



**Miskolci Egyetem**  
**Műszaki Föld-  
és Környezettudományi Kar**



## **Füstgázkomponensek reakcióinak kísérleti kimutatása andezit ásványaival**

TDK dolgozat

**Fodor Péter**

ME-MFK, Műszaki Földtudományi Alapszak

Témavezető:

Dr. Kristály Ferenc, Tudományos főmunkatárs, ME-NYFI

### **Eredetiségi nyilatkozat**

*„Alulírott Fodor Péter, a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Karának hallgatója büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és aláírásommal igazolom, hogy ezt a dolgozatot saját magam készítettem, a benne leírt vizsgálatokat – ha ezt külön nem jelzem – magam végeztem el, és az ismertetett eredményeket magam értem el. Adatokat, információkat csak az irodalomjegyzékben felsorolt forrásokból használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.”*

Miskolc, 2023. 11. 19.

.....

hallgató aláírása

### **Konzulensi nyilatkozat**

*Alulírott Dr. Kristály Ferenc a TDK dolgozatot beadásra alkalmasnak ítélem.*

Egyéb megjegyzések, ajánlás:

Miskolc, 2023. 11. 19.

.....

a konzulens aláírása

# Tartalomjegyzék

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| 1. Bevezetés.....                                          | 1  |
| 2. Szubvulkáni és kiömlési kőzetek.....                    | 2  |
| 2.1. Jellemző ásványok.....                                | 5  |
| 3. Égégázok, mállás .....                                  | 6  |
| 3.1. Utóvulkáni tevékenység, mállás.....                   | 6  |
| 3.2. Ipari füstgázkezelési példák .....                    | 7  |
| 4. Vizsgálati módszerek, kísérleti összeállítás .....      | 9  |
| 4.1. Andezit minták általános ismertetése .....            | 9  |
| 4.2. Vizsgálati módszerek .....                            | 9  |
| 4.3. A kísérlet összeállítása .....                        | 13 |
| 5. Égégáz komponensek és ásványok reakciói, termékek ..... | 14 |
| 6. Eredmények bemutatása.....                              | 16 |
| 6.1. Felragasztott szemcsék.....                           | 16 |
| 6.2. Őrölt kiindulási minta eredményei.....                | 17 |
| 6.3. SEM+EDX eredmények.....                               | 19 |
| 6.4. XRD .....                                             | 22 |
| 6.5. FTIR .....                                            | 26 |
| 7. Értelmezés, következtetések.....                        | 27 |
| 8. Köszönetnyilvánítás .....                               | 28 |
| 9. Irodalomjegyzék .....                                   | 29 |
| 10. Mellékletek.....                                       | 31 |

## 1. Bevezetés

Az égésgázok (füstgáz) károsanyagainak (pl.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}$ , és  $\text{F}$ ) környezetbe kerülése súlyosan károsíthatja a légkört, ezért kezelése fontos, az egész bolygót érintő kérdés. Évtizedek óta (S. Biondo és J. Marten, 1977) alkalmazott és jól ismert módszer mészkő-szuszpenzió (kalcit) használata a füstgáz kéntelenítésre, ami Visontán is működik. Az eljárás során a  $\text{SO}_2$  és  $\text{CaCO}_3$  vizes reakciói során ún. REA-gipsz keletkezik, melyre építőipari gyárak is települtek. Az eljárás hatékony, azonban a mészkő oldódásából  $\text{CO}_2$  szabadul fel, tehát az egyik komponens ártalmatlanítása során egy másikat generálunk. A  $\text{CO}_2$ -t illetően világszerte egyre népszerűbb a nagyobb mélységbe történő lesajtolás (CCS = carbon capture and storage), ahol az in-situ kőzetekkel reakcióba lépve a gáztartalom ásványtani átalakulások révén megkötődik pl. izlandi MORB (mid-ocean ridge = óceánközépi hátság) bazaltokba (Snæbjörnsdóttir S. és Gislason R., 2016). Gysi P. és Stefa'nsson A. (2008) bázikus kőzetüveggel és  $\text{CO}_2$ -al végzett numerikus modellezése során arra a következtetésre jutott, hogy savas pH-n Mg-Fe karbonátok, lúgos pH-n pedig kalcit képződhet nagyobb mértékben, ugyanakkor a 2 barnál nagyobb nyomásfokozásnak nincs szignifikáns hatása a reakciókra. Zevenhoven R. et al (2010) ex-situ karbonátképzése során forsteritet ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) és wollasztonitot ( $\text{CaSiO}_3$ ) reagáltatott széndioxiddal olykor egészen szélsőséges körülmények között (600 °C és 100 bar), kémiai aktiváló anyagok hozzáadásával.

Az andezitek összetételében a mafikus kőzetekhez képest általában alacsonyabb Mg, Fe, Ca arány és magasabb Al, Na, K-tartalom figyelhető meg. A gáznemű komponensekkel reagáló ásványok jelen vannak, legfontosabb képviselőik a neutrális plagioklászok (Smith J. és MacKenzie W., 1958; Carpenter M. et al, 1985), piroxének, amfibolok, illetve káliföldpátok és egyéb Fe-oxidok, oxi-hidroxidok. Az oldás-kiválás a hidrotermás folyamatokban is fontos szerepet játszik (Yamasaki T. et al, 1970), ezen kívül a szulfátos és karbonátos ásványtani átalakulások a természetben (és az épített környezetünkben) is végbe mennek, például az utóvulkáni tevékenység során felszínre kerülő kénvegyületek, amelyek a kőzetalkotó ásványokkal reakcióba lépve szulfátokat képeznek (Avanzinelli R. et al, 2017). Egy másik példa az épületek külső burkolatának mállása, ahol a levegő molekulái lépnek kölcsönhatásba az építőkővekkel, leggyakrabban a légköri nedvességtartalom és  $\text{CO}_2$  elegyből létrejövő szénsav oldja fel a karbonátos (főleg mészkő) burkolatokat.

