

## Zeolite에 의한 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 吸着

金相洙·許南皓, 張相文, 崔 征

慶北大學校 農科大學 農化學科

Adsorption of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> by Zeolite

Kim, Sang Su · Hur, Nam Ho · Chang Sang Moon, Choi, Jyung

Dept. of Agricultural Chemistry, College of Agriculture.

Kyungpook Natl. Univ.

### Summary

This study was conducted to examine the influence of heat treatment on the NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorption by zeolite and to determine the NH<sub>4</sub><sup>+</sup> loss from NH<sub>4</sub>-zeolite during the incubation.

The dominant clay minerals of zeolite were clinoptilolite and mordenite.

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorption by zeolite was equilibrated at a 4hrs-shaking.

The content of exchangeable K<sup>+</sup> of zeolite was increased with increase in the temperature of heat treatment but the amount of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbed by zeolite was decreased.

The amount of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in the soil treated with ammonium sulfate was decreased during incubation under the submerged condition but the amount of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbed by zeolite was not decreased in the same course of incubation.

It was estimated that NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbed by zeolite was resistant to NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N loss by various reactions.

### 緒 論

Zeolite는 Al과 Si의 四面體가 酸素原子를 共有하면서 연결된 三次元의 多孔性 골격구조를 가진 粘土鑛物<sup>20)</sup>로서 張等<sup>8,9)</sup>에 의해 대규모의 埋藏量이 확인되었을 뿐만아니라 CEC가 크고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>에 대한 이온 選擇性이 높기 때문에 土壤改良劑로서 利用 可能性이 큰 것으로 알려져 있다.<sup>7)</sup>

Mackown과 Tucker<sup>17)</sup>, Ferguson과 Pepper<sup>6)</sup>는 砂質土壤에 Zeolite를 施用한 후 窒素肥料을 施用하면 溶脫과 揮發, 窒酸化, 脫窒作用에 의한 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 消失로 감소될 수 있음을 報告하였다. 국내에서도 砂質畝의 改良劑로서 Zeolite를 施用한 결과 水稻葉중의 窒素와 珪酸含量 및 千粒重과 租葉比率이 높아졌으며 특히 幼穗形成期 以後 後期生育이 良好하였다고 報告되어 있다.<sup>12,13)</sup> 또한 Zeo-

lite는 CEC가 크고 養分을 保有하였다가 作物이 필요한 時期에 서서히 供給해 줄 수 있으므로 張等<sup>9)</sup>은 Zeolite에 미리 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>을 吸着시켜 施用할 것을 추천하였다.

국내의 肥料公定規格<sup>14)</sup>上 Zeolite肥料는 CEC 80me/100g이상, 粒度 20mesh이하, 水分 12%이하로만 規定되어 있어 Zeolite 原鑛을 破碎하는 과정에서 高溫의 熱處理를 하는 경우가 많다. 이때 處理溫度에 따라 Zeolite의 理化學的 性質이 變化될 可能性이 있으며 그에 따라 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 吸着能이 相異해질 으로 여겨진다.

그러나 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>을 Zeolite에 吸着시켜 施用하고자 할 때 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이 吸着된 Zeolite 製造에 필요한 物理的, 化學的 因子에 대한 연구가 거의 없는 實情이다.

따라서 本 研究에서는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이 Zeolite에 吸着될 때 影響을 미치는 物理的, 化學的 因

자를 調査하였으며 培養實驗을 통하여 Zeolite에 吸着된  $NH_4^+$ 이 消失되는 몇가지 요인을 調査하였다.

### 材料 및 方法

Zeolite는 Zeolite 原鑛을 粉碎한 후 증류수 내에서 2.0~1.0, 0.5~0.25 및 0.1mm이하 粒子로 篩別하여 風乾시켜서 試料로 사용하였으며, 土壤은 慶北 義城郡 鳳陽面の 畝土壤중 表土를 채취하여 風乾시킨 후 2mm 채를 통과한 細土를 試料로 사용하였다.

試料의 理化學性 分析은 土壤學 實驗<sup>3)</sup>에 準하였으며 比表面積은 江頭等<sup>4)</sup>의 方法에 따라, CEC는 試料를  $N-NH_4OAc(pH7.0)$ 로 飽和시킨 후 過剩의 鹽을 洗滌하여 제거하고  $N-NaCl(pH7.0)$ 로 置換浸出하여 치환된  $NH_4^+$ 을 Kjeldahl法<sup>11)</sup>으로 定量하여 측정하였다.

