



TERMÉSZETES ÉS SZINTETIZÁLT ZEOLITOK BEMUTATÁSA ÉS ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEIK ISMERTETÉSE, KIEMELTEN MEZŐGAZDASÁGI CÉLÚ FELHASZNÁLÁS CÉLJÁBÓL

HANNUS ISTVÁN

Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti, Kémiai Tanszék, Szeged

ÖSSZEFOGLALÁS

A zeolitok kristályos alkáli- és/vagy alkáliföldfém-alumínium-hidroszilikátok. Szerkezetükben meghatározóak a SiO_4 tetraéderek, alumínium helyettesítheti, egymáshoz közös oxigénatomokon keresztül kapcsolódnak. A zeolitok kristályrácsa csatornákat és üregeket tartalmaz, és ezekben található a hidratált töltéskompenzáló kationok és a vízmolekulák.

Felhasználhatóság szempontjából fontos tulajdonsága a nagy ioncsere kapacitás, főleg a Zeolon P4-nek.

Mezőgazdasági hasznosítás: A természetes zeolitok keletkezésük során sokféle fémiont kötöttek meg, nagy a nyomelem tartalmuk, talajjavítóként ill. állati takarmányok adalékanyagaként is széles körben használják.

Környezetvédelemi jelentősége: a vízkezelésben, szennyvízkezelésben betöltött fontos szerepe, vízlágyítás szempontjából a ioncserélő adalékanyagokat (zeolit) kell tenni (foszfát helyett) a mosóporokba a keménységet okozó ionok eltávolítására.

A zeolitok szelektív adszorpciós képessége, az ún. "molekulaszűrés", szerepe a szárítás, adszorpciós tisztítás és elválasztás területén van.

Legfontosabb ipari felhasználási területet a katalitikus krakkolás, a folyamat végén a szénhidrogéneket különböző frakciókra választják szét: C1-C3 gázok, C4, gazolin, krakk benzin, könnyű olaj, nehéz olaj és recirkulációs olaj. Jelenleg használatos katalizátor a faujazit (zeolit).

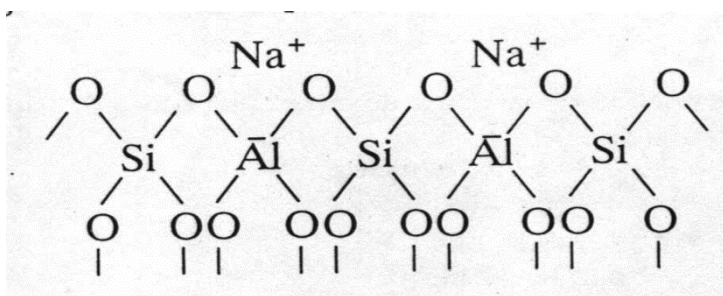
Kulcsszavak: természetes zeolitok, szintézis, ioncsere, adszorpció, katalízis, mezőgazdasági hasznosítás.

BEVEZETÉS

A zeolitok mikropórusos anyagok, néhány tized nm-es pórusátmérővel, ami az egyszerű molekulák átmérőjének felel meg. Kis csúsztatással azt mondhatjuk, hogy a zeolittal foglalkozók már régóta nanotechnológiát csinálnak, amikor az még nem volt ilyen népszerű hívó szó, mint napjainkban. A csúsztatás abban áll, hogy a mai nanotudományok 1-100 nm tartományra vonatkoznak és nem az 1 nm alattira. Ezért is folyik komoly kutatómunka olyan mezopórusos anyagok szintézisére, amelyekbe a nagyobb szerves molekulák, pl. gyógyszerek is beférnek.

Összetétel, szerkezet, történet

A zeolitok kristályos alkáli- és/vagy alkáliföldfém-alumínium-hidroszilikátok. Háromdimenziós vázuk alapjai szilícium központú SiO_4 tetraéderek, melyeket izomorf módon AlO_4 tetraéderek helyettesíthetnek a rácsban. A tetraéderek egymáshoz közös oxigénatomokon keresztül kapcsolódnak. A három vegyértékű Al-ot tartalmazó tetraédereknek egy negatív töltése van, és ezt semlegesítik a pozitív töltésű fémionok, amint az 1. ábra síkbeli rajzán látható.



1. ábra: A zeolitok síkbeli szerkezete

Figure 1: Flat structure of zeolites

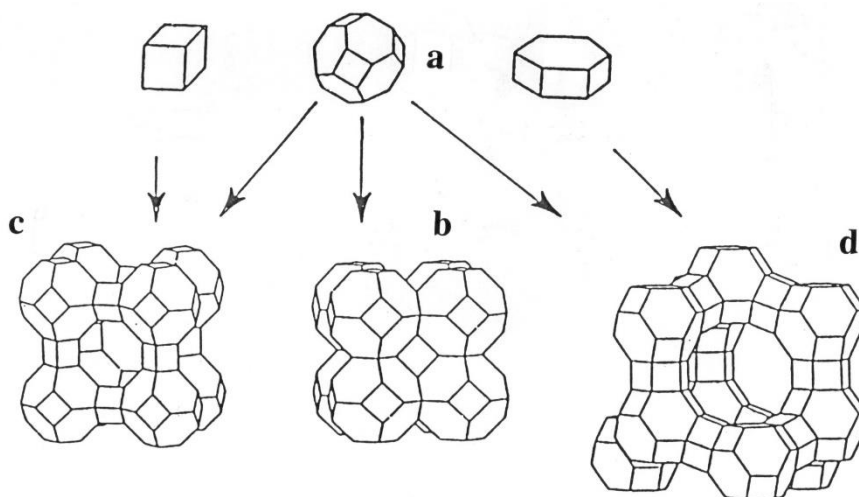
A zeolitok szerkezete a rácsot felépítő legkisebb ismétlődő egység, az elemi cella összetételével fejezhető ki: $M_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] wH_2O$, ahol az M kation n vegyértékű, w a vízmolekulák száma, $(y+x)$ a tetraéderek száma az elemi cellában. Az y/x azaz a Si/Al arány a zeolitok fontos jellemzője, 1-től gyakorlatilag végtelenig változhat. Például a zeolit szerkezetű szilakalitik gyakorlatilag nem tartalmaznak Al-ot. Az 1:1 arány elvi alsó határ, mivel a zeolitokban az AlO_4 tetraéderek közvetlenül nem kapcsolódhatnak egymáshoz, csak SiO_4 tetraéderen keresztül.

A térbeli kapcsolódás úgy jön létre, hogy a zeolitok kristályrácsa csatornákat és üregeket tartalmaz, és ezekben található a hidratált töltéskompenzáló kationok és a vízmolekulák. Több zeolit építőeleme a 2. ábrán látható köbokaéder, amelyet 6 négyzetlap és 8 hatszöglap határol. (Ebben az ábrázolásban a csúcsok jelentik a Si ill. Al ionokat, míg az élek közepén vannak az oxigének.) A köbokaéderek közvetlenül is összekapcsolódhatnak négyzetlapjaikon keresztül, ekkor kapjuk a hidroxiszodalitot (2b. ábra), amelynek nincs túl nagy gyakorlati jelentősége, mivel a szerkezet szűk pórusaiba (bejáratak négytagú gyűrűkből áll) a víznél nagyobb molekulák nem férnek be. Az A típusú zeolitokban (pl.: a P4) a kapcsolódás egy kocka közbeiktatásával történik, ugyancsak a négyzetlapokon keresztül (2c. ábra). Ezáltal a pórusméret is nagyobb (a nyolctagú gyűrűk átmérője 0,4 nm), az ioncsere helyzetben lévő kationok minőségétől függően. A faujazit típusok még nagyobb pórusméretűek, mivel bennük a kapcsolódás a hatszöglapok mentén történik (2d. ábra), ezáltal 12 tagú gyűrűkből álló pórusbejárat jön létre, amelyen keresztül a 0,8 nm kinetikus átmérőjű molekulák is beférnek a pórusokba. A közrezárt belső üreg átmérője pedig 1,3 nm.

A kationok mozgékonyak és más kationra cserélhetők. Ez az alapja a zeolitok **ioncserélő**ként való hasznosításának.

A kristályközi víz sok zeolitból melegítéssel folyamatosan és reverzibilisen eltávolítható, miáltal szabaddá válnak a molekuláris méretű üregek és pórusok lehetővé téve idegen molekulák befogadását. Ez az alapja a szelektív **adszorbens**ként való alkalmazásnak.

Az előző két tulajdonság kombinálásával pedig változatos összetételű és tulajdonságú, a petrokémiában, gyógyszeriparban, finomvegyszer gyártásban és környezetvédelemben alkalmazható **katalizátorok** állíthatók elő. *B.Nagy et al.* (1998).



2.ábra: Több zeolit közös építőeleme a köboktaéder (a) és összekapcsolódásuk hidroxyszodalittá (b), valamint A típusú (c), ill. faujasit típusú (X,Y) zeolittá (d).