Korábbi kutatásaim során (Fodor P., 2022) összeállítottam egy kísérletet, amely során az andezit-örleményből készített szuszpenzió lombikok és egy akvárium pumpa segítségével

füstgázt buborékoltattam keresztül, ezzel idézve elő kémiai, ásványtani változásokat. Mivel a reakciókat a szemcsék felszínén vártam, a felület növelése érdekében az andezitet átlagosan 5 µm-nél kisebb szemnagyságúra őröltem. A füstgázt napraforgó és tritikálé biomassza lombikban történő elégetésével állítottam elő. A kísérlet sikeresnek bizonyult, a röntgen-pordiffrakció (XRD) és a pásztázó-elektronmikroszkópia és energiadiszipatív röntgen spektrometrikus (SEM+EDX) mérések alapján is sikerült kimutatni új fázisok képződését. Az első, kezdetleges kísérlet alapján egy újabb, nagyobb volumenű összeállítást terveztem, amelyben nyomásfokozás (maximum kb. 2 bar) is lehetséges. A kiindulási andezitminta szemcsemérete az előzőkéhez hasonlóan átlagosan 5 µm alatti, tüzelőanyagként ezúttal lemorzsolt kukoricacsövet használtam. Továbbá a hatékonyságnövelés érdekében kísérleteztem kémiai (savas, illetve lúgos) aktiválással.

Dolgozatom célja az új kísérleti összeállításban végzett reakciók termékeinek ásványtani, kémiai elemzése, a nyomásnövelés és a kémiai aktiváló anyagok szerepének kimutatása, illetve az eredményeknek megfelelő újabb kísérletek, aktiváló anyagok számba vétele.

## 2. Szubvulkáni és kiömlési kőzetek

A vulkáni kiömlési (effúzív) kőzetek keletkezésekor a felszínre kerülő magma (láva) gyorsan hűl le, így a rendszerben nagyméretű kristálynövekedésre nincs lehetőség. Annyira viszont nem gyors a hűlés, hogy semmilyen hosszabb távon is rendezett szerkezet ne alakulhasson ki, vagyis a kőzetszövetszövet nem teljesen amorf, hanem általában mikro-, vagy kriptokristályos kőzetalkotók és kőzetüveg keveréke. Előfordul, hogy a feláramló magma magával hoz mélyebben keletkezett durva szemcséket, porfirokat. A felszíni vulkáni formák a kémiai összetétel szerint eltérnek, alacsony illó- és gáztartalom esetében (tholeiites bazaltok) a kitörés robbanásmentes, leggyakoribb formái a pajzsvulkánok, párnalávák, melyek kitörése a litoszféralemezek határán lejátszódó riftesedéshez köthető. A magma növekvő illótartalmával a viszkozitás is nő, többnyire robbanásos lefolyású tevékenységet eredményezve, jellemző formája a rétegvulkán. A felzikus vulkánkitörések (andezites, riolitos) főként alábukó lemezszegélyhez, illetve szigetív vulkanizmus bizonyos szakaszaihoz köthetők.

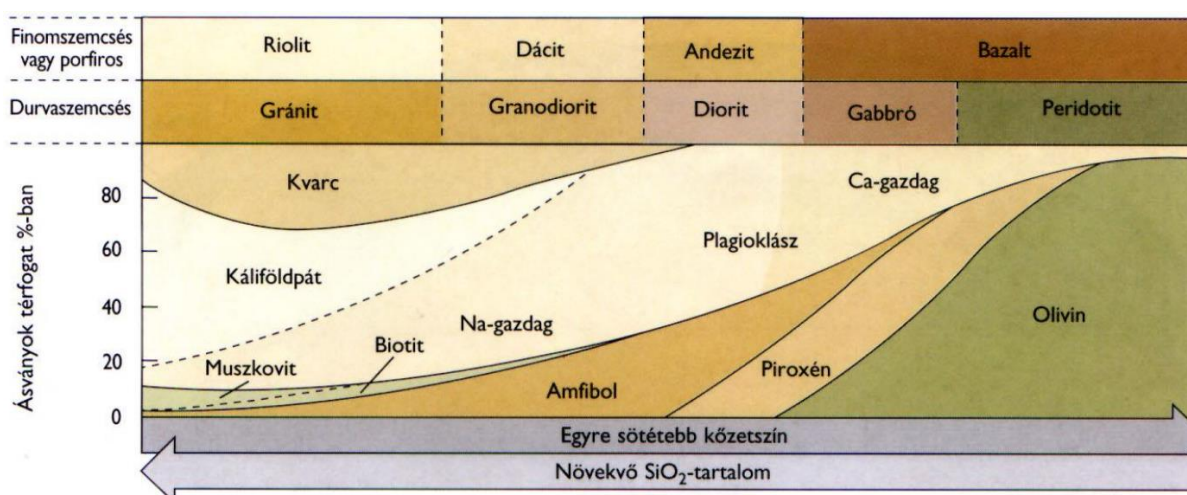
A vulkáni kiömlési kőzetek egyszerűbb, főleg fizikai tulajdonságokon alapuló összefoglaló táblázatát az *1. táblázatban* mutatom be.

1. táblázat: vulkáni kőzetek csoportosítása  $\text{SiO}_2$ -tartalom és fizikai tulajdonságok alapján

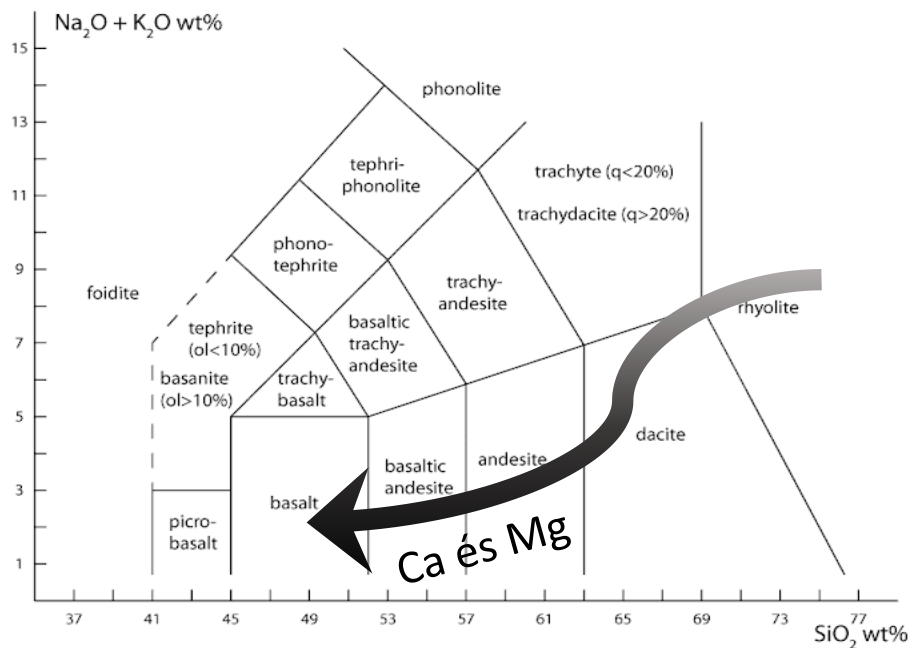
Nelson S., 2015

| Magma típus | Kémiai összetétel      | Hőmérséklet  | Viszkozitás        | Gáztartalom |
|-------------|------------------------|--------------|--------------------|-------------|
| Bazaltos    | 45-55 $\text{SiO}_2$ % | 1000-1200 °C | $10^{-10^3}$ Pa s  | alacsony    |
| Andezites   | 55-65 $\text{SiO}_2$ % | 800-1000 °C  | $10^3 - 10^5$ Pa s | közepes     |
| Riolitos    | 65-75 $\text{SiO}_2$ % | 650-800 °C   | $10^5 - 10^9$ Pa s | magas       |

