 NPK 시비

- 추천. 한토비지, 26(1): 25~30.
- 18) 오왕근, 한상경, 김성배. 1981. 배추에 대한 N-K의 효과 및 적량에 관한 연구. 한토비지, 14(4):219~223.
- 19) 오왕근, 김성배, 강안석. 1984. 질소 및 가리의 시용이 배추의 수량과 토양화학적 성질에 미치는 영향. 한토비지, 17(3)253~257.
- 20) 광한강, 송요성, 홍중윤. 1997. 시설재배 토양의 질산태질소 검정에 의한 배추의 질소 시비량 결정. 한토비지, 30(1)84~88.
- 21) 오왕근, 김성배. 1985. 요소 및 질산암모늄(질안)의 시용이 토양가리의 이용 및 배추의 수량에 준 영향. 한토비지, 18(1)63~66.
- 22) 농촌진흥청. 1993. 시설재배지 토양의 양분함량. 원예시험장 연구보고. 201~209.
- 23) 안재윤. 1995. 방울토마토와 도태량 재배기술. 화원출판부 : 40~87.
- 24) 장경란, karl sommer. 2002. 토마토에 대한 비커 충전 암모늄태 용출속도 조절형 완효성질소 비료의 질소 공급 효과. 한국원예과학지. 41(4)334~338.
- 25) 황기성, 이성재, 광용호. 1993. 시설원예지 연작장해 토양개량에 관한 연구. 원예시험장시험연구보고서:537~543.
- 26) 황기성, 김진면, 임명순, 이성재. 1997. 토양의 양분함량이 방울토마토의 수량과 당함량에 미치는 영향. 농업환경연구논문집 39(2):25~29.

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.