Figure 2: Several zeolite common building blocks are cubic ceeder (a) and their coupling into hydroxysodalite (b) and type A (c) and faujasite type (X,Y) zeolite (d).

Történet

A "zeolit-sztori" 1756-ban kezdődött amikor *Cronstedt* svéd geológus szépen formált kristályokat gyűjtött Svédország északi részének egy rézbányájában. Az új ásványcsaládot *zeolit*nak, magyarul „*forró kő*”-nek nevezte el a *forrni* és *kő* görög szavak alapján. Azt tapasztalta ugyanis a forrasztó cső próba során, hogy ezek a kövek a lángba téve megduzzadtak, megolvadás előtt pedig felhabzottak.

A zeolitok kezdetben mint a bazaltképződmények üregeiben, réseiben előforduló ásványi ritkaságok keltették fel a geológusok figyelmét. Az igen tetszetős kristályok becses darabjai lettek az ásvány gyűjtőknek és a múzeumoknak. Mindössze ennyiből állt szerepük közel 200 évig. A 20. század első harmadában a vegyészek kezdték tulajdonságaikat tanulmányozni. Észrevették ugyanis a dehidratált kristályok szelektív adszorpciós képességét, ekkor született a "molekulaszűrés" elnevezés is.

Az úttörő tudományos munka R. M. Barrer nevéhez fűződik, aki az 1940-es években, Angliában dehidratált ásványi kabazittal igazolta a korábbi feltevéseket, bizonyítva ioncserélő és molekulaszűrő tulajdonságukat. A bazaltüregekből azonban igen kevés

zeolit került elő, ipari felhasználásukra gondolni sem lehetett. Mesterséges előállításukkal azonban egyre több vegyész kísérletezett.

1949-ben az USA-ban, a Union Carbide Co.(azóta is a legnagyobb zeolitgyártó cég), Linde Osztálya valósította meg az első zeolit szintézist. Korábban valamelyik ismert tulajdonságú zeolit ásványt (pl. a kabazitot) próbálták előállítani, sikertelenül. Kaptak viszont egy új típusú zeolitot, amelyről kiderült, hogy adszorpciós és molekulaszűrő tulajdonságai jobbak, mint a kabazité. Linde A típusnévvel 1954-ben került forgalomba, s ma is az egyik legfontosabb szintetikus molekulaszűrő. (A különféle zeolitok az A, X, Y, stb. típusjeleket kapták, amit ma is használunk, annak ellenére, hogy az International Zeolite Association által kidolgozott egységes nevezéktanban minden zeolitot három betűvel jelölölnek. Az A zeolit LTA, az X,Y zeolit jele pedig FAU.)

Ma mesterséges zeolitot gyártani jövedelmező üzlet, de emellett természetes zeolitokból is évi több százezer tonnát bányásznak a világon. Nem helyettesítik, hanem inkább kiegészítik egymást. A természetes zeolitok olcsóbbak, de nem tisztán fordulnak elő, mindig található mellettük kísérő kőzetként több-kevesebb kvarc, földpát és különböző agyagásványok. Ezért pl. katalizátorként kevésbé jönnek szóba, de kiválóan megfelelnek adszorbensként különböző környezetvédelmi célokra. Széleskörű a mezőgazdasági hasznosításuk is pl. takarmányadalékként vagy talajjavítóként. Magyarországon a Zempléni-hegységben és Tokaj környékén vannak bányászható mennyiségű és minőségű, mordenitet és klinoptilolitot tartalmazó ásványok. Korábban az Országos Érc- és Ásványbányák Hegyaljai Üzeme Mádon, ma pedig a belőle kivált gazdasági társulás foglalkozik a természetes zeolit bányászatával és értékesítésével. *Hannus és Kiricsi (2003).*

A szintetikus zeolitok viszont katalizátorként tettek szert nagy jelentőségre a petrokémiai iparban, szokatlanul nagy katalitikus aktivitásuk és szelektivitásuk révén. Egyes vélemények szerint a vegyipar fejlődésére gyakorolt hatásuk vetekszik a Haber-Bosch ammóniaszintézis hatásával.

Hazánk vegyipari fejlettségének és kapacitásának megfelelően nálunk nincs katalizátorgyártó ipar. Saját technológiához a MOL RT százhalombattai telepén gyártanak zeolit katalizátort. Adszorpciós célokra korábban a Reanal Finomvegyszergyár Molfilit néven, a Budapesti Vegyiművek pedig Klinosorb márkanéven forgalmazott zeolitokat. Napjainkban világszerte, így Magyarországon is az egyre szigorodó környezetvédelmi előírásoknak megfelelően a foszfátmentes mosóporok

adalékanyagaként felhasznált zeolitok jelentik a legnagyobb mennyiséget. 1995-ben kezdte meg a termelést Ajkán egy 20 ezer t/év kapacitású, NaA zeolitot (Zeolon P4) gyártó üzem, amely a szintézisben az Al nyersanyagaként a timföldgyár hulladék alumínát lúgját használja, míg a Si nyersanyag vízüveg. (A 2013-ban bekövetkezett sajnálatos vörösiszap katasztrófa után a bauxit feldolgozás, így a zeolitgyártás is megszűnt Ajkán.)

Hazánkban több egyetemi és akadémiai kutatóhelyen foglalkoznak a zeolitok eredetének, tulajdonságainak vizsgálatával és hasznosításuk lehetőségeivel. Ezek a szakemberek iparban dolgozó kollégáikkal együtt 1991-ben hozták létre és azóta működtetik szakmai szervezetüket, a Magyar Zeolit Társaságot. A társaság a FEZA (Federation of European Zeolite Association) tagjaként Kiricsi Imre (1948-2010) vezetésével szervezte 1999-ben Egerben az első, hagyományteremtő FEZA konferenciát. 2017-ben volt a 7. Bulgáriában, Szófiában.

Zeolitok (pl. Zeolon P4) szintézise

Zeolitokat általában hidrotermális körülmények között kristályosítunk. Olyan heterogén rendszerből, amely szilárd és folyadék fázisban lévő anyagokat tartalmaz. Ez a reakcióelegy az alábbiakat tartalmazza: a szerkezet felépítéséhez szükséges ionokat (T ionokat, mint alumínium, szilícium, titán, foszfor, stb), oldást segítő komponenseket (ilyenek a OH-ionok vagy a fluorid-ionok), ásványi kationokat vagy szerves adalékokat (ezek lehetnek ionosak vagy semleges molekulák, úgynevezett templátok), és oldószert (általában vizet).

A legtöbb zeolit szintézisét bázikus közegben 200 C°-nál alacsonyabb hőmérsékleten hajtjuk végre. Az alumínium foszfát család tagjai és az azokhoz hasonló összetételű anyagok (SAPO, MeAPO, stb) szintézisének a pH 3 és 10 között van. Az anionok mint a hidroxid és fluorid segítenek a szilárd szilikátok feloldásában és a reaktív gélben tartásában valamint ezeknek a növekvő kristályokhoz való eljuttatásában. A fluoridionnak még szerkezetalakító szerepet is tulajdonítanak, amely bizonyos szerkezetépítő elemek stabilizálásában áll.

A nem vizes közegben végzett zeolit szintézis módszerek etilén-glikol oldószerben futtathatók le. Ismertek úgynevezett szilárd fázisú szintézisek, ezekben azonban kis mennyiségű víz mindig jelen volt, vagy a kristályosodás közben képződött.