X-線 回折分析은 X-線 回折分析機 (Rigaku Co. ZRD D/MAX-III B)를 사용하여 粉末法<sup>16)</sup>으로 分析하였다. 測定條件은 Cu-target와 Ni-filter를 사용하여 30kv, 20mA, scanning speed 4°/min로 하였다.

吸着實驗은 Zeolite試料 250mg을 100ml 褐色유리병에 秤取하고  $NH_4^+$ 로서 100ppm되는 硫安溶液 50ml를 加한 후 30°C 恒溫室에서 往復振盪機(120times/min)로 4時間 振盪

反應시켰다. 振盪 후 즉시 濾過하여 濾液중의  $NH_4^+$ 을 Kjeldahl法으로 定量하였다. 이때 添加濃도와 濾液중의 濃도와의 差異를 吸着에 의한 것으로 看做하여  $NH_4^+$ 의 吸着量을 計算하였다.

培養實驗은 各 粒徑의 Zeolite試料에 高濃度の 硫安溶液을 加하여 2時間동안 振盪反應시킨 후 過剩의 鹽을 洗滌하여 除去하고 風乾시킨 것을  $NH_4^+$ 吸着 Zeolite로 하였다. 이것을 供試土壤과 0, 5, 10%의 重量比率로 混合한 후 100ml褐色 유리병에 各各 7g씩 秤取하였다. Zeolite無處理區에서는  $NH_4^+$ 濃도를 任意로 調節한 硫安溶液으로, 5와 10% 處理區에서는 증류수로 各各 土壤表面위 0.5cm가 되도록 灌水시킨 후 水分蒸發을 抑制하기 위해 相對濕도를 100%로 調節한 30°C 恒溫機 內에서 0, 6, 12, 24, 48日間 定置培養하였다. 各 期間동안의 培養이 끝난 試料에 HCl 溶液으로 pH를 1.5로 調節한  $N-KCl$  溶液 80ml를 加하고 24時間동안 振盪하여  $NH_4^+$ 를 浸出した 후 濾過하고, 濾液중의  $NH_4^+$ 을 Kjeldahl法으로 分析하여  $NH_4^+$ 의 殘留量을 調査하였다.

### 結果 및 考察

#### 1. 理化學의 性質

供試 Zeolite 및 土壤의 理化學의 性質을 조사한 結果는 Table 1과 같았다.

Table 1. Physico-chemical properties of zeolite and soil used

Sample	Particle size(mm)	pH (1:5)	O.M (%)	T.N (%)	CEC (me/100g)	Exch. cations(me/100g)			
						Na	K	Mg	Ca
Zeolite	2-1	6.6	tr	tr	132.4	40.9	33.3	1.4	1.6
	0.5-.25	6.7	tr	tr	130.0	35.5	32.6	1.6	1.6
		6.5	tr	tr	137.5	37.3	34.3	1.4	1.6
Soil	<0.1	6.0	tr	0.02	4.8	-	2.0	1.2	4.9

tr: Trace

供試土壤은 砂壤土였으며 Zeolite의 CEC는 粒徑別로 큰 差異가 없었으며 이는 姜等<sup>10)</sup>의 報告와 一致하는 結果였다.

粘土鑛物의 同定을 위해 Zeolite의 X-線 回折分析을 행한 結果는 Fig. 1과 같았다.

Fig. 1에서 3.98 Å의 peak는 clinoptilolite

에 의한 회절선이며 6.84Å, 3.18Å 및 2.98Å는 mordenite의 회절선으로 여겨진다. 9.08Å과 3.44Å은 clinoptilolite와 mordenite의 혼합회절선이며 약간의 montmorillonite가混在되어 있는 것으로 判斷된다.

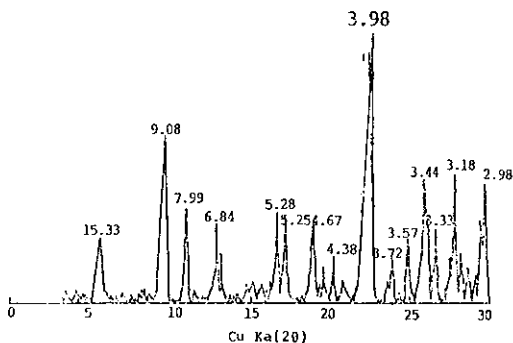


Fig. 1. X-ray diffractogram of natural zeolite.

