

## 土壤改良劑인 Zeolite에 의한 燐의 吸着

崔 炅

慶北大學校 農科大學 農化學科  
(1982년 3월 15일 수리)

### P<sup>32</sup> Adsorption on Na-zeolite in Different Ionic Strengths

Jyung Choi

Faculty of Agriculture, Kyungpook National University, Tae-Gu, Korea

#### Abstract

Natural zeolite rock was pulverized and dispersed in water. Clay fraction was collected by sedimentation method. The dominant clay mineral was Clinoptilolite with some Mordenite and Smectite. P<sup>32</sup> adsorption on Na-zeolite was determined in different ionic strengths using P<sup>32</sup> isotope by sludge method.

The lower the pH of suspension, the longer the contact time, and the more the amount of zeolite, the more inorganic P was adsorbed by Na-zeolite, whereas the more P adsorption per unit gram of zeolite was observed at a 100mg addition than a 200mg in same volume of P-NaCl solution (20ml), indicating that the whole positively charged surface of Na-zeolite was not occupied by inorganic P. Furthermore, the more P adsorption on Na-zeolite was observed in higher ionic strength than in the lower. The maximum P adsorption on Na-zeolite was about 1me/g, and the zero point charge (ZPC) is assumed to be below pH 3.7.

#### 緒 言

燐은 植物生育에 필수적인 多量要素이나 施肥한 燐의 상당량은 土壤 中에서 流失되거나 吸着 固定되어 植物이 利用할 수 없게 되므로 土壤 內에서의 燐의 行動에 對한 研究은 國內外에서 활발히 進行되어 왔다. 특히 熱帶地方의 土壤처럼 철분과 알루미늄 함량이 많은 土壤과 燐의 吸脫着과의 關係를 調査한 報文은 아주 많다. 1,2,5,7,14,15,17) P는 土壤中에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 유리산화물과 反應하여 吸着 또는 固定되어 無効態 燐으로 되므

로 P의 肥効에 크게 影響을 준다. 그러나 鈣산염 粘土광물은 거의 대부분의 경우 陰荷電量이 陽의 荷電量에 비해 훨씬 많으므로 鈣산염 粘土광물과 P와의 反應을 연구한 報文은 比較的 적은 편이다. 더우기 鈣산염 粘土광물 中에서 주로 Kaolinite나 Halloysite 같은 1:1 광물에 대한 研究<sup>9,10,11)</sup>가 대부분이며 永久陰荷電가 큰 粘土광물에 대한 P의 吸着 關係를 調査한 報文은 거의 없다.

筆者等<sup>18)</sup>에 依하여 zeolite 含有 凝灰岩粉末은 砂質土壤의 土壤改良劑로서 用途가 밝혀졌으며 또 複合肥料 製造의 增量劑로 使用되므로 zeolite와 P와의 關係를 分明히 하는 것은 資源의 效率的 活

\* 이 논문은 1981년도 문교부 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

用이란 側面에서 볼때 意味가 크다고 하겠다. 따라서 우리나라에 매장량이 풍부하고 열기치환용량과 보수력이 커서 砂質土壤 改良에 優秀한 zeolite를 택하여 방사성 同位元素인  $P^{32}$ 를 利用하여 3농도의 NaCl 용액 중에서 P의 吸着現象을 調査한 結果가 나왔기에 報告하는 바이다.

材料 및 方法

**Na-Zeolite의 調製:** 慶北 月城産 含 Zeolite 凝灰岩 粉末을  $H_2O_2$  處理하여 有機物을 分解시키고 懸탁액을 만들어 8시간 후에 10cm 깊이에서 syphon으로 懸탁액을 모은 다음 NaCl을 添加하여 침전된 部分을 증류수로 數回 洗滌하였다. visking cellulose membrane tube에 懸탁액을 넣고  $Cl^-$ 이 검출되지 않을 때 까지 透析하였다. water bath에서 일차 蒸發 乾燥시킨후 ( $80^{\circ}C$ ) 다시  $105^{\circ}C$ 로 處理, 乾燥시켜 Na-zeolite 試料로 하였다.