Zeolitok képződése, kristálynövekedés

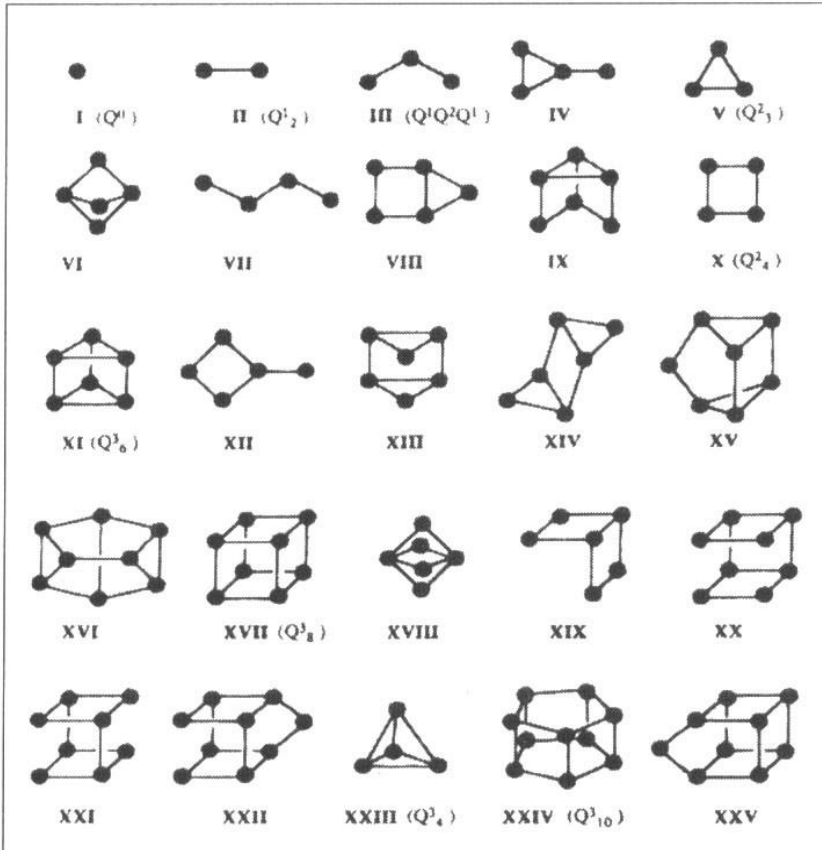
Nagyon sok dolgozat foglalkozik a zeolitok kristályosodásának mechanizmusával. Két alapvető elképzelést javasoltak ennek leírására. Az egyiket Flanigen alkotta meg. Szerinte a kristályosodás a kristályosítandó gél szerkezetének átrendeződését jelenti, amely folyamatban a folyadékfázisnak nincs irányító szerepe. Ezt a modellt lényegében felváltotta a Barrer által leírt mechanizmus. Szerinte a zeolit kristályosodása a folyadékfázisban játszódik le. Az elképzelés szerint a kristályok növekedése az oldatból a kristálykákhoz kapcsolódó építőkövek révén valósul meg. Az összekapcsolódás kondenzációs reakció a folyadékfázisból érkező elemek és a kristály épülő része között. Ebben az elképzelésben a gél szerepe az anyagátárolás.

Szilikát részecskék a kristályosodás során (építőelemek)

A műszeres analitika fejlődése, különösen az NMR spektroszkópia nyújtotta lehetőségek kiaknázásával megvalósíthatóvá vált szilikát oldatok tanulmányozása a zeolit szintézisnél használatos erősen lúgos körülmények között, relatíve tömény oldatokban. Az ilyen vizsgálatok szerint mintegy hatvan különböző szerkezetű szilikát oligomert mutattak ki. Ezekből látható egy sereg a 3. ábrán.

A kristálynövekedésre vonatkozó Barrer-féle elképzelés ezen eredmények alapján nagyon valószínűnek látszik, ugyanis ezek az oligomer részecskék kondenzációval hozzá tudnak kapcsolódni a növekedő kristályokhoz. Példák mutathatók be arra, hogy adott építőelem különböző összekapcsolódása eltérő szerkezetű zeolit kristályosodásához vezethet. Ilyen példát mutat az 4. ábra.

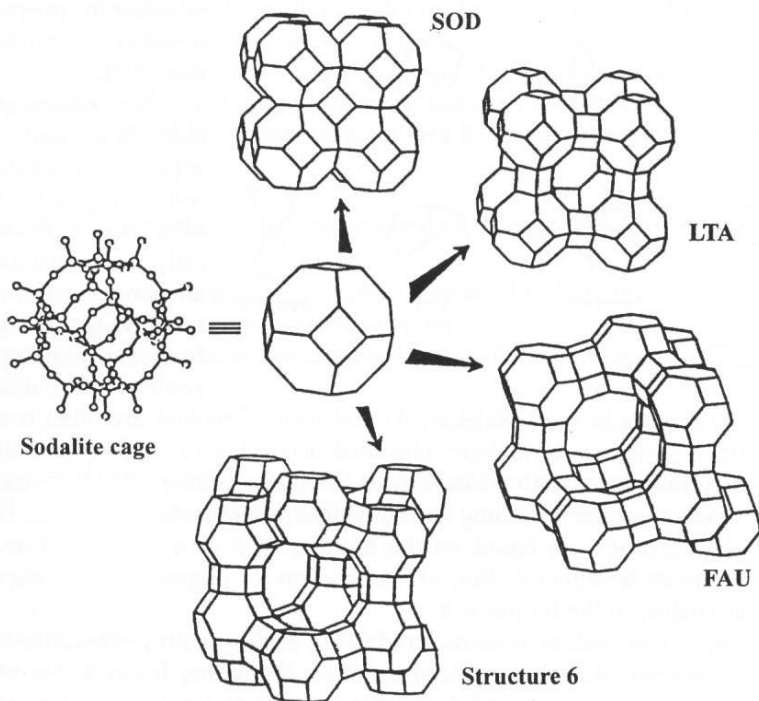
Ebben az esetben a csonkított oktaéderek összekapcsolódásának három módja, amelyet a szintézis gél összetétele és a szintézis egyéb körülményei határoznak meg, három különböző szerkezethez vezetnek. A négyzetlapon keresztül történő közvetlen kapcsolódás szodalithoz (SOD), kettős négyes gyűrűkön keresztül A típusú (LTA) zeolithoz, kettős hatos gyűrűn át pedig faujazit (FAU) típusú zeolithoz vezet.



A kitöltött korok Si atomokat, a vonalak oxigénhidas kötést jelentenek. (The filled ages represent Si atoms, the lines mean oxygen bridge bonding.)

3.ábra: Lúgos szilikát oldatban azonosított Si tartalmú oligomerek

Figure 3: Si-containing oligomers identified in alkaline silicate solution



4. ábra: Szodalit egységből felépülő zeolit struktúrák

Figure 4: Zeolite structures built from sodalite units

Zeolitok jellemzése

Anyagainkat a szintézist követően a zeolit szerkezet kialakulásának igazolása céljából, illetve a különböző módosító eljárások végrehajtása után különböző fizikai és kémiai módszerekkel jellemezhetjük.

Röntgendiffraktometria

A szerkezet azonosítására alkalmazott módszer a röntgendiffraktometria. Az analízis az anyagainkra jellemző rendezettség igazolásán túl lehetővé teszi a d bázislap-távolságok meghatározását, s a csatornarendszer méretében bekövetkező változások követését is.

A diffraktogramok felvétele során alkalmazott hullámhossz $\lambda = 0,15418$ nm (Cu K_{α}) a diffraktogramokat a Bragg egyenlet alapján értékeljük. A számításoknál a csúcsok súlyvonalának helyzetét vesszük figyelembe.

Termogravimetriás analízis

Anyagaink termikus vizsgálatához magyar gyártmányú MOM DerivatographQ típusú, számítógépes adatfeldolgozó rendszerrel kiegészített készüléket használhatunk. A levegőn szárított, 100 mg tömegű mintákat kerámia tégelyben helyezük a műszer egyik karjára. A derivatogramokat 25-1000°C hőmérséklettartományban, 10 °C/perc fűtési sebesség mellett vesszük fel.

Infravörös spektroszkópia

A templátmentesség, illetve a szerkezetben található hibahelyek kimutatására alkalmas infravörös mérésekhez 0,1 mg mintát homogenizálunk 200 mg vízmentes KBr mátrixban, majd a keverékből kis mechanikai nyomás (~0,5 N/cm²) alkalmazásával pasztillákat készítünk. A spektrumokat 4000-400 cm⁻¹ tartományban a rendelkezésre álló készülék segítségével tudjuk felvenni, háttérként 200 mg tiszta KBr-ből készített pasztillát használunk.

NMR spektroszkópia

A ²⁹Si MAS NMR spektrumok hasznosak a zeolitok vizsgálatokor pl. a Si/Al arány meghatározására. A ²⁹Si kémiai eltolódásának számításához referenciaként folyékony Me₄Si-t használunk. A felvételek készítésekor 4,0 μs-os (Θ = π/6) impulzust és 6,0 s-os ismétlési időt alkalmazhatunk.

Differenciál diffúz reflexiós UV-látható spektroszkópia

Az UV-látható spektrumokat pormintáinkról reflexiós módszerrel készíthetünk megfelelő UV/VIS spektrofotométer segítségével a 190-800 nm tartományban. Anyagainkat alapos, dörzsoszárban történő porítást követően helyezük a mintatartóba. Referenciaként hasonlóképpen előkészített MgO-ot használunk.

Fajlagos felület és pórusméret-eloszlás meghatározása

A zeolitok fajlagos felületét és jellemző pórusméretét volumetrikus adszorpciós berendezés segítségével határozhatjuk meg. A holttér meghatározásához héliumot használunk. A nitrogen adszorpciós-deszorpciós méréseket a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (77 K) végezzük.

Az izoterma pontjainak meghatározása a Kelvin egyenlet segítségével, a fajlagos felület kiszámítása (az adszorpciós izoterma 0,1-0,3 relatív nyomás tartományát figyelembe véve) a BET módszer szerint történik. A pórusméret-eloszlás meghatározását a deszorpciós ág alapján a mezopórusos rendszerek jellemzésére alkalmas Baret-Joyner-Halenda összefüggés segítségével végezzük. A mikropórusos anyagok vizsgálatára kidolgozott Horváth-Kawazoe módszer alkalmazásakor az adszorpciós ág értékpárjait használtuk fel.