Ezen rendszerezés kevés csoportot különít el, és a vizsgált paraméterek többnyire a kitörés lefolyását vetítik előre. Ennél összetettebb, a fő kőzetalkotó ásványok átlagos arányát összehasonlító csoportosítást az 1. ábra szemlélteti. Itt már több csoport elkülöníthető, a felépítő ásványok aránya pedig egyértelművé és pontosabbá teszi a kőzet besorolását. A nomenklatura szerint nemzetközileg használt osztályozási rendszer pedig az ún. TAS-diagram (2. ábra). Ez a besorolás a  $\text{SiO}_2$ -tartalom és a  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ -tartalom összegének elemi tömegszázalékban kifejezett arányából indul ki. Ehhez ismernünk kell a vizsgált kőzet oxidos formában kifejezett elemi tömegszázalékos összetételét.



1. ábra: a kőzetalkotó ásványok alapján történő besorolás, Hartai É., 2009



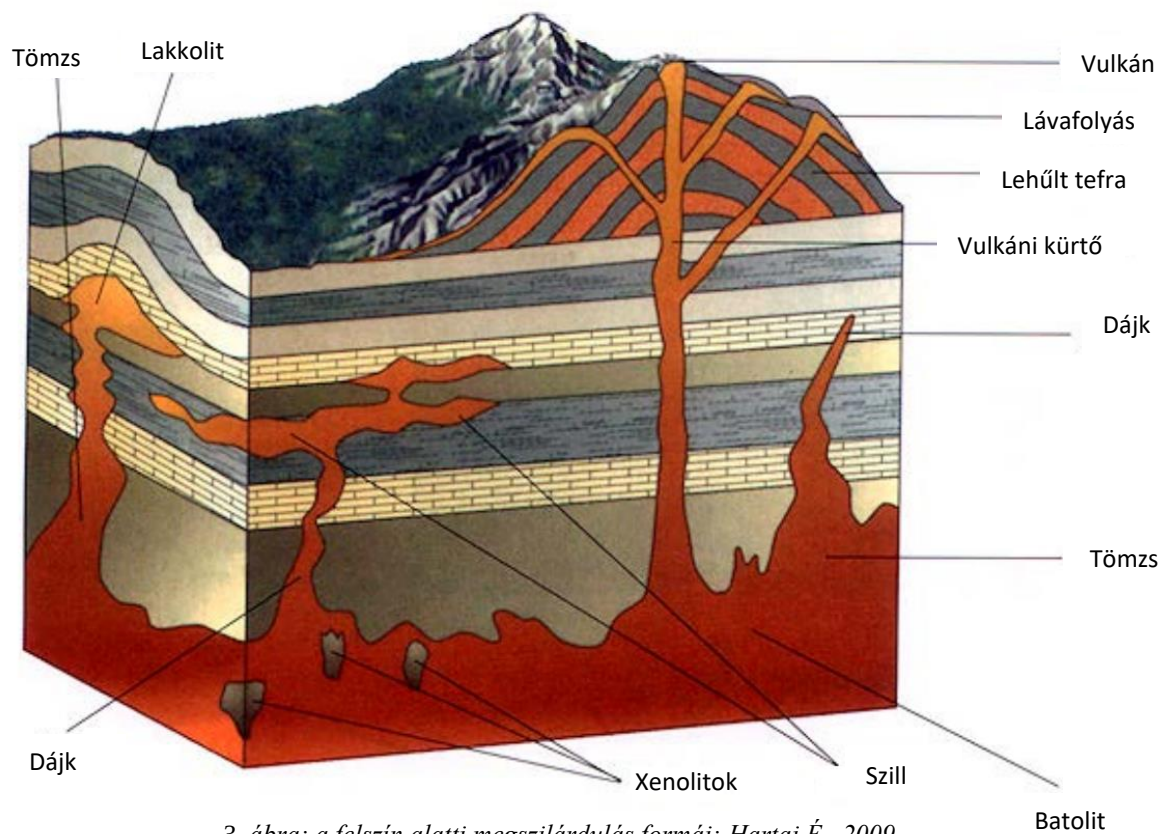
2. ábra: TAS (=total alkali-silica) diagram, Le Bas M. et al, 1986, szerkesztve

Mivel a típusok közötti különbségek felbontása ez esetben a legnagyobb, a legtöbb csoport ezen diagram alapján különíthető el.

A szubvulkáni jelenségek átmenetet jelentenek az intruzív és effuzív kőzetképződés között. Ezen esetben a magmabenyomulás nem éri el a felszínt, kb. 0,5-2 km-es mélységben megreked, azonban a felette lévő litoszféralemez csekély vastagsága már nem szigetel úgy, mint nagyobb mélységben, így nagyméretű kristálynövekedés nem figyelhető meg. A szemcseméret jellemzően 50-100  $\mu\text{m}$  körül változik, de előfordulhatnak 500  $\mu\text{m}$ -es, vagy akár több mm-es porfiros szövetalkotók is (Guan Q. et al, 2018 alapján). A szubvulkáni tevékenységhez kapcsolódó jelenségeket a 3. ábra mutatja be. A hidrotermás folyamatok maximum  $\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ -

os hőmérsékletet érnek el, tehát nagy jelentőségük van az ásánytani átalakulásokban (pl. agyagásványosodás előidézése, Ohba T. és Kitade Y., 2005).

Mivel a kutatómunka során vulkáni kiömlési és szubvulkáni, intermedier kőzetekkel dolgoztam, a mélységi magmás csoport, valamint a mafikus és felzikus vulkanizmus bemutatásától eltekintek.