**$P^{32}$  溶液:** 元來 試藥인  $5,000\mu M NaH_2P^{32}O_4$  溶液의 방사능은  $10m\text{ Curie/l}$  였으므로 同一농도의  $NaH_2PO_4$  용액으로 방사능을 희석하여 本實驗의  $P^{32}$  原液으로 하고 실험 直前에 各 농도의 NaCl 용액으로 희석하여 사용하였다.

**Adsorption:** Na-Zeolite 200mg을 50ml polyethylene 두껍이 달린 원심관에 精秤해 넣고 各 농도별 NaCl- $P^{32}$  溶液을 20ml씩 添加하여  $20^{\circ}C$  항온실에서 왕복진탕기 (80 strokes/min)로 40시간 진탕하였다. 고속원심기에서  $8,000rpm$ 으로 10分間 원심분리시켜 上澄液을 取하여 pH를 측정하고 5ml을 取하여 scintillation counter로 방사능을 측정하였다. 原液의 放射能과 비교하여 減少된 量을 P의 吸着量으로 하였다.

**Zeolite의 表面荷電:** 200mg 試料를 廣口 50ml polyethylene 병에 넣고 농도별 NaCl 용액으로 희석한  $500\mu MP$  용액 40ml을 添加하고, 0.1N-HCl을 사용 조절한 다음 pH 3~4로 一夜 放置하였다. Radiometer DTS 833 Recording Autotitration System을 利用하여 pH unit/10min의 속도로 0.2N NaOH로 자동 적정하였다.

**Zeolite 同定 및 測定:** 凝灰岩 粉末에서 分離한 粘土는 X-線 回折分析, 示差熱分析, 赤外線分光分析 및 전자현미경으로 確認하였으며 比表面積은 BET- $N_2$  吸着法으로 求하였다. Zeolite의 理化學的 性質은 土壤學實驗 노트<sup>19)</sup>에 準하여 조사했으며 그 結果는 Table 1,2와 같았다.

結果 및 考察

**Zeolite의 同定 및 比表面積:** 國內 含 Zeolite 凝灰岩은 火山帶가 지나는 濟州道에서 울릉도를 거쳐 개마고원으로 연결되는 地域에 分布되어 있다.<sup>20)</sup> 慶北의 迎日 및 月城郡 一帶의 山地에는 그 매장량이 풍부하다. 本 실험용의 月城産에서 분리한 粘土에 대해 X-線回折分析을 行한 結果는 Fig. 1과 같았다.

X-線回折分析은 結晶質 粘土鑛物 同定에 널리 쓰이는 方法이며 zeolite와 같이 特殊構造를 갖는 것의 同定에는 필수적인 方法이다. zeolite의 特徵을 뚜렷이 나타내는 peak는 없으나 주로  $8\sim 9\text{\AA}$ 과  $4.07\text{\AA}$  및  $3.02\text{\AA}$ 에 特徵지을 peak가 있다. Fig. 1에서 보면  $9.1\text{\AA}$ 에 약한 특징적 peak가 있고  $4.07\text{\AA}$ 과  $3.20\text{\AA}$ 에 아주 강한 peak가 나타나 있다.  $3.20\text{\AA}$ 은 quartz에 依한 것이고  $4.07\text{\AA}$ 은 Zeolite의 peak로 推定되며  $14\text{\AA}$  부근의 넓은 peak는

Table 1. Physicochemical properties of Zeolite

Sample	pH	Exchangeable cations (me/100g)				C.E.C. me/100g
		K	Na	Ca	Mg	
	8.8	30.6	24.1	58.4	10.9	76

Table 2. Chemical composition of Zeolite rock

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	lg. loss
	62.5	15.4	2.89	1.85	0.65	1.14	15.4