Zeolitok, mint ioncserélők

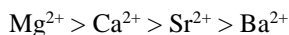
Ioncsere

Ha az ioncserélő anyag olyan elektrolittal érintkezik, amely az ioncserélő saját ionjaitól eltérő ionokat is tartalmaz, akkor az illető ionok közötti versengés eredményeképpen a rendszerben ioncsere reakció játszódik le.

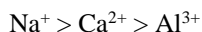
Az, hogy az egyensúly milyen irányban és mértékben tolódik el, az azonos értékű ionok esetén elsősorban az illető ionok minőségétől függ. Az ionok megkötődésének erőssége a liotróp sort követi:



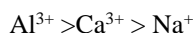
illetve:



Ha az egymással versengő ionok különböző értékűek, akkor döntő szerepe van az oldat koncentrációjának. Tömény oldatokban az egyértékű ionok kötődési hajlama a legnagyobb:



Híg oldatokban a helyzet fordított:



A vízlágyításnál pl. az előbbi két szabályszerűség igen nagy jelentőséggel bír. A természetes vizek ugyanis meglehetősen híg elektrolitok, ezért a Ca^{2+} és Mg^{2+} ionok megkötődése a rendszerint Na-formájú ioncserélőn kedvezményezett. A regenerálást viszont tömény NaCl oldattal lehet elvégezni.

Az ioncsere szemléletesen az ioncsere izotermákkal jellemezhető.

Zeolitok a vízkezelésben

A zeolitok, ezen belül a természetes zeolitok környezetvédelmi jelentőségét a vízkezelésben, szennyvízkezelésben betöltött szerepük adja. *Dyer, A. (1988)*. A természetes zeolitok vízkezelésben való hasznosításával kapcsolatban a következő területeket lehet kiemelni *Coella, C. (1999)*:

NH_4^+ eltávolítása különböző eredetű ivóvizekből és szennyvizekből,
radioaktív ionok (pl.: Cs^+) ioncserés eltávolítása nukleáris szennyvizekből,
nehézfém ionok eltávolítása és visszanyerése ipari szennyvizekből.

Ezen ionok eltávolíthatóságát a különböző irodalmi adatokból kirajzolódó kép támasztja alá, amint az *1. táblázat* adatai mutatják.

1. *táblázat*: Természetes zeolitok ioncsere szelektivitása

Table 1: Selectivity of natural zeolites ion exchange

Kabazit	$\text{Cs} > \text{NH}_4 > \text{Pb} > \text{Na} > \text{Cd} > \text{Sr} > \text{Cu} > \text{Zn}$
Klinoptilolit	$\text{Cs} > \text{Pb} > \text{NH}_4 > \text{Na} > \text{Sr} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn}$
Mordenit	$\text{Pb} > \text{Cs} > \text{NH}_4 > \text{Na} > \text{Cd}$
Filipsit	$\text{Cs} > \text{Pb} > \text{NH}_4 > \text{Na} > \text{Sr} > \text{Cd} > \text{Zn}$

Az adatok természetesen átlagok, nem abszolút érvényűek, ugyanis a szelektivitást számos tényező befolyásolja. Egyaránt függ a zeolit összetételétől, ami természetes zeolitok esetében a lelőhelynek is függvénye, és a vizes oldatban lévő kation összetételétől. A klinoptilolit és a mordenit Magyarországon is nagy mennyiségben megtalálható.

A fenti, környezetszennyező ionok kationcseréje általában állógyas berendezésben történik, ebbe töltik a legtöbbször Na formára hozott természetes zeolitot. A regeneráláshoz tömény NaCl oldatot használnak.

Az ammónium ion eltávolításnak van a legnagyobb hagyománya. Több tízezer m^3 / nap kapacitású berendezések működnek az USA-ban, kisebb volumenben Japánban, Európában, többek között hazánkban is. Az eltávolított ammóniát ammónium-szulfát műtrágyaként hasznosítják.

Az *1. táblázatból* kitűnik a Cs^+ kiemelkedő ioncsere szelektivitása, amit nukleáris szennyvizek ártalmatlanításában lehet kihasználni. Nagyon jól tudták hasznosítani a Kárpátokban bányászott klinoptilolitos kőzetet 1986-ban, Csernobilban a reaktorbaleset következményeinek felszámolásában, a szennyezett vizek, víztartalmú

élelmiszerek közvetlen és ezzel a növények, állatok, emberek közvetett, részleges mentesítésében. Az így koncentrált radioaktív hulladékot betonba ágyazva tárolják. Ha zeolitokkal végzik az ioncserét, akkor később a betonból való kioldódás veszélye sokkal kisebb egy szintén alumínium-szilikát (zeolit) esetén, mint szerves ioncserélő műgyantát használva . *Dyer, A. 1988.*

A nehézfém ionok közül az ólom eltávolítási vizsgálatok eredményéről számoltak be olasz kutatók (*2. táblázat*). Ez a probléma kerámia ipari szennyvizek kezelésénél jelentkezik. A táblázat adatai jól mutatják, hogy a két vizsgált zeolit közül a filipsit kitűnő szelektivitású és hatékonyságú az ólom ionok eltávolításában, míg a kabazit elfogadható.

Az első oszlop adatai szerint a Na⁺ cseréjével meghatározott ioncsere kapacitása a két zeolitnak hasonló. Az ólom ionokra mért egyensúlyi kapacitás a filipsit esetében ugyanilyen, míg kabazitnál már jelentősen kisebb. A dinamikus körülmények között, egy működő ioncserélő oszlopon mért érték természetesen mindkét esetben kisebb, de míg az ebből számolt hatásfok a filipsitre 83 % addig a kabazitra csak 26 %. Ezek az adatok azt mutatják, hogy a különböző zeolitok ioncsere hatékonyságára különböző nehézfém ionok eltávolításában a dinamikus kísérletek adnak pontos választ.

2.táblázat: Ólom ionok eltávolítása kerámia ipari szennyvizekből

Table 2: Removal of lead ions from ceramic industrial wastewater

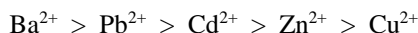
Zeolit	ioncsere kapacitás (meq/g) ^a	Pb ²⁺ koncentráció (mg/l)	Pb ²⁺ egyensúlyi (meq/g) ^b	Pb ²⁺ dinamikus (meq/g) ^c	dinamikus szelektivitás*	hatásfok**
Kabazit	1,62	28	0,93	0,42	0,57	0,26
Filipsit	2.05	21	2,06	1,33	1,00	0,83

*dinamikus szelektivitás b/a

**hatásfok c/a

Amint a *1. táblázat* adatai mutatják a klinoptilolit is szelektív ioncserélő anyag nehézfémionok eltávolítására. Részletesen vizsgálták használhatóságát Ba²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ ioncseréjében. Semmens és Seyfarth előzőleg savval kezelt, majd nátrium-formára alakított klinoptiloliton végezte vizsgálatait. *Semmens, M.J. és Seyfath, S. (1978).* A savazást 10 %-os salétromsavval végezték egy órán keresztül, a nátrium-formára hozást pedig 1 M nátrium-klorid oldattal 2 napig. A savval kezelt klinoptilolit ioncserélő

szelektivitása kisebb volt, mint a savval nem kezeltté. Mindkét fajta zeolitnál azonos szelektivitási sorrendet tapasztaltak:



Megállapították, hogy a szelektivitás a fémionok hidratációs szabadentalpiájának csökkenésével növekszik.

Cu^{2+} ionok eltávolítását galvanizáló üzemek szennyvizéből kínai eredetű klinoptilolittal tanulmányozták behatóan. *Guangsheng, Z.* (1988). A 20-30 ppm Cu^{2+} ion tartalmú galvanizáló szennyvíz pH-ját 4-5 közöttire állították majd a Na-formára hozott klinoptilolitot tartalmazó ioncserélő oszlopra vezették. Két oszlopos rendszert használtak, míg az egyik ioncserélt a másikat regenerálták telített NaCl oldattal. Ezen kísérleti körülmények között a klinoptilolit ioncsere kapacitása 1,01 – 1,23 meq/g-nak bizonyult. A tisztított vizet újrafelhasználásra visszavezették a galvanizáló üzembe.

Magyar természetes zeolitok használata vízkezelésben

Több kutatócsoport is részletesen vizsgálta a Tokaj környékén bányászható mordenitet ill. klinoptilolitot tartalmazó kőzetek tulajdonságait, ioncsere kapacitását.

Papp János és munkatársai megállapították, hogy mobilizálható kationként K, Na, Ca és Mg ionokat tartalmaznak. Meghatározták a homo vagy kvázihomoionos származékok előállítás körülményeit. Megállapították, hogy klinoptilolit esetében, azonos körülmények között végezve a kezelést, K-, Na-, Ca- és Mg-származékok 100, 85, 74 ill. 55 %-os formában áll elő, a mordenit esetében a K-, Na- és Ca-forma 100, 96 ill. 84 %-os a megfelelő kationra vonatkoztatva. *Czárán L-né et al.* (1987).