3. ábra: a felszín alatti megszilárdulás formái; Hartai É., 2009

## 2.1. Jellemző ásványok

Az intermedier vulkáni kőzetek összetételében leggyakrabban földpátokkal találkozhatunk, azon belül neutrális plagioklászokkal, az albit ( $\text{Ab}$ ;  $\text{Na}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ) – anortit ( $\text{An}$ ;  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ) szilárd elegysor átmeneti tagjaival. Ezek a bytownit (10-30%  $\text{Ab}$ ) labradorit (30-50%  $\text{Ab}$ ), andezin (50-70%  $\text{Ab}$ ) és oligoklász (70-90%  $\text{Ab}$ ). Kisebb arányban vannak jelen káliföldpátok, melyek gyakori ásványai a szanidin ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), előfordulhat ortoklász és mikroklin, illetve tartalmazhat még az amfibolt és a piroxéneket, Fe-oxidokat, oxi-hidroxidokat is (Whitney D. és Evans B. 2010).

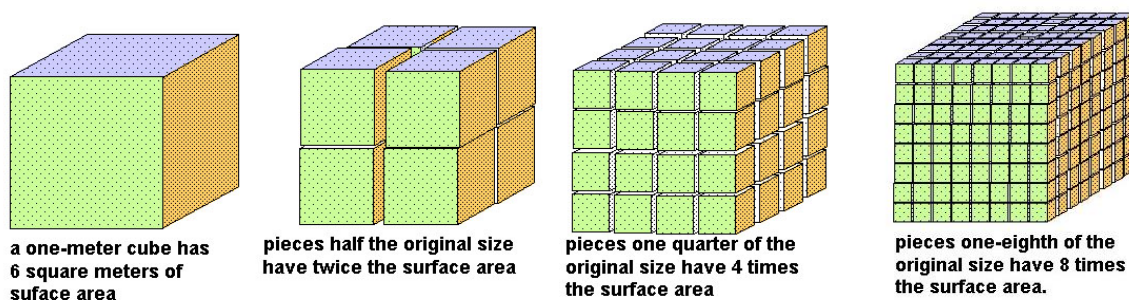
Az andezitek változatai, ennek megfelelően azok elnevezése az átlagosnál nagyobb arányú fő kőzetalkotó ásvány alapján történik. Ennek megfelelően megkülönböztethetünk piroxén-, amfibol-, biotit-, biotitamfibol- stb.- andeziteket.

### 3. Égégázok, mállás

#### 3.1. Utóvulkáni tevékenység, mállás

A vulkáni tevékenység késői fázisában a rendszernek nincs elég reziduális hője, hogy újabb kőzetolvadékot juttasson a felszínre, arra viszont elég, hogy mobilizálja a mélyben lévő gőzöket-gázokat, egyéb illékony komponenseket. Közismert típusai a hévforrások, amely során a leszivárgó talajvizet felforrósodik, majd felszínre kerül, ennek speciális változata a gejzír, amely időszakosan feltörő hévforrás (Hartai É., 2009). További típusai a fumarola (vízgőz, 200-900 °C), mofetta (száraz CO<sub>2</sub> kigőzölgés, pl. solfatara, Kutya barlangja, vagy a torjai Bűdös-barlang) és solfatara (felszíni kénkiválás, pl. a névadó hely, Solfatara (Tózsér Pál oktatási anyagai alapján). Ezek többnyire melegvizes oldatok, tehát sekély-mélységű hidrotermás rendszerként is értelmezhetők. Az elemek remobilizálása mellett fontos jelenség, hogy az oldott gáztartalom reakcióba léphet a mellékkőzet ásványaival, ezzel hozva létre új fázisokat. Természetesen a feltörő gőz, gáz összetétele meghatározza az ásványtani átalakulás lehetőségeit, a kénigőzölgés szulfátokat, míg a CO<sub>2</sub> füstölgők karbonátokat fognak létre hozni. Különösen, ha vizes a reakcióközeg (számos fent említett esetben teljesül), mivel akkor a rendszer savas kémhatásúvá válik.

A légkör és az épített környezet kölcsönhatásba léphet egymással, leggyakoribb példa a mészkő építőkövek mállása a szén-dioxid és a vízgőz savas oldása miatt, ugyanez játszódik a meszes habarcsokban, illetve a mésztartalmú mátrixanyagú homokkővekben is (Mohammad R., 2006). A kémiai mállás hatását ezesetben is felerősíti a fizikai mállás (jég, hőingadozás, tengerpartokon só okozta aprózódás) a fajlagos felület jelentős növekedése (Weiszbürg T. és Tóth E., 2011) miatt (4. ábra).



4. ábra: a felület növekedése a test aprózódásával  
<https://gotbooks.miracosta.edu/geology/chapter8.html>

### 3.2. Ipari füstgázkezelési példák

A füstgázok keletkezése legnagyobb mértékben a hőerőművek üzemeltetéséből származik, melyek üzemelés során leggyakrabban földgázt, szenet, biomasszát vagy hulladékot égetnek el. A cementgyártás során a klinker hevítése közben keletkező égésgáz összetételét leginkább a tüzelőanyag határozza meg, de a klinkerből felszabaduló vegyületek szintén bekerülhetnek a rendszerbe. A durva kerámiaiparban (téglagyártás) is jelentős az égésgázok képződése, továbbá felszabadulhatnak gázok (pl. fluor) a kiégetett agyagból is.

A hőerőművek által kibocsátott gázok összetétele az elégetett tüzelőanyagtól függ, Harkin T. et al. (2009) megvizsgálta egy szénérőmű füstgázának összetételét, az eredményeket a 2. táblázat mutatja be.

2. táblázat: Hőerőmű füstgázának összetétele, Harkin T. et al, 2009

| Komponens        | Mértékegység | Érték |
|------------------|--------------|-------|
| oxigén           | V/V%         | 4,55  |
| szén-dioxid      | V/V%         | 15,39 |
| szén-monoxid     | ppm          | 99    |
| kén-dioxid       | ppm          | 214   |
| kén-trioxid      | ppm          | 0,5   |
| nitrogén-monoxid | ppm          | 1749  |
| nitrogén dioxid  | ppm          | 1,9   |

A cementgyártás során keletkező égésgázok összetételének vizsgálatára Wouter S. et al. (2017) vegyes tüzelőanyagot (~42% szén, 18,5% RDF, ~20 % veszélyes hulladék, ~10 % ipari karbon hulladék (pl. elektródák), ~4,5 % állati hús, ~3,5 % műanyag, ~1 % hulladék olaj, ~0,5 % fűtőolaj) használt fel a klinker égetése során, ennek összetételét a 3. táblázat mutatja be.