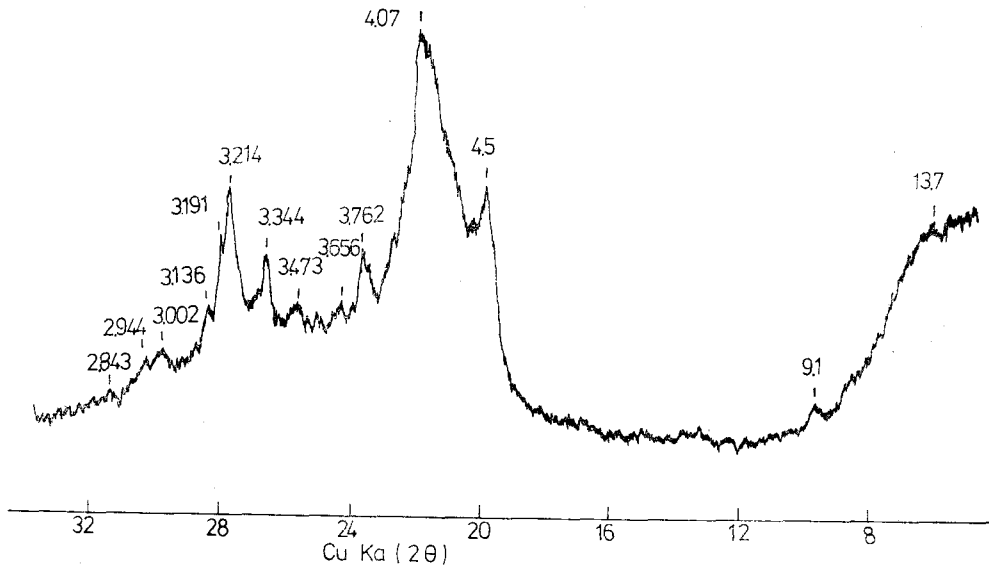


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of Zeolite

smectite가 混在한 燐으로 여겨진다. Mumpton,<sup>12)</sup> Bramlette Posnjak<sup>4)</sup>은 凝灰岩이 熱과 壓力으로 變化를 받으면 montmorillonite가 共存할 수 있다고 報告했다. 本試料에도 少量의 smectite가 含有된 것으로 推定되며 Fig. 1의 結果를 Zeolite 標準品의 X-線回折圖<sup>12)</sup> 및 X-線回折 Data<sup>21,22)</sup>와 比較해 보면 clinoptilolite가 主된 粘土鑛物이고 少量의 smectite가 含有되어 있는 것 같다. 다른 方法으로 確認한 結果 clinoptilolite >> mordenite > smectite로 考察된다. Zeolite 表面積은 105°C로 건열 건조한 試料에 N<sub>2</sub> gas를 吸着시켜 N<sub>2</sub> 分壓을 조사

하여 BET 式으로 계산하였다(Fig. 2 참조). graph 上的 4 點은 直線위에 있었으며 계산 결과 表面積은 111m<sup>2</sup>/g 이었다.