Inczédy és munkatársai a Mádról származó, klinoptilolitot tartalmazó kőzet ioncsere kapacitását határozták meg több kétértékű kationra, többek között nehézfém ionokra (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}) is, és részleges ionszűrő hatást tapasztaltak. *Szász, Á. és Inczédy J.* (1987).

Hlavay munkatársaival a magyar természetes zeolitok alkalmazását ivóvizek és szennyvizek tisztításában egyaránt részletesen tanulmányozta. *Hlavay, J. et al.* (1982). Kísérleteket végeztek 50 % klinoptilolit tartalmú zeolittal vizek ammónia tartalmának szelektív eltávolítására. Az ammóniát tartalmazó vizek rendkívül károsak a környezetre. A halak (pl. pisztrángok) esetében 0,3–0,4 mg/dm³ ammónia koncentráció pusztulásukat

okozza, másrészt a nagy ammónia tartalmú víz tápanyagban gazdag környezetet biztosít az algák káros elszaporodásának, az eutrofizációnak. Meghatározták a megfelelő ionformát (Na-forma), az optimális szemcseméretet (0,5-1,0 mm) és az optimális áramlási sebességet. Jelentős mennyiségű huminsavat is tartalmazó ivóvízből szabadtéri kísérletekben három sorbakapcsolt ioncserélő oszloppal el tudták távolítani az ammóniát.

Emellett tanulmányozták a klinoptilolit ioncsere szelektivitását nehézfémionokra is. *Polyák K. és Hlavay J. (1987)*. Statikus és dinamikus kísérletekben vizsgálták a klinoptilolit tartalmú kőzet alkalmazhatóságát Cu, Zn és Cd ionok eltávolítására. A statikus kísérletek során először a rázás közben fellépő zeolit kőzet aprítódási veszteségét és a teljes ioncsere kapacitást határozták meg. A tömegveszteséget kb. 5 %-nak, az ioncsere kapacitást 0,969 mekv/g-nak találták. Az egyensúlyi kísérletek alapján mindhárom fémionra elkészítették az egyensúlyi izotermákat és megállapították, hogy részleges ioncsere játszódott le. A kimerült ioncserélőt NaNO_3 és NaCl oldatokkal, amelyek pH-ját 2 körüli állították, regenerálták. A regeneráló oldatból a fémionok mésztejjel kicsaphatók. A dinamikus oszlop kísérletekben a bemenő oldat pH-ját és ionkoncentrációját változtatva meghatározták az optimális kimerítési és regenerálási körülményeket.

Vízlágyítás

Ismeretes, a vizek keménységét okozó Ca^{2+} és Mg^{2+} ionok káros hatása. Ez abban jelentkezik, hogy az ilyen vizet forralva oldhatatlan karbonátok válnak ki és az edény falán vízkő formájában lerakódnak. Ez káros azért, mert a vízkő rosszul vezeti a hőt, tehát az ilyen edényben a víz felmelegítéséhez több energia kell, ami manapság egyáltalán nem közömbös. De ennél nagyobb baj is keletkezhet. A karbonátok hőtágulása más, mint az edény (pl. gőzkazán) falát alkotó fémé, ezért a vízköréteg időnként megreped és a víz a túlhevült fallal érintkezve hirtelen gőzzé alakul. Ha ez nagyobb területen következik be egyszerre, akkor még kazánrobbanáshoz is vezethet.

A mosószeres használata a másik terület, ahol a vizek keménysége káros. A mosószeresek aktív komponensei hosszú alkállancú savak alkáli sói, így vízben oldódnak. A hagyományos szappan, melyet dédanyáink még állati zsíradékok lúgos főzésével készítettek, 16 vagy 18 szénatomos karbonsavak nátrium sói. A szintetikus mosószereseket általában szénhidrogének szulfonálásával állítják elő, majd ennek képezik a nátrium sóját.

A vízben lévő Ca^{2+} és Mg^{2+} ionok a mosószer aktív komponensével oldhatatlan sók képeznek, így azok nem tudják kifejteni tisztító (emulgeáló) hatásukat. Ez a folyamat addig tart, amíg az összes Ca^{2+} és Mg^{2+} ion el nem fogy, tehát a kemény víz többlet mosószerfogyasztást eredményez. (A mosóporos dobozon lévő használati utasítás szerint is figyelembe kell vennünk a víz keménységét az adagolásnál.)

Hogyan távolíthatók el a vízből a keménységet okozó Ca^{2+} és Mg^{2+} ionok, azaz hogyan történik a vízlágyítás?

Az ipari vizek lágyításának legolcsóbb módja a kicsapásos eljárás. Meszet, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és szódát, Na_2CO_3 adva a lágyítandó vízhez a keménységet okozó ionok rosszul oldódó karbonátok alakjában kicsapódnak és szűréssel eltávolíthatók. A módszer előnye, hogy nagy mennyiségű vizet lehet olcsón lágyítani, hátránya, hogy a karbonátok oldhatóságának megfelelő Ca^{2+} és Mg^{2+} ion marad a vízben.

Tökéletes lágyítás, akár ionmentes víz is ioncserével érhető el. Az első vízlágyításra használt ioncserélők a permutitok voltak. Ezek amorf Na-Al-szilikátok, amelyek Na^+ tartalmukat cserélik ki Ca^{2+} és Mg^{2+} ionokra. Ezeket a hatékonyabb műgyanták váltották fel, amelyek szerves polimerek, szénláncukon kation ill. anioncserélő aktív csoportokkal. Lágyításhoz általában elég a nátrium forma alkalmazása, de ivóvíznél szükséges lehet az anionok eltávolítása is pl. nagy nitrátszennyezettségű vizeknél. Teljesen ionmentes víz pedig úgy állítható elő, ha hidrogén formájú és hidroxid formájú gyantán egyaránt átengedjük a vizet, amikor is a kationok helyett H^+ ion, az anionok helyett OH^- ion kerül a vízbe, és a kettő közömbösítve egymást ugyancsak víz eredményez.

Az ioncserélő műgyanták használata vízlágyítás céljára hatásos, de drága módszer, ezért általában úgy járnak el, hogy a meszes-szódás eljárással előlágyított vizet vizzik ioncserélő oszlopokra.

A harmadik, széles körben használatos vízlágyítási módszer nem távolítja el a vízből a keménységet okozó ionokat, hanem komplexbe viszi és így a vízben maradnak ugyan, de nem tudnak káros hatásukat kifejteni. A II. világháború után terjedt el a nátrium-tripolifoszfát ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), mint komplexképző használata. Ilyen foszfát adalék volt a Szolnokon gyártott TOMI mosóporokban is.

A 80-as évekre egyértelművé vált, hogy a természetes állóvizek, így a Balaton algásodásáért (eutrofizáció) is, elsősorban a foszfor-szennyezés a felelős, ami műtrágyákból és nem utolsósorban a mosószerekből kerül a vízbe. Az az ellentmondásos

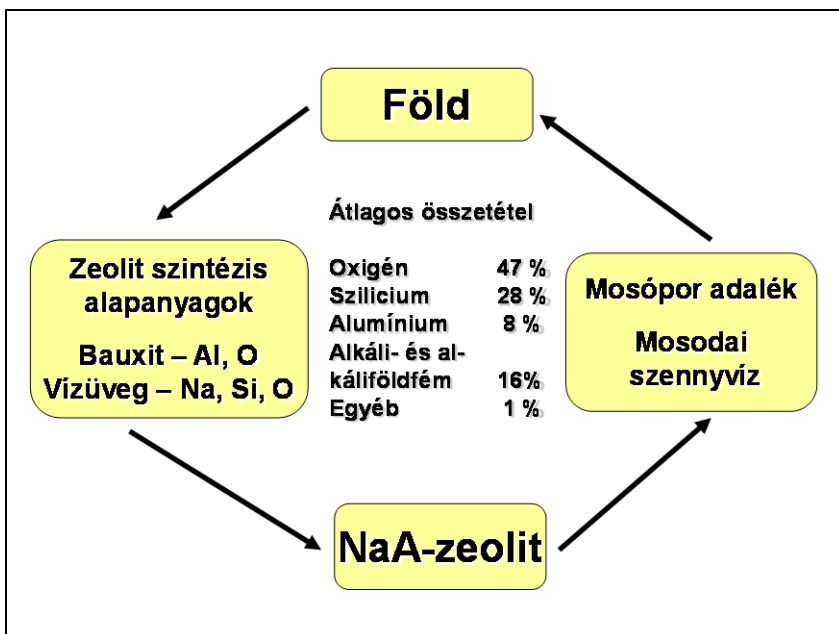
helyzet alakult ki, hogy az egyébként hatékony tisztítószeres komoly környezetszennyezők.