3. táblázat: cementipari füstgáz összetétele, Wouter S. et al., 2017

| Komponens       | Mértékegység       | Átlagos érték |
|-----------------|--------------------|---------------|
| oxigén          | n/n%               | 7,5           |
| vízgőz          | n/n%               | 18,2          |
| szén-dioxid     | n/n%               | 17,8          |
| nitrogén        | n/n%               | 56,5          |
| szén-monoxid    | mg/Nm <sup>3</sup> | 1470          |
| nitrogén-oxidok | mg/Nm <sup>3</sup> | 250           |
| kén-dioxid      | mg/Nm <sup>3</sup> | 25            |
| hidrogén-klorid | mg/Nm <sup>3</sup> | 10            |

Ringer M. és Schimek É. (2014) egy észak-magyarországi téglagyár fluorleválasztója kapcsán végzett kutatása során a füstgáz összetételét publikálta a kezelés előtt és után (4. táblázat) a koncentrációt mg/m<sup>3</sup>-ben kifejezve. A vizsgálat nem tartalmazza a CO<sub>2</sub> koncentrációját, az viszont jól látható, hogy a kezeletlen gázok között a fluor jelenléte nem elhanyagolható.

4. táblázat: téglagyártás során keletkezett füstgáz komponensei

Ringer M. és Schimek É. (2014)

| Komponens       | Kezelés előtt | Kezelés után |
|-----------------|---------------|--------------|
| HF              | 36            | <1           |
| HCl             | <1            | 1            |
| NO <sub>x</sub> | 234           | 88           |
| SO <sub>2</sub> | 39            | 35           |
| CO              | 1009          | 680          |

A gázmolekulák szilárd anyagokon történő megkötődése általános jelenség, leggyakoribb közülük a fizikai adszorpció. Ezesetben a szilárd fázisokkal véletlenül ütköző gázrészecskék másodrendű diszperziós kötőerők (pl. van der Waals) hatására a felületen megtapadnak. Mivel a kötőerők gyengék, diffúz mozgással létrejöhetnek többrétegű adszorbeált felületek is. A folyamat reverzibilis, a kötések általában a hőmérséklet kismértékű emelésével is felbonthatók. A kemisorpció (=kémiai adszorpció) esetében a gázok kovalens vagy ionos kötést alakítanak ki a szilárd fázissal, így ez csak egyrétegű felületeket hoznak létre. Szintén visszafordítható folyamat, a kötések felbontásához azonban jóval magasabb hőmérséklet elérésére van szükség, mivel egy bizonyos mértékig a plusz hőenergia csak felgyorsítja az újabb kötések kialakulását. A fajlagos felület növelésével (pl. a reagens aprításával) mindkét folyamat gyorsítható, hiszen akkor a gázmolekulák nagyobb gyakorisággal érintkezhetnek a szilárd anyag felszínével (Park S. & Seo M., 2011).

A víz jelenléte (vagy éppen hiánya) jelentősen képes befolyásolni az adszorpció mértékét. Rubasinghe G. és Grassian V. (2013) különböző gázok (pl. HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) megkötődését

vizsgálta pl. vas-oxid, kalcium-karbonát felületeken, a relatív páratartalom függvényében. Legtöbbször a páratartalom növelésével együtt növekszik az adszorpció, viszont bizonyos esetekben (pl. SO<sub>2</sub> vas-oxid felületén) inhibitor szerepet játszik a reakciók lefolyásában.

#### 4. Vizsgált minta, vizsgálati módszerek, kísérleti összeállítás

##### 4.1. Andezit minták általános ismertetése

A vizsgált andezitminták Tállyáról származnak, mivel a szakirodalmi áttekintés és előzetes kísérleteim alapján ezt találtam megfelelőnek a kísérletek elvégzésére.

A tállyai Kopasz-hegy a Tokaji-hegység része, döntően andezites-dácitos szubvulkáni test. A benyomuló piroxén-andezit kora 11,7 millió év (K/Ar, Pécskay), amely a felső-szarmata horzsaköves riolitufát megégette. Utólag a szubvulkáni testet kupolazónáig 9 millió évvel ezelőtt olivines piroxén-andezit dájkok metszették át. A környéken a bányászat nagy múltra tekint vissza, a környező területek teléireit érc tartalmuk miatt egészen a 12-13. századtól bányászták (pl. Telkibányán), illetve az andezitet befogadó riolitufa kovásodott egységeit több évszázadon át fejtették malomkőfaragás céljából Sárospatak környékén. A kopasz-hegyi andezitbánya az 1860-as évektől üzemel kezdetben terméskőként, faragott építőköként hasznosították, az 1930-as években szerelték fel egy zúzóművel, a bánya azóta is kiemelt jelentőségű, napjainkban országosan a legnagyobb kőfejtő (Szakáll S., 2003; Zelenka T., 2014). A kísérletekhez a bánya 4 mm-nél kisebb szemnagyságú frakcióját mintáztam, mivel azok fajlagos felülete a legnagyobb, így a felületen lejátszódó reakciókhoz a kezdeti mechanikai aktiválás hatása ez esetben a legnagyobb.

##### 4.2. Vizsgálati módszerek

###### *Minta előkészítés*

A röntgen-pordiffrakciós (XRD) és röntgenfluoreszcens (XRF) mérésekhez a mintát először acélbetétes mozsárban aprítottam 1 mm-es szemcseméret alá, majd az XRF méréshez szükséges 63 µm alatti tartomány eléréséhez porcelánmozsarat használtam, végül az XRD elemzésre alkalmas, 5 µm alatti szemcseméretet achátmozsárban történő porítással állítottam elő. A pásztázó elektron-mikroszkópos és energiadiszperzív röntgenspektrométeres (SEM+EDX) vizsgálatokhoz alumínium lapra szén-ragasztóval felragasztott szemcséket készítettem elő.

A kísérlethez használt porpreparátumot rázómalommal készítettem elő, melyhez egy Retsch MM400-as gépet használtam a 25 ml-es örlőcsészék alkalmazásával. Az acélbetétes mozsárban 0,63 mm alá tört anyagból 9 ml-t 6 ml vízzel felöntve a tégelybe helyeztem, amelyet két

lépésben őröltem. Első lépésben 20 percig 20 rezgés/másodperc frekvencián őröltem, amelyet követően szuszpenzióban leválasztottam a 10 mikrométernél kisebb frakciót, a durvább frakciót pedig további 30 percig őröltem 15 rezgés/másodperc frekvencián.