**Zeolite 表面荷電** : 500μMP가 되게 한 3 농도의 NaCl 용액 40ml에 200mg의 Na-zeolite를 懸탁시키고 HCl로 pH 3~4되게 조절한 다음 0.2N NaOH

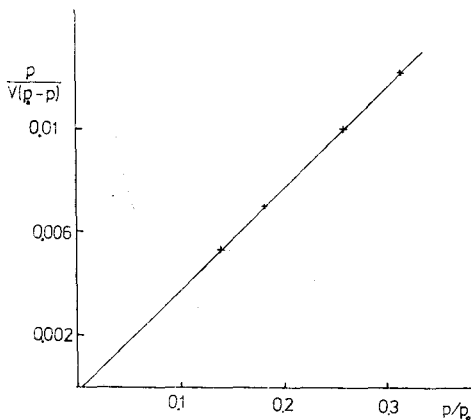


Fig. 2. BET-N<sub>2</sub> adsorption isotherm on Na-zeolite

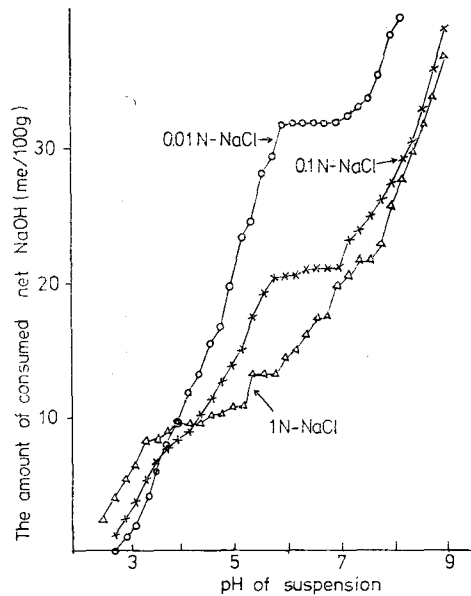


Fig. 3. Charge-pH curves of Na-zeolite determined in NaCl

용액으로 대기 중에서 적정하여 zeolite 만에 의하여 소모된 NaOH 량을 측정 한 결과는 Fig. 3과 같았다.

현탁액에서 Na-zeolite의 總表面荷電密度( $\sigma_T$ )는 永久荷電密度( $\sigma_P$ )와 pH 依存荷電密度( $\sigma_V$ )로 나타낼 수 있다. 即  $\sigma_T = \sigma_P + \sigma_V$  이다. 試料의 CEC가 76me/100g 임으로 (Table 1)  $\sigma_T$ 는  $\sigma_V$ 의 변화에 따라 달라지게 된다.

Fig. 3에서 보면 pH 3.7에서 NaCl 0.1N과 0.01N, pH4 부근에서 0.01N과 1N 곡선이 각각 접점을 이룬다. 이 pH 부근에서는 zeolite 表面에 흡착되는  $[H^+]$  및  $[OH^-]$ 의 량은 비슷해질 것이며 ZPC가 생길 것으로 추리되며 이 pH 이하에서는 겐토포면은 陽으로 荷電할 것이다.

van Raij와 Peech<sup>16)</sup>에 依하면 一定 pH에서  $H^+$ 나  $OH^-$ 의 흡착량은 전해질용액만의 pH를 同一한 pH까지 가져가는데 첨가한 HCl이나 NaOH 량과 同一하다. 따라서 흡착밀도  $[T_{H^+} - T_{OH^-}]$ 를 현탁액의 pH에 대해 plot 할 경우 전해질농도가 다른 현탁액 중에서 charge-pH 곡선은 만나게 되며 이때의 pH를 Zero Point Charge (ZPC)라고 한다.<sup>13)</sup>

pH 5~7 범위에서 pH는 계속 증가하나 NaOH의 소비는 거의 없는 부분이 있는데 이는 유리되는  $OH^-$ 의 농도가 거의 一定한 탓으로 보이며 전해질이 높으면 저농도에 비해 낮은 pH 쪽에 생겨난다. 이것은 교질이중층의 두께가 서로 다르기 때문에 충분한 반응시간을 부여치 않은 상태에서 반응속도에 차이가 있었다고 考察된다.

**無機 P의 吸着**: 土壤澄液의 P 농도는 시비가 충분할 경우  $10^{-5}M \sim 10^{-4}M$ 일 수도 있다. 따라서 본 실험에서는  $400\mu MP$  용액을 첨가농도로 하여 반응 시간에 따른 P의 흡착량을 조사했다(Fig. 4).

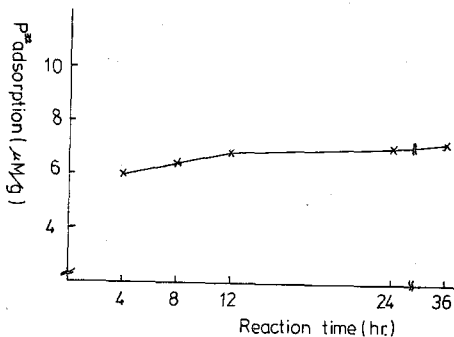


Fig. 4. The effect of reaction time on P<sup>32</sup> adsorption on Na-zeolite (Initial concentration 400μM)