## 2. 吸着實驗

### 1) 反應時間의 影響

試料에 100ppm溶液을 加한 후 振盪反應時間別로 試料에 의한  $\text{NH}_4^+$ 吸着量을 調査한 結果는 Fig. 2와 같았다.

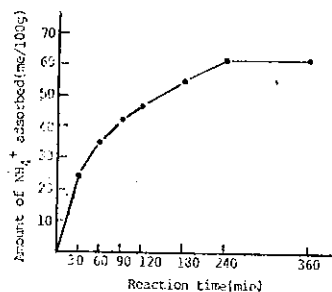


Fig. 2. Effect of reaction time on adsorption of  $\text{NH}_4^+$  by zeolite.

試料에 의한  $\text{NH}_4^+$ 의 吸着反應은 4時間의 振盪으로 吸着平衡에 到達하였다.

따라서 本 研究에서는 振盪時間을 4時間으로 하였다.

### 2) 熱處理의 影響

Zeolite를 熱處理할 경우 吸着에 미치는 影響을 알아보기 爲해 80°, 170°, 270° 및 550°C에서 12時間동안 乾熱處理한 各試料에 100ppm溶液을 加하여 反應시킨 후  $\text{NH}_4^+$ 吸着量을 조사한 結果는 Table 2와 같았다.

Table 2. Effect of thermal treatment on  $\text{NH}_4^+$  adsorption

Treatment Temp.	Particle size(mm)	Adsorption (me/100g)
Room temp.	0.5-0.25	73.1
80°C	0.5-0.25	68.4
170°C	0.5-0.25	63.3
270°C	0.5-0.25	63.6
550°C	0.5-0.25	51.2

<sup>+</sup>550°C dry weight basis

Zeolite를 高溫處理할수록 吸着量은 減少하였다. 그러나 Table 3에서 270°C까지는 加熱溫度가 높아질수록 Zeolite에 結合된 水分이 除去됨에 따라 比表面積이 增加<sup>15)</sup>하였으나 550°C에서는 오히려 다소 減少하였다. Egashira와 Aomine<sup>5)</sup>는 Imogilite와 allophane을 加熱할 경우 300°C까지는 水分이 除去됨에 따라 比表面積이 증가하였으나 300°C이상에서는 構造가 變形됨으로 인해 減少하였다고 하였다.

Table 3. Changes in amounts of exchangeable cations and specific surface area of zeolite by thermal treatment

Treatment Temp.	Particle size(mm)	Exch. cations(me/100g) <sup>+</sup>				S.A. <sup>++</sup> (m <sup>2</sup> /g)
		Na	K	Mg	Ca	
Room temp.	0.5-0.25	40.7	38.8	1.6	1.8	—
80°C	0.5-0.25	44.9	45.5	1.2	1.7	238.5
170°C	0.5-0.25	42.0	42.7	0.9	1.7	327.5
270°C	0.5-0.25	43.5	50.0	0.6	1.2	383.6
550°C	0.5-0.25	22.9	70.2	tr	0.2	250.7

tr: Trace

<sup>+</sup> 550°C dry weight basis

<sup>++</sup> Specific surface area

이러한 比表面積의 증가에도 不拘하고  $\text{NH}_4^+$  吸着量이 감소한 것은 Table 3에서 熱處理에 의해 置換性  $\text{K}^+$ 의 含量이 증가<sup>2)</sup>하였으며 이것은  $\text{NH}_4^+$ 과 吸着特性이 비슷하기 때문에 同一吸着表面에 대해  $\text{NH}_4^+$ 과 競爭吸着이 일어나기 때문으로 考察된다.<sup>18)</sup>

### 3. 培養實驗

#### 1) 湛水狀態에서의 $\text{NH}_4^+$ 消失

湛水狀態의 土壤에서  $\text{NH}_4^+$ 의 消失이 일어나는가를 알아보기 위해 硫安을 處理한 土壤을 湛水狀態에서 培養하면서 時間別로  $\text{NH}_4^+$ -N의 殘留量을 조사한 結果는 Fig. 3과 같았다.