### *Röntgen-pordiffrakció (XRD)*

A mérés lényege, hogy a röntgensugarak a kristályráccsal kölcsönhatva diffrakciót szenvednek, a diffrakció szögéből a Bragg-egyenlet ( $n \times \lambda = 2 \times d \times \sin\theta$ , ahol  $\lambda$  a röntgensugár hullámhossza;  $d$  a rácssíkok közötti távolság;  $\theta$  a diffrakciós szög;  $n$  pedig a diffrakció rendje) segítségével kiszámíthatjuk az ásványra jellemző rácssíkseregek távolságát ( $d$ -érték), amely egy olyan egyedi adatkészlet, ami az adott ásványra jellemző, így annak azonosításához használható. Az XRD vizsgálatok előnye, hogy a kristályos és amorf alkotók azonosításán túl a vizsgált minta ásványtani összetételét kvantitatív módon meg lehet vele határozni. A mennyiségi összetétel meghatározása például Rietveld-illesztéssel végezhető. További előnye, hogy már nagyon kis mennyiségű minta (0,1 mg) esetén is használható.

Méréseimet a Miskolci Egyetemen egy Bruker D8 Discover (Cu-K $\alpha$ ) gépen végeztem (5. ábra), Cu K-alfa sugárzással, 40 kV és 40 mA generátor beállításokkal. A készüléket Bragg-Brentano geometriában használtuk, primer és szekunder 2,5°-os axiális Soller résekkel. A rögzítést LynxEye XE-T helyzetérzékelő detektorral (PSD) végzi, 1D és nagy energiafelbontású üzemmódban. A mérés a 2-70 °(2 $\theta$ ) szögtartományban, 0,007 ° (2 $\theta$ )/24 sec rögzítési közökkel történt.

A mérni kívánt porpreparátumot szilícium mintatartóba kell helyezni, majd azt a mintatartó síkjába egy üveglappal gondosan bele kell simítani. A kristályos alkotók azonosítását DifffracPlus EVA szoftverrel, Search/Match algoritmus futtatásával végeztem, ICDD PDF2 adatbázisból. A sikeres azonosítás alapja, hogy hiteles adatbázist kell használnunk, és hogy a gép által kiszámított és javasolt találatot észszerűen, átgondolva kell elfogadni, vagy éppen elutasítani. A mennyiségi összetételt Rietveld illesztéssel, TOPAS4 szoftverben határoztam meg Dr. Kristály Ferenc segítségével. Az eljárás során a szoftver a mért görbére illeszt egy - a korábban azonosított fázisok alapján – modellgörbét, amelyben a fázisok részarányát és a krisztallitméretet a program addig változtatja, amíg a két görbe közötti eltérés elegendően kicsi. Előfordul, hogy az illesztés csak olyan fázisok bevezetésével lehetséges, amelyeket a fázisazonosítás során nem észleltünk.



5. ábra: A vizsgálatok elvégzéséhez használt készülékek, XRF (bal), XRD (jobb)

#### *Hullámhossz diszperzív röntgenfluoreszcens spektrometria (WD-XRF)*

Az XRF vizsgálat elve, hogy röntgen gerjesztés hatására az atomok belső elektronhéjairól elektron lökődik ki, a vakancia helyére pedig egy külső héjról ugrik be egy elektron, amely az energiáját karakterisztikus röntgenfoton formájában le, az újabb létrejött üres hely helyére kaszkádszerűen ugranak be az elektronok. A röntgenfotonok energiája és hullámhossza a kibocsátó elemre jellemző. Ha a detektálás során a röntgenfotonok hullámhosszát vizsgáljuk, hullámhossz-diszperzív mérésről beszélünk. A mennyiségi meghatározás menetét a Moseley törvény írja le. A méréshez a 63  $\mu\text{m}$  alatti porból 6 g-ot 105 °C-os szárítószerkényben tömegállandóságig szárítunk, majd ebből 4 g-ot 1 g Cereox ragasztóval achát mozsárban keveréket készítünk. Ezt követően a keverékből pelletet préselünk. A mérési módszer előnye, hogy az XRD méréshez használt porminta alkalmas az XRF mérésre is. A kimutatási határa jobb (kb. 10-100 ppm), a SEM+EDX mérések esetében, ráadásul az átlagminta teljes összetételét adja meg. A mérések egy Rigaku SuperMini200 készüléken készültek (5. ábra), 200 W-os Pd röntgensővel, 50 kV gyorsító feszültség és 4 mA áramerősség alkalmazásával, LiF200 / PET / XR25 kristályokkal, a kiértékeléssel együtt Dr. Móricz Ferenc végezte.

#### *Pásztázó elektronmikroszkópia és energiadiszipatív röntgenspektrometria (SEM+EDX)*

A pásztázó elektronmikroszkópia, vagy elektron-mikroszonda vizsgálat során a mintát fókuszált elektronnyalábbal bombázzuk, majd annak visszaszóródásából, elnyeléséből esetleg másodlagos részecske gerjesztéséből alkotjuk meg az anyagra jellemző képet. Az elektronmikroszkópba épített energia-diszperzív röntgenspektrométer segítségével kvalitatív és kvantitatív adatokat kaphatunk a minta összetételéről. A hullámhossz diszperzív rendszertől az különbözteti meg, hogy a detektáláskor a röntgenfotonok energiáját mérjük, az összes kimutatható elemet egyszerre. A SEM+EDX előnye, hogy kiválóan alkalmas módszer kőzetanyag vizsgálatára, szemcséket közvetlenül, tulajdonképpen felnagyítva láthatjuk, arról konkrét, célzott helyekről percek alatt kaphatunk megbízható mennyiségi és minőségi kémiai elemzést.

Méréseimet a Miskolci Egyetemen egy Jeol JXA 8600 Superprobe W-katódos elektronmikroszkóppal végeztem Dr. Kristály Ferenc segítségével, az alkalmazott gyorsítófeszültség 20 kV a mintaáram 20 nA volt, W filamentummal és C vezetőréteggel. A kémiai méréseket 1  $\mu\text{m}$  átmérőjű elektronnyalábbal végeztük, Si-drift félvezető (RemiX GmbH) detektorral. Az energiadisziperzív spektrumokon az elemek azonosítását a csúcsok energiája szerint végeztem, a mennyiségi számolásokhoz polinom függvényekkel illesztett háttérrel és dekonvolúciót alkalmaztam. A rögzített képek közül a visszaszórt elektron képeket (BSE) használtam, mivel a kémiai összetétel által meghatározott átlagrendszám szerint jól megkülönböztethetőek az eltérő ásványok.