Mivel lehet helyettesíteni a foszfátokat? Nem komplexképző, hanem ioncserélő adalékanyagokat kell tenni a mosóporokba a keménységet okozó ionok eltávolítására. Az Egyesült Államokban és Nyugat-Európában ma már több százezer tonna zeolitot használnak mosópor adalékként. Néhány éve, a nyugati mosóporok hazai áradatának egyik oka az volt, hogy a szigorúbb előírások szerint Nyugat-Európában már nem forgalmazhattak csak foszfátmentes árut, a magyar piac pedig még nyitva állt a környezetszennyező, de egyébként kiváló minőségű termékek előtt. A nagy cégek ezt agresszív reklámhadjáratokkal is használták. Ma már a Henkel által megvásárolt szolnoki gyár is zeolitos mosóport gyárt.

A Zeolon P4 használata

Fenti célra, a már említett "A" típusú zeolit Na-formájának (Zeolon P4) használata terjedt el, mivel tömegegységre vonatkoztatva ennek a legnagyobb az ioncsere kapacitása. A zeolit, a mosópor részeként a vízbe szórva gyorsan kicseréli a keménységet okozó ionokat Na⁺ ionokra, és így biztosítja a mosószer hatékonyságát Szakal, T. (2021).

Széleskörű, alapos vizsgálatok bizonyítják, hogy sem használatkor, sem utána a környezetre nem fejt ki káros hatást. A természetes vizekbe jutva, mint alumínium-szilikát fokozatosan a talaj részévé válik, mivel alkotórészei a földkéregben legnagyobb mennyiségben előforduló elemek. Ezt mutatja az 5. ábra.

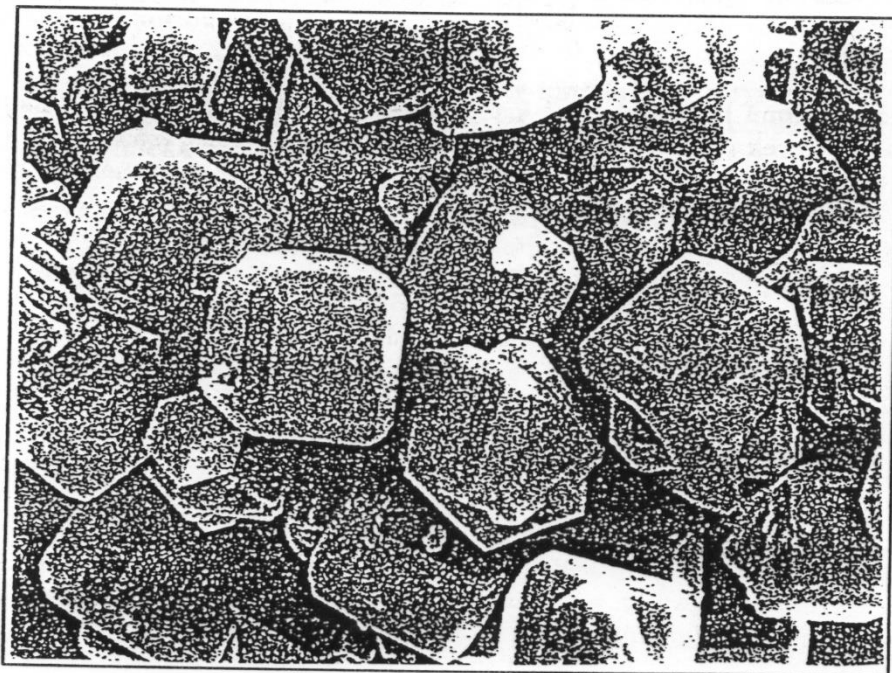


5. ábra: A zeolitok környezetbarát visszakerülése a természetbe

Figure 5: Environmentally friendly return of zeolites to nature

Az eddig ismertetett előnyös tulajdonságai ellenére a NaA zeolit nem tudja tökéletesen helyettesíteni a foszfátadalekokat. A Ca^{2+} ion megkötő képessége kiváló, de a Mg^{2+} ionokat kinetikai okok miatt egy mosás ideje alatt nem tudja tökéletesen eltávolítani. Ennek döntően az az oka, hogy a Mg^{2+} ion kisebb ugyan, mint a Ca^{2+} ion, de hidrát burka nagyobb és erősebben kötött, ezért diffúziója az A zeolit pórusaiban lassúbb. Ezen a problémán más típusú, pl. NaX zeolit hozzáadásával lehet segíteni.

A mosás utáni öblítés során jelentkezik egy másik gond. Az ugyanis, hogy az A zeolit köbös, kocka alakú szép, szabályos kristályai a határozott élek és csúcsok miatt könnyen megtapadnak a textíliák szálain, nehezen távolíthatók el és mechanikailag is roncsolják az elemi szálakat. Ezt azonban sikerült a szintézis során bevezetett módosításokkal úgy megoldani, hogy levágott élű és csúcsú kristályok keletkezzenek, amelyek már nehézség nélkül kiöblíthetők a ruhából. (6. ábra).



6. ábra: A mosóporadalekként használt zeolit textíliát kímélő, levágott élű és csúcsú kristályai

Figure 6: Crystals with cut edges and tips that save zeolite textiles used as washing powder additives

Mezőgazdasági hasznosítás

A természetes zeolitok keletkezésük során sokféle fémiont kötöttek meg ioncsere pozícióban, azaz nagy a nyomelem tartalmuk. Ezen tulajdonságuk az alapja annak, hogy a nagy bányászható készletekkel rendelkező országokban (USA, Japán, Kuba, stb.) talajjavítóként ill. állati takarmányok adalékanyagaként is széles körben használják. *Dyer, A. (1988)*. Magyarországon is folytak néhány éve biztató kísérletek ezen a téren. Hannus és munkatársai NH_4NO_3 műtrágya beépülését vizsgálták természetes és szintetikus mordenitbe különböző termoanalitikai és spektroszkópiai módszerekkel. Megállapították, hogy a beépült műtrágya kioldódása lassú, így a természetes mordenit alkalmazható, mint töltőanyag, kötőanyag és megnyújtott hatású műtrágya adalék. *Hannus I. et al. (1987)*. Kocsis és munkatársai zeolit-lignit örleményt tartalmazó trágyák alkalmazását vizsgálták a talajerőgazdálkodásban. Arra a következtetésre jutottak, hogy az örlemény adalékanyagként stabilizálja a nagy tápanyagtartalmú szerves szuszpenziós

műtrágyákat Szakal, T. (2018), a talajba kerülve javítja annak szerkezetét, a tápanyag érvényesülését. Kocsis I. et al. (1987). Gaál és munkatársai állattartó telepek hígrágyáját kezelték természetes zeolitokkal. Megállapították, hogy a kapott termék nem fertőző, nagy stabilitású, tixotróp tulajdonságú, mikroelemeket tartalmazó, nagy aktív felülettel rendelkező, hosszan ható műtrágya. Gaál L. et al. (1987). A mezőgazdaság átalakulásával ezek a kísérletek abbamaradtak, és ma főleg a kisállattenyésztők találkozhatnak természetes alapú zeolit alapú termékekkel.

Szakál Pál és munkatársai vizsgálták különböző réz vegyületek, mint életfontosságú metalloenzim alapanyagok bejuttatását növényi szervezetekbe. Az anyagtakarékos és hatékony pótlási célból a levélzetre juttatnak ki réz-komplexet réz-tetramin-szulfát formájában, melynek alkalmazásával az őszi búza hozamát és minőségét sikerült javítani Szakal (2021). A retardáció biztosítása céljából a kedvező hatása a réz-tetramin kationt a szintetizált zeolitba (Ajkan gyártott Zeolon P4, Na A típusú zeolit) vitték be ioncserével Szakal et al. (2021). Az ilyen típusú komplex alkalmazásával az őszi búza minőségi paramétereinek javulását kapták Giczi et al. (2020). A kiváló fungicid hatása eredményeként a Fusarium toxinjainak mennyiségét közel 50 %-kal sikerült csökkenteni Giczi et al. (2021).