$\text{NH}_4^+$ -N의 殘留量은 時間이 경과함에 따라 減少하였다. Yosida와 Padre<sup>21)</sup>는 湛水狀態의 maahas土壤에 硫安을 施用하고 培養한 결과 窒素化, 脫窒作用에 의해 窒素가 消失됨을 報告하였다. 本 研究에서  $\text{NH}_4^+$ -N의 消失速度는 時間에 따라  $d\text{NH}_4^+-\text{N}(dt)^{-1} = -0.15t^{-0.8}$ 의 比率로 減少하였다. 이는 硫安으로 부터 窒酸化作用에 의해  $\text{NO}_3^-$ 가 生成

되는 과정에서  $\text{H}^+$ 이 生成되어 암모니아酸化菌의 活性이 減少되기 때문으로 考察된다.<sup>1)</sup>

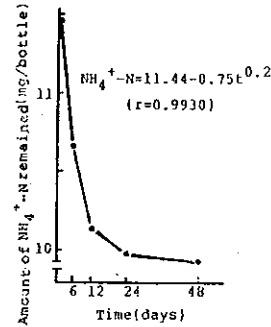


Fig. 3. Amount of  $\text{NH}_4^+$ -N remained as a function of time.

#### 2) Zeolite에 의한 窒素消失 抑制

窒素肥料를 Zeolite에 미리 吸着시켜 施用함으로써  $\text{NH}_4^+$ 의 消失을 減少시킬 수 있는가를 調査하기 위해 培養期間동안 硫安을 處理한 土壤을 對照區로 하여  $\text{NH}_4^+$ 吸着 Zeolite 處理區에서의  $\text{NH}_4^+$ -N의 殘留量을 조사한 結果는 Table 4와 같았다.

Table 4. Effect of application rate, particle size of  $\text{NH}_4^+$ -zeolite and incubation time on  $\text{NH}_4^+$ -N content remained in mixture

Application rate (%)	Particle size (mm)	$\text{NH}_4^+$ -N Amount remained (mg/bottle)				
		0 day	6 days	12 days	24 days	48 days
0		11.47	10.35(90.2)*	10.13(88.3)	9.98(87.0)	9.93(86.6)
	2-1	4.37	4.37(100.0)	4.04(92.5)	3.99(91.3)	3.92(89.7)
5	0.5-0.5	4.82	4.75(98.6)	4.70(97.5)	4.56(94.6)	4.21(87.3)
	<0.1	6.51	6.18(94.9)	6.13(94.2)	6.13(94.2)	6.10(93.7)
10	2-1	8.74	8.70(99.5)	8.67(99.2)	8.59(96.9)	8.20(93.8)
	0.5-0.25	9.64	9.51(98.7)	9.41(97.6)	9.34(96.9)	9.31(96.6)
	<0.1	13.01	12.48(95.9)	12.35(94.9)	12.23(94.0)	12.20(93.8)

\*Figure in a parenthesis indicates a percentage of  $\text{NH}_4^+$ -N remained at each day to that remained at 0 day.

硫安을 處理한 Zeolite 無施用區에서는 培養期間동안 施用한  $\text{NH}_4^+$ -N中에 86.6%의  $\text{NH}_4^+$ -N이 殘留한 反面 Zeolite處理區에서는 Zeolite의 粒徑에 따라 5%處理區에서는 87.3~93.7%, 10%處理區에서는 93.8-96.6

%가 各各 殘留하였다. Semmans와 Goodrich<sup>19)</sup>는 漂氣培養槽 내에서 溶液狀態의  $\text{NH}_4^+$ 과 clinoptilolite에 吸着된  $\text{NH}_4^+$ 의 窒酸化速度를 比較한 結果 溶液狀態의  $\text{NH}_4^+$ 이 빨리 窒酸化되었다고 報告되었다.

또한 본 研究에서  $\text{NH}_4^+$  吸着 Zeolite 處理區에서  $\text{NH}_4^+$  的 消失이 다소 일어난 것은 Zeolite 的 洞孔內에 吸着된  $\text{NH}_4^+$  外에 外表面에 吸着된  $\text{NH}_4^+$  이 窒酸化菌에 依해 酸化되었기 때문으로 推定된다.

그러므로 Zeolite를 施用한 土壤에 窒素質 肥料를 施用할 경우 Zeolite 的 洞孔內에 窒素質 肥料가 吸着된다면 消失이 抑制될 수 있으며, 또한 洞孔內에 吸着될 可能性을 높이기 위해 Zeolite에 窒素質 肥料를 미리 吸着시켜 施用하는 것이 바람직할 것으로 判斷된다.

### 摘 要

Zeolite에 依한  $\text{NH}_4^+$  的 吸着反應에 影響을 미치는 熱處理에 依해 調查하고 培養實驗을

통하여 Zeolite에 吸着된  $\text{NH}_4^+$  的 消失量을 調查하였다.