#### *Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia csillapított teljes visszaverődéssel (FTIR-ATR)*

A Fourier transzformált infravörös spektroszkópia (FTIR) a kémiai szerkezet megismerésének alapvető módszere, az infraszpektrum egyes hullámhossz értékeinél történő elnyelés az anyagra lévő kémiai kötésekre jellemző interferenciát ad. Így sugárzás a mintával kölcsön hatva kimutatja az abban jellemző molekulákat, gyököket, mint szulfát, karbonát, hidroxil, ammónia vagy a víz különböző típusai (kristály, zeolitos vagy adszorbeált). Az ATR FTIR mérés során az infravörös sugárzás az ATR kristályra vetődik, majd a belépő sugár teljesen visszaverődik a kristály felszínéről, és továbbhalad a detektor felé. Az ATR optikába beérkező fény annak anyagának és nagyságának függvényében különböző szögekben, és alkalommal szenved teljes visszaverődést a kristály felszínéről. FTIR mérések alapvető feltétele, hogy a mért anyag és az ATR kristály között közvetlen érintkezés legyen. Ezt egy arra ún. üllő segítségével érhetjük el, amely a mérendő anyagot az ATR kristályhoz szorítja. Az ATR FTIR mérési elve az, hogy az ATR kristály felszínéről visszaverődő hullámok exponenciálisan gyengülnek (evanescens

sugárzás).

Az FT-IR méréseket a Kémiai intézetben végeztem a Bruker Vertex 70 spektrométerhez kapcsolt Platinum ATR feltétellel. Az ATR-FTIR nyers spektrumait Szelecski Balázs segítségével OPUS elemző szoftverben dolgoztam fel, ahol a mérés felbontása  $4\text{ cm}^{-1}$ , a minta szkennelési ideje 64 sec, a háttér szkennelési ideje 16 sec. A műszer mérési tartománya  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3. A kísérlet összeállítása

A kísérlet során füstgázt buborékkoltattam át a tállyai minta örleményéből készített szuszpenzió, az összeállítást a 6. ábra mutatja be. A füstgáz képzéséhez lemorzsolt kukoricacsövet (biomassza) égettem a saját tervezésű, pillangószelepes huzatszabályozóval és 2 mm-es lyukbőségű pernyeleválasztóval felszerelt acél tűztérben (1). A pillangószelepet elzárva a füstgáz az 1'' -os csonkon keresztül egy alumínium átvezetőn keresztül jut a kompresszor (2) szívócsonkjára. Ezután a kompresszor pneumatikacsővel továbbítja a füstgázt a saválló acélból készült reaktortérbe (3), ahol egy belső cső segítségével az andezitből és desztillált vízből álló szuszpenzió aljára kerül, ezáltal a keverés is megoldott. A nyomást a fojtószeleppel szabályozhatjuk és egy manométerrel mérhetjük.



6. ábra: a füstgázkísérlet összeállítása: 1. tűztér; 2. kompresszor; 3. reaktor

A kísérlet elvégzése során először aktiváló anyag nélkül dolgoztam, ezek a minták K1-es nevet kaptak, a második kísérlet során savas aktiváló anyagot alkalmaztam (K2), a harmadik bemutatni kívánt esetben pedig lúgos aktiváló anyagot alkalmaztam, ezek K3-as nevet kaptak.

A füstgáz összetételének meghatározására nem volt lehetőségem (túl költséges lett volna), az andezit szemcséket viszont a kísérlet elvégzése előtt, és után is megvizsgáltam a fent említett módszerekkel. Az eredményeimet a 6. fejezetben mutatom be.

## 5. Égégáz komponensek és ásványok reakciói, termékek

Az alábbiakban összegyűjtöttem néhány lehetséges reakcióterméket, ahol a kationok az andezit ásványaiból származnak ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) az anionok pedig a füstgázból képződnek ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ). A természetben is előforduló kristályos fázisokat (ásványok) az AMCSD (American Mineralogist Crystal Structure Database) adatbázis segítségével kerestem meg, ezeken kívül előfordulhatnak olyan szintetikus kristályos fázisok, amelyeket az adatbázis nem tartalmaz. Ezeket a rendkívüli változatosságuk miatt nem gyűjtöttem össze.

### Szulfátok

glauberit  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ ; yavapaiit thenardit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; perkovait  $\text{CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ ; ferricopiapit  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_5$ ;  $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ; hydroniumjarosit  $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ;  $\text{MgSO}_4$ ; vanthoffit  $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$ ; arcanit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{KNaSO}_4$ ; apthitalit  $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ; gipsz  $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ; mikasait  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; alunit  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ; calciolangbeinit  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ; dobrovolskyit  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ ; apthitalit  $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ; langbeinit  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ ; steklit  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ; mirabilit  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