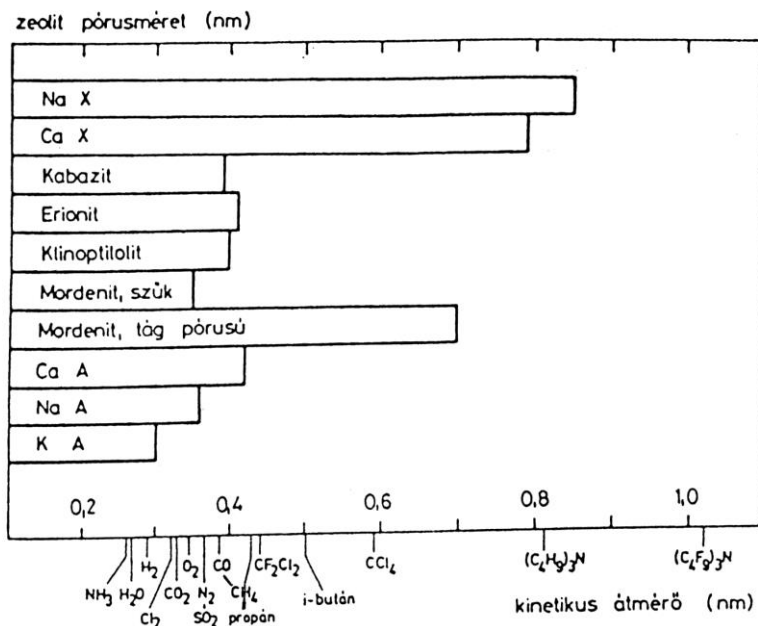
Zeolitok, mint adszorbensek

Szárítás, adszorpciós tisztítás és elválasztás

A zeolitok egyik legfontosabb tulajdonsága, hogy a vázukat alkotó AlO_4 és SiO_4 tetraéderek térbeli kapcsolódása úgy jön létre, hogy a zeolitok kristályrácsa csatornákat és üregeket tartalmaz, amiket a természetbeni keletkezés és a mesterséges előállítás során egyaránt vízmolekulák töltenek ki. Ha a zeolitokat 300-400 °C-ra melegítve a vizet eltávolítjuk (aktiválás), több száz m^2/g felületű szelektív adszorbenshez jutunk. Az egyedülálló szelektivitás annak köszönhető, hogy egy típusú zeolitra csak egyfajta pórusméret jellemző, ellentétben más, klasszikus adszorbensekkel (pl. szilikagél, aktívszén), amelyek széles pórusméret eloszlással rendelkeznek.

Ebből adódik a zeolitok szelektív adszorpciós képessége, az ún. "molekulaszűrés", ugyanis az a molekula, amelyik befér az adott zeolit pórusába ott adszorbeálódik, amelyik nem, az pedig áthalad az adszorbens szemcsék között az oszlopon.

A 7. ábra különböző zeolitok effektív pórusméretét mutatja néhány egyszerű molekula kinetikus átmérőjéhez viszonyítva. Az ábrából jól látszik, hogy a méretek alapján egy adott elválasztási feladathoz kiválasztható a megfelelő zeolit. Például a kálium-A zeolit, (3A molekulaszűrő) segítségével szinte minden gáz vízteleníthető, szárítható, mert molekuláik nem férnek be a zeolit pórusaiba, így csak a víz kötődik meg. Különböző, zeolit tartalmú patronokat használnak a hűtőszekrények hűtőfolyadékának, a járművek fékrendszerének, légkondicionáló berendezéseknek a zárt cirkulációs körében és transzformátor olajoknál az esetlegesen bekerülő víz megkötésére. Zeolitokat használnak szárító anyagként duplafalú ablakoknál is, ahol a két légmentesen összeragasztott üveg közé különböző gázokat, pl. argont tesznek a hő és hangszigetelés javítására. A növekvő energiaárak mellett az ablakok hőszigetelése egyre fontosabb, így az itt használt zeolitok iránti igény is nő.



7. ábra: Különböző zeolitok effektív pórusmérete és néhány egyszerű molekula kinetikus átmérője

Figure 7: Effective pore size of different zeolites and kinetic diameter of a few simple molecules

Nagyobb léptékű szárításnál, pl. hidrogén vagy oxigén gázáramok esetében golyókká vagy kis hengerekké formázott zeolitot használnak. Ezek a dinamikus műveletek folyamatos regenerálást is feltételeznek. Az adszorpciós-deszorpciós ciklus lejátszására az egyik lehetőség az, hogy az alacsonyabb T_2 hőmérsékleten történik az adszorpció, míg a magasabb T_1 hőmérsékleten a deszorpció. A másik lehetőség azonos hőmérsékleten, de különböző nyomáson végezni az ad- ill. deszorpciót. A fűtő-hűtő ciklus neve hőmérsékletváltó (thermal swing), míg a nyomás csökkentésével regenerálóé nyomásváltó (pressure swing) eljárás.

Van egy harmadik lehetőség is, inert leszorító gáz alkalmazása. Ezt a módszert általában a hőmérsékletváltó eljárással kombinálva alkalmazzák.

Mind a 3A, mind a 4A zeolitot világszerte használják csepfolyósított propán, halogénezett szénhidrogének és földgáz szárítására. A 3A alkalmasabb olefineket (etilén, propilén) tartalmazó krakkgázok és más olajfinomítói gázáramok szárítására, mint a 4A, mert utóbbi pórusaiba ezek a kis szénatom számú olefinek beférnek és megkötődnek. A 4A nagyobb szénatom számú szénhidrogének, benzol, alkoholok szárítására használatos, és akkor, ha a vízzel együtt szén-dioxidot is el kell távolítani pl. a földgázból.

A legismertebb a földgáz tisztítása 4A zeolittal, amely magában foglalja a H_2S eltávolítását is. Ez nagyon fontos környezetvédelmi szempontból.

Amikor a megszokottnál nagyobb kén- vagy nitrogéntartalmú molekulát kell adszorpcióval eltávolítani, akkor a nagyobb pórusméretű 13X zeolitot használják.

A szárítás mellett, a kén-dioxid és a nitrogén-oxidok megkötésére a magyar természetes zeolitok, a mordenit és klinoptilolit is alkalmas.

Klasszikus, zeolitokkal megvalósítható feladat a normál- és izoparaffinok szétválasztása. Bizonyos célokra, pl. benzinek oktánszámának javítására az elágazó, más célokra, pl. mosószergyártásra az egyenesláncú szénhidrogének a kívánatosak, ezek könnyebben elbonthatók (miután évszázadokon keresztül az állati zsíradékok lúgos hidrolízisével főzött szappanokban lévő palmitin- és sztearin-sav fogyasztásához szoktak hozzá a természetes vizekben található mikroorganizmusok.)

Katalizátorok

A zeolitok első katalitikus alkalmazására 1959-ben került sor, amikor a Union Carbide Co. kutatói izomerizációs reakciókban tesztelték az Y-zeolitot. 1960-ban javasolták az "alakszelektív katalízis" elnevezést annak a váratlan katalitikus aktivitásnak a

megjelölésére, amelyet kalcium ioncserélt A zeolit (5A) esetében tapasztaltak. A 4-5 Å pórus átmérőjű zeoliton szelektíven krakkolódtak az egyenes szénláncú n-paraffinok ugyancsak egyenes láncú termékeket adva.

Az X zeolit krakk katalizátorként való alkalmazására 1962-ben került először sor, amikor kis mennyiségű zeolitot téve a klasszikus amorf alumínium-szilikáthoz jelentős katalitikus aktivitás növekedést tapasztaltak.

A hatvanas évek végén és a hetvenes években jelentős előrelépést jelentett a zeolitok szintézise területén új, nagy szilícium tartalmú, közepes pórusméretű anyagok (főleg a Mobil cég ZSM sorozata) előállítására. Ezek az anyagok addig nem ismert, alakszelektív átalakulásokra kifejlesztett technológiák megvalósításához vezettek.

Ezzel párhuzamosan a zeolitok módosításában is történt előrehaladás. Fémek és fém-oxidok beépítésével, új dealuminálási technikák kidolgozásával, ioncserével, mint a legfontosabb szintézist követő módosításokkal sikerült jelentősen befolyásolni a zeolitok aktivitását és szelektivitását.

Később, a 80-as években kifejlesztett új szintézis módszerekkel sikerült a Si-ot és az Al-ot is más elemekkel helyettesíteni a zeolit rácsban. Ez és a szerkezetvizsgáló módszerek fejlődése lehetővé tette számos új szerkezetű és összetételű zeolit felfedezését és a konkrét alkalmazásoknak jobban megfelelő anyagok előállítását.

Végül, a katalitikusan aktív helyek kialakítási technikájának fejlődése révén, pl. fémek bevitelével és a fémkomplexeknek a zeolitok csatornáiban, üregeiben való létrehozásával a kémiai tulajdonságok olyan finoman változtathatók, hogy reálissá vált a lehetőség az enzim katalízis utánzására.

Ipari folyamatok zeolit alapú katalizátorokkal

Katalitikus krakkolás

Ez volt az első ipari eljárás, amelyben zeolitokat katalizátorként alkalmaztak, és az elkövetkező években is még ez marad a zeolit katalizátorok fő hasznosítási területe. Jelenleg a kevésbé értékes nyersolaj frakciók krakkolása, a nagyobb szénhidrogének C₁-C₆ molekulákká alakítása az egyik legfontosabb gázolin forrás. Napjainkban a katalitikus krakkolást fluid ágyas technológiával végzik.