Zeolite 的 主構成粘土鑛物은 Clinoptilolite 와 mordenite였다.

Zeolite에 依한  $\text{NH}_4^+$  的 吸着反應은 4時間 振盪으로 吸着平衡에 到達하였다.

熱處理溫度가 높을수록 置換性  $\text{K}^+$  的 含量은 增加하였으나  $\text{NH}_4^+$  的 吸着量은 減少하였다.

硫安을 處理한 土壤을 湛水狀態에서 培養한 結果 時間이 經過할수록 土壤中의  $\text{NH}_4^+$  殘留量이 減少한 鑿面 Zeolite에 吸着된  $\text{NH}_4^+$  是 同一期間 內에 消失되지 않았다.

그러므로 Zeolite에 吸着된  $\text{NH}_4^+$  은 여러가지 作用에 依한 消失에 對해 抵抗性이 크다고 할 수 있다.

### 引 用 文 獻

- Alexander, M. J. 1961. Introduction to soil microbiology, John Wiley & Sons, pp. 272-292. New York.
- Bates, T. E. and A. D. Scott. 1965. Soil moisture effects on potassium release observed on drying soil with organic additives. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28: 769-772.
- 崔 炅, 金鼎劑, 申榮五. 1983. 土壤學 實驗. 螢雪出版社. 大邱.
- 江頭和彦, 尾山忠男, 有水尙文. 1977. 프로펜及びイモゴライト의 表面積に及ぼす  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - $\text{NaHCO}_3$ - $\text{Na Citrate}$  及び 2%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  處理의 影響, 粘土科學, 17: 38-57.
- Egashira, K. and S. Aomine. 1974. Effects of drying and heating on the surface area of allophane and imogolite. Clay Sci. 4:231-242.
- Ferguson G. A. and I. L. Pepper. 1987. Ammonium retention in sand amended with clinoptilolite. Soil Sci. Soc. Am. J. 51:231-234.
- 張南日, 崔 炅. 1987. 慶北道內에 賦存된 優良粘土의 開發에 관한 研究(II) (Zeolite質 凝灰岩의 鑛粉中의 粘土鑛物의 同定). 慶北大學校 論文集. 26:593-599.
- 張南日, 崔 炅, 張淳德, 1978. 韓國產 天然 沸石의 開發에 관한 研究(天然 沸石의 土壤改良劑로서의 利用). 農村과 科學. 1:47-56.
- 姜信正, 江頭和彦, 崔 炅, 1987. 韓國產 ゼオライト의 粒徑別陽イオン交換容量. 粘土科學. 27:27-31.
- Keeney, D. G. and D. W. Nelson. 1982. Nitrogen-inorganic Forms In A. L. Page et al(ed.) Methods of soil analysis, Part 2. 2nd ed. Agronomy 9:642-698.
- 金昌培, 崔 炅. 1981. 砂質畚 土壤에서 水稻生育 및 數量에 미치는 土壤改良劑의 效果. 韓土肥誌. 14:95-103.
- 金相孝, 崔 炅. 1985. 土壤類型別 三要素 및 粘土鑛物의 全量全層 施用이 水稻生育 및 數量에 미치는 影響. 慶北大 農學 誌. 3:14-20.
- 金永一. 1985. 肥料分析法 解脫. 國立農

- 業資料檢査所. 서울. pp.741-742.
15. Knoelton, G. and T. White. 1981. Thermal study of water associated with clinoptilolite. *Clay & Clay Miner.* 29:403-411.
  16. 久保輝一郎, 膽誠仇, 1956. X線 廻折化學分析. 日本工業新聞社. 東京. pp.309-315.
  17. Mackown, C. T. and T. C. Tucker. 1985. Ammonium nitrogen movement in a coarse textured soil amended with zeolite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:235-238.
  18. Preul, H. C. and G. J. Schroepfer. 1968. Travel of nitrogen in soils. *J. WPCF.* 40: 30-48.
  19. Semmans, M. J. and R. R. Goodrich, 1977. Biological regeneration of ammonium saturated clinoptilolite. 1. Initial observation, *Env. Sci. Tech.* 11:255-259.
  20. Wever, M. A., K. A. Barbarick, and D. G. Westfall. 1985. Ammonium adsorption by zeolite in a static and a dynamic system. *J. Envir. Qual.* 12:549-552.
  21. Yoshida, T. and B. C. Padre. 1974. Nitrification and denitrification in submerged maahas clay soil. *Soil Sci. Plant Nutr.* 20:241-247.