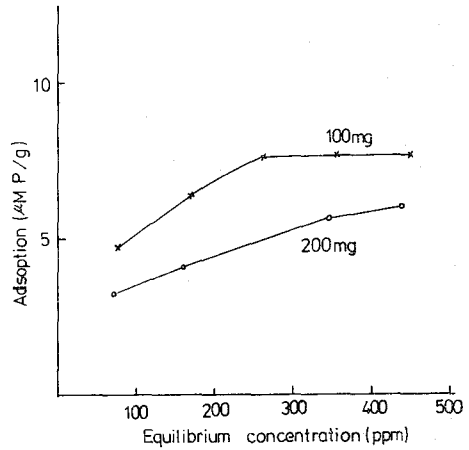


Fig. 5. Effect on solution: sample ratio on the ratio of P adsorption by Zeolite in 0.1N NaCl solution

Zeolite에 흡착한 P량은 반응시간이 길수록 증가하였으나 24와 36時間 間에 큰 差가 없었다. Ryden 等<sup>14)</sup>은 반응시간이 길어지면 上澄液 中の P 농도가 減少한다고 했으며 Barrow와 Shaw<sup>3)</sup>는 토양과 P용액의 비율이 클수록 반응시간에 대한 흡착량의 변화는 적어진다고 했다. 따라서 본 실험에서는 20°C 恒溫에서 40시간 進탕반응 하였다.

**試料량의 영향**: 各농도의 P를 함유하는 0.1N NaCl 용액 20ml에 Zeolite 試料 100mg 및 200mg을 현탁시키고 pH 7이 되게 조정 한 후 同一 조건으로 반응시켜 흡착량을 측정하였다(Fig. 5).

100mg 첨가에 비해 200mg 첨가는 上澄液中 P 농도를 더욱 감소시켰다. 試料량의 增加는 表面積의 增加를 의미하므로 당연한 歸結이라 하겠다. 그러나 單位重量當 吸着量은 시료량이 적을수록 증가된다. 이는 40시간의 進탕은 충분한 반응시간이 되지 못함을 示唆한다.

토양시료: 용액의 比率이 크면 P의 흡착이 빨라지고<sup>3,6)</sup> 단위중량당 흡착량은 비율이 클수록 적어진다<sup>8)</sup>는 결과와 일치한다.

**pH의 영향**: 各농도의 P를 함유하는 0.1N NaCl 용액에 試料를 첨가하고 pH를 4~10으로 조정하였다. 반응 후 원심분리 한 上澄液의 pH와 P함량을 측정하여 첨가농도에서 감소된 量을 P吸着量으로 하였다. Fig. 6은 40시간 반응 후의 pH와 P흡착량을 나타낸 결과이다.

pH가 커지면 첨가한 P 농도에 관계 없이 P 흡

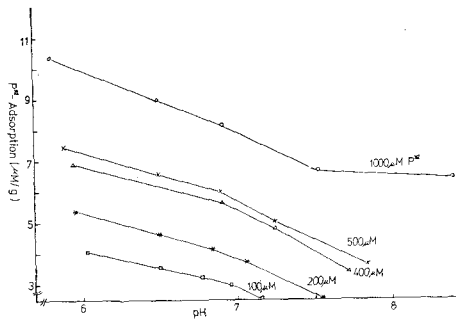


Fig. 6. The effect of pH on  $P^{32}$  adsorption on Na-zeolite

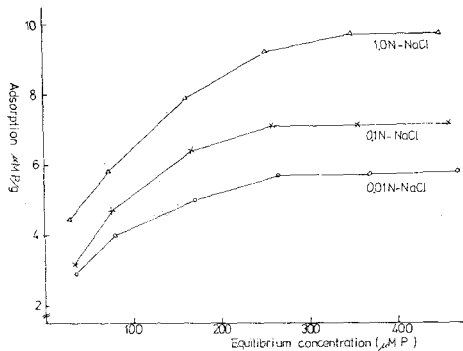


Fig. 7.  $P^{32}$  adsorption on Na-zeolite in different ionic strengths

착량은 감소했다. Zeolite의 표면은 pH 6~7 범위에서 계속 OH<sup>-</sup>의放出이 있었으므로 (Fig. 3 참조) 이는 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>와 표면의 OH<sup>-</sup>가 置換되어 일어나는 것으로 고찰된다. 또 pH가 低下하면 zeolite 표면에 陽電荷가 增加하고, 上昇하면 陰電荷가 增加함으로써 pH 變化에 따른 P 吸着量의 變化는 靜電氣 現象으로 간주된다. 이때 Cl<sup>-</sup>과 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>간에 경쟁적 흡착은 일어나지 않는다.