Ebben az előmelegített nyersolaj a regenerált katalizátor porral találkozik és együtt kerülnek a 450-500 °C hőmérsékletű reakció zónába. Rövid érintkezés után (néhány

másodperces kontaktidő) a használt katalizátort és a termékeket egy következő zónában elválasztják egymástól. Itt gőzöléssel távolítják el a katalizátor felületéről az adszorbeált szénhidrogéneket, majd a regenerátorban 600-800 °C-on levegővel leégetik az erősebben kötődött ún. "szénlerakódás"-t. Ezután a regenerált katalizátort újra visszavezetik krakkolásra. A szeparátorban kapott termék szénhidrogéneket különböző frakciókra választják szét: C₁-C₃ gázok, C₄, gazolin, krakk benzin, könnyű olaj, nehéz olaj és recirkulációs olaj. A nehezebb frakciókat visszavezetik krakkolásra. Az előzőekben leírt folyamatot a 8. ábra mutatja. *Venuto, P.B. és Habib, E.T. (1979).*

A jelenleg használatos katalizátor a faujazit (zeolit) komponens (HY, ultrastabil Y, ritka földfém Y) és a mátrix anyag keveréke. A különböző komponensek jól beállított arányával lehet megfelelő termikus/hidrotermális stabilitást, mérgeződéssel szembeni ellenállást (pl. fém Ni vagy V adalékkal), a zeolit és a mátrix mennyiségének kiegyensúlyozásával pedig megfelelő mechanikai tulajdonságokat (jó fluidizáló képesség, kopás állóság, kismértékű porlódás) elérni.

Hazánkban Százhalombattán működik ilyen technológia.

PRESENTATION OF NATURAL AND SYNTHESIZED ZEOLITES AND THEIR APPLICATIONS, ESPECIALLY FOR AGRICULTURAL USE

ISTVÁN HANNUS

University of Szeged, Department of Applied and Environmental Chemistry, Szeged

ABSTRACT

Zeolites are crystalline alkali and / or alkaline earth metal aluminum silicates. SiO₄ tetrahedra are dominant in their structure, they can be substituted by aluminum, they are connected to each other through common oxygen atoms. The crystal lattice of zeolites contains channels and cavities and contains hydrated charge compensating cations and water molecules.

An important property in terms of usability is the high ion exchange capacity, especially of Zeolon P4.

Agricultural utilization: Natural zeolites have formed a wide range of metal ions during their formation. It is also widely used as an additive in animal feed.

Its environmental significance: its important role in water treatment and wastewater treatment, in terms of water softening, ion exchange additives (zeolite) should be added (instead of phosphate) to the washing powders to remove the ions that cause hardness.

The selective adsorption capacity of zeolites, the so-called "molecular filtration" has a role in drying, adsorption purification and separation.

The most important industrial applications are catalytic cracking, at the end of the process the hydrocarbons are separated into different fractions: C1-C3 gases, C4, gasoline, cracked gasoline, light oil, heavy oil and recycled oil. The currently used catalyst is faujazite (zeolite).

Keywords: natural zeolites, synthesis, ion exchange, adsorption, catalysis, agricultural utilization.

ACKNOWLEDGEMENT

This work has been supported by the Interreg V-A, SKHU/1802/3.1/023 Co-Innovation Program.

FELHASZNÁLT IRODALOM:

B. Nagy, J. - Bodart, P. - Hannus, I. - Kiricsi, I. (1998): Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials, DecaGen Ltd., Szeged, Hungary

Colella, C. (1999): Natural zeolites in environmentally friendly processes and application, Stud. Surf. Sci. Catal., 125 641.

Czárán L-né. - Mészárosné Kis Á. - Domokos E. - Papp J., (1987): A klinoptilolit és a mordenit ioncserélő sajátságainak vizsgálata, (Hazai természetes zeolitok kutatása és felhasználása II., Szerk. Hlavay József), MTA VEAB, Veszprém, 89. o.

Dyer, A. (1988): An introduction to zeolite molecular sieves, John Wiley, New York

Gaál, L. - Varró, T. - Bodnár, S. - Márton, M. (1987): Állattartó telepek szennyvizének kezelése zeolittal, (Hazai természetes zeolitok kutatása és felhasználása II., Szerk. Hlavay József) MTA VEAB, Veszprém, 206.o

Giczi, Zs. - Kalocsai, R. - Vona, V. - Szakál, T. - Lakatos, E. - Ásványi, B. (2021): Study of the antifungal effect of a copper-containing foliar fertilizer. Cereal Research Communications 49, (2) 337-341.

Giczi, Zs. - Kalocsai, R. - Vona V. - Szakál, T. - Teschner, G. - Lakatos, E. (2020): Réz kezelések hatása őszi búza (*Triticum aestivum* L.) hozamára és nyersfehérje tartalmára, *Acta Agronomica Óváriensis* 61. (1) 23-32.

Guangsheng, Z. - Li. Xingzheng, - L. Guangju, - Z. Quanchang (1988): Removal of copper from electroplating, effluents (potch water) using clinoptilolite, (Occurence, properties and utilization of natural zeolites, Szerkesztők: D. Kalló, H.S. Sherry), Akadémiai kiadó, Budapest, 529. o.

Hannus, I. - Tasi, Gy. - Kiricsi, I. - Fejes, P., (1987): Magyar természetes zeolitok talajjavító tulajdonságának fokozása (Hazai természetes zeolitok kutatása és felhasználása II., Szerk. Hlavay József) MTA VEAB, Veszprém, 187. o

Hannus I. - Kiricsi I. (2003): Zeolitok a XXI. század küszöbén, *Természet Világa*, 134, 452. o.

Hlavay, J. - Vígh Gy. - Olaszi V. - Inczédy J. (1982): Vizek ammónia tartalmának eltávolítása klinoptilollal, (Hazai természetes zeolitok kutatása és felhasználása, Szerk. Hlavay József), MTA VEAB, Veszprém, 211. o.

Kocsis, I. - Kazó, B. - Varró, T. (1987): Zeolit-lignit őrleményt tartalmazó trágyák alkalmazása a talajerőgazdálkodásban (Hazai természetes zeolitok kutatása és felhasználása II., Szerk. Hlavay József) MTA VEAB, Veszprém, 195. o

Polyák K. - Hlavay J. (1987): Klinoptilolit szelektivitása néhány nehézfémionra, (Hazai természetes zeolitok kutatása és felhasználása II., Szerk. Hlavay József), MTA VEAB, Veszprém, 73. o

Semmens, M.J. - S. Seyfath (1978): The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals, (Natural zeolites: Occurence, Properties, Use, Szerkesztők: L.B. Sand, F.A. Mumpton), Pergamon Press, New York, 517. o.

Szakál, P. – Schmidt, R. – Barkóczy, M. – Szakál, T. – Schmidt, P. (2012): Effect of copper containing ion- exchanged syntethesised zeolite ont he yield and quality parameters of winter wheat, *Növénytermelés* 61, 157-160.

Szakál, T. (2021): A réz-tetramin-komplex és a réz-aminnal ioncserélt szintetizált zeolit lombtrágyaként történő alkalmazása az őszi búzában (*Triticum aestivum* L.), hatása annak beltartalmi paramétereire. Wittmann Antal Növény-, Állat- és Élelmiszer-tudományi Multidiszciplináris Doktori Iskola.

Szakál, T. (2018): Réz-tartalmú mikroelektronikai hulladékból előállított réz-ioncserélt zeolit mezőgazdasági felhasználása. In: Szalka, Éva (szerk.) XXXVII. Óvári

Tudományos Napok, 2018. november 9-10.: Fenntartható agrárium és környezet, az Óvári Akadémia 200 éve - múlt, jelen, jövő. Mosonmagyaróvár, Magyarország: VEAB Agrártudományi Szakbizottság, Széchenyi István Egyetem Mezőgazdaság- és Élelmiszertudományi Kar. 482, 448-454.

Szakál, T. – Barkóczy, M. – Szakál, P. – Schmidt, R. (2015): Agricultural use of composts prepared from trace element enriched sewage sludge of municipal waste water. In: Peter, Nemecek (szerk.) The 5th International Scientific Conference : Applied Natural Sciences Perspectives in V4 Countries Trnava, Szlovákia : University of SS. Cyril and Methodius in Trnava 204, 141-145.

Szakál, T. - Szüle, B. - Kalocsai, R. - Korim, T. - Szalka, É. - Tóth, E. - Szakál, P. (2021): Ion exchange with copper-tetraamine on NaA (LTA) type synthesised zeolite, Nova Biotechnologica et Chimica 20 : 1 Paper: 886.

Szász, Á. - Inczedy J., (1987): A mádi klinoptilolit-tartalmú kőzet ioncserélő tulajdonságai (Hazai természetes zeolitok kutatása és felhasználása II., Szerk. Hlavay József), MTA VEAB, Veszprém, 89. o.

Venuto, P.B. - E.T. Habib (1979): Fluid catalytic cracking with zeolite Catalysts, Marcel Dekker, New York

A szerző levélcíme – Address of the author:

HANNUS ISTVÁN

Szegedi Tudományegyetem

Alkalmazott és Környezeti, Kémiai Tanszék

6720 Szeged, Rerrich tér 1.

e-mail: I.Hannus@chem.u-szeged.hu