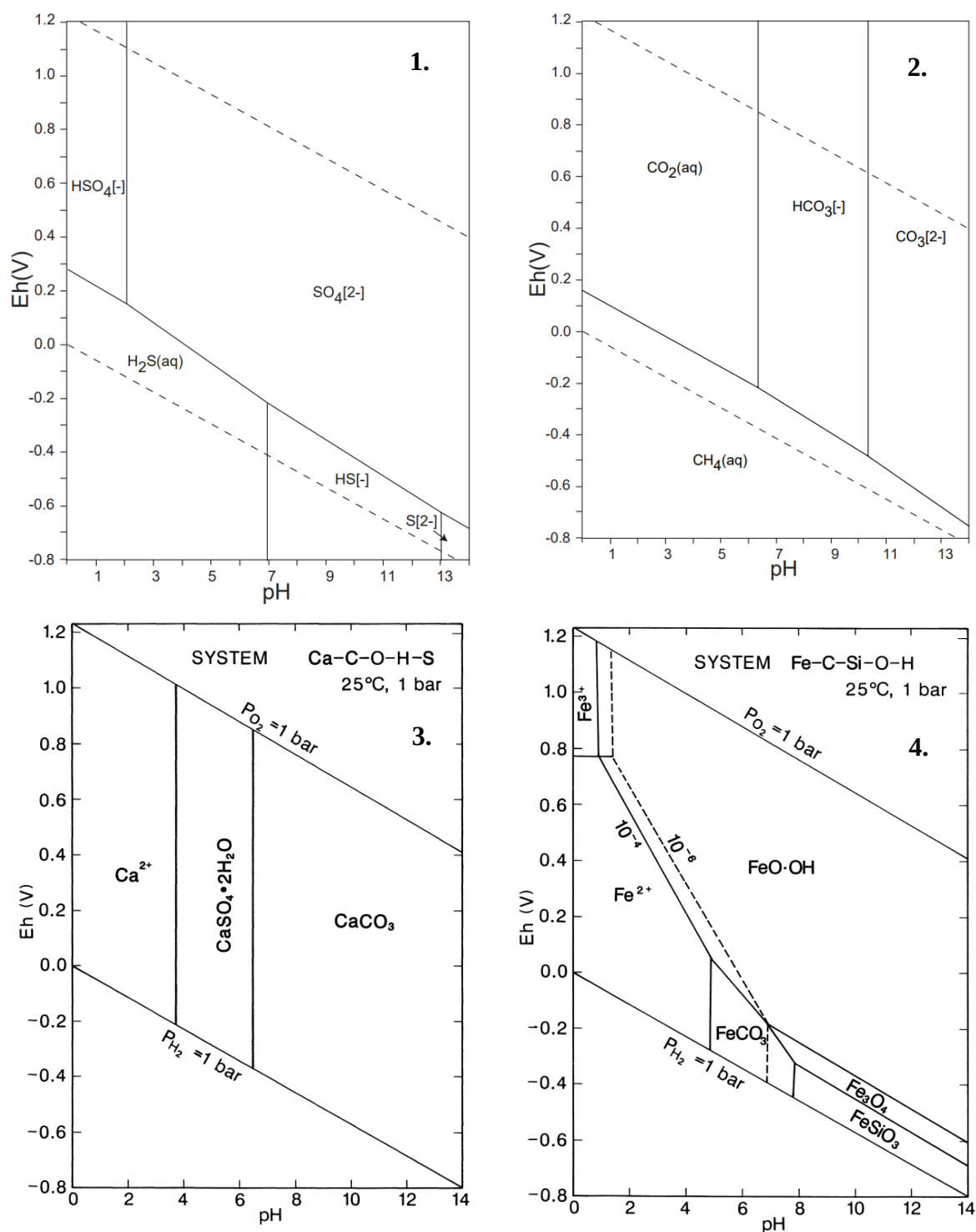
### Karbonátok

dolomit  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ; kalcit  $\text{CaCO}_3$ ; vaterit  $\text{CaCO}_3$ ; magnezit  $\text{MgCO}_3$ ; sziderit  $\text{FeCO}_3$ ; eitelit  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ; butschliite  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ; buntite  $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ ;  $\text{KHCO}_3$ ; nátrit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; fairchildite  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ; shortit  $\text{Ca}_2\text{Na}_2(\text{CO}_3)_3$

A kísérlet kimeneteli lehetőségeit bizonyos esetekben erősen befolyásolja a pH és a redox potenciál (Eh), így a 7. ábra segítségével bemutatom azon komplexek pH-Eh diagramjait, amelyek esetében ennek számottevő jelentősége van és az általam elvégzett kísérletek szempontjából is releváns.

Látható, hogy a pH-Eh viszonyokra legérzékenyebb atomok a Ca és a Fe, fontos megemlíteni, hogy légköri nyomáson és 25 °C-on  $\text{CaCO}_3$  (kalcit) kizárólag kb. 6,5-nél magasabb pH-n képződhet, míg  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gipsz) savas (kb. 4-6,5) pH-n alakulhat ki oxidatív, vagy közel oxidatív környezetben. A vas esetében a karbonátképződés (sziderit) egy szűk, semleges pH

közeli tartományban lehetséges inkább enyhén redukzív közegben, a leggyakoribb előfordulása viszont oxo-hidroxid  $\text{FeOOH}$  (pl. goethit) formában jellemző széles pH-Eh viszonyok között.



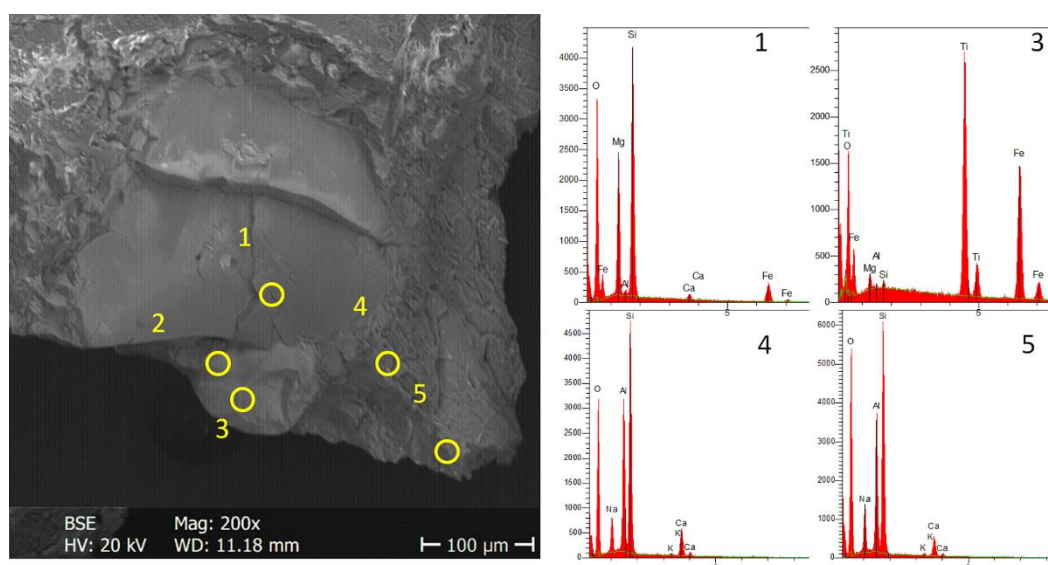
7. ábra: pH-Eh diagramok, 1 – S, 2 – C, 3 – Ca, 4 – Fe  
 Takeno N., 2005; Brookins D., 1988

## 6. Eredmények bemutatása

A vizsgálati eredmények bemutatása során először a kiindulási anyagok ~ 1 mm-es szemcséinek eredményét kívánom bemutatni, ezt követik a kézi mozsarakkal porított minták, majd a rázómalommal aprított anyagok. Végül a kísérletek elvégzése után készült mérési eredményekről számolok be.