**Ionic strength의 영향:** 서로 다른 ionic strength에서 zeolite에 의한 P 흡착량 변화를 조사하기 위해 자농도의 P를 함유하는 0.01N, 0.1N 및 1N의 NaCl 용액에 100mg의 Na-zeolite를 첨가하여 흡착실험을 하였다(Fig. 7).

40시간의 진탕 범위 내에서는 P 농도가 同一할 지라도 전해질의 농도가 클수록 흡착량이 증가했으며 同一 농도의 전해질일 경우 흡착량의 계속적인 증가는 둔화되었다. 이는 현탁된 zeolite 입자의 노출된 荷電表面을 P가 거의 대부분 점유한

탓으로 여겨진다. 또 ionic strength가 커지게 되면 zeolite 표면 주위의 弱酸 이종층이 작아져서 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>가 Helmholtz 표면에 가까이 接近됨으로 흡착이 容易해지기 때문일 것이다. zeolite에 의한 P의 最大吸着量은 pH 7의 1N-NaCl 용액 중에서 약 10µM/g로서 음이온치환 용량이 1me/g임을 보여 준다.

摘 要

天然 zeolite를 分離하여 同定한 後 Na<sup>+</sup>로 포화시키고 3가지 농도의 NaCl 용액 中에서 P 吸着現象을  $P^{32}$  同位元素를 利用하여 調査하였다. Na-zeolite에는 pH가 낮을수록, 反應時間이 길수록 또 試料量이 많을수록 P 吸着量이 增加했으며 試料와 溶液의 比率이 작은 편이 單位重量當 吸着量이 많았다. 電解質 濃도가 클수록 P의 吸着量이 늘었으며 最大吸着量은 1me/g 程度였으며 Na-zeolite의 ZPC는 pH 3.7 以下일 것으로 推定된다.

參 考 文 獻

1. Barrow, N.J.: J. Soil Sci., 30:271 (1979)
2. Barrow, N.J. and Shaw, T.C.: Soil., 119:167 (1975)
3. Barrow, N.J. and Shaw, T.C.: J. Soil Sci., 30:67 (1979)
4. Bramlette, M.N. and Posnjak, E.: Am. Mineralogist 18:167 (1933)
5. Colwell, J.D. and Donnelly, J.D.: Aust. J. Soil Res., 9:43 (1971)
6. Fordham, A.W.: ibid, 1:144 (1963)
7. Fox, R.L., Plucknett, D.L. and Whitney, A.S.: Trans. Int. Congr. Soil Sci. 9th Vol. 2:301 (1980)
8. Hope, G.D. and Syers, J.K.: J. Soil Sci., 27:301 (1976)
9. Low, P.F. and Black, C.A.: Soil Sci., 70:273 (1950)
10. Kafkafi, U., Posner, A.M. and Quirk, J.P.: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 31:348 (1967)
11. Muljadi, D., Posner, A.M. and Quirk, J.P.: J. Soil Sci., 17:212 (1966)
12. Mumpton, F.A.: Am. Mineralogist, 45:351 (1960)

13. Parks, G.A. and De Bruyn, L.P.: J. Phys. Chem., 66:967 (1962)
14. Ryden, J.C., Syers, J.K. and McLaughlin, J.R.: J. Soil Sci., 28:62 (1977)
15. Singh, B.B. and Jones, J.P.: Plant and Soil, 46:31 (1977)
16. Van Raij, B. and Peech, M.: Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36:587 (1972)
17. William, C.H.: Aust. J. Soil Res., 9:83 (1971)
18. 張南日·崔 炅·張淳德: 農村科學, 1:47 (1978)
19. 青峰重範·原田登五郎: 土壤學實驗ノート, 養賢堂(1975)
20. 權相旭·金晁燮: 韓國產 Zeolite의 그 用途에 關하여: print 物
21. 濱秀雄·高野幸雄: 粘土科學, 4:12 (1963)
22. 本多朔郎·根岸敏雄: ibid, 7:22 (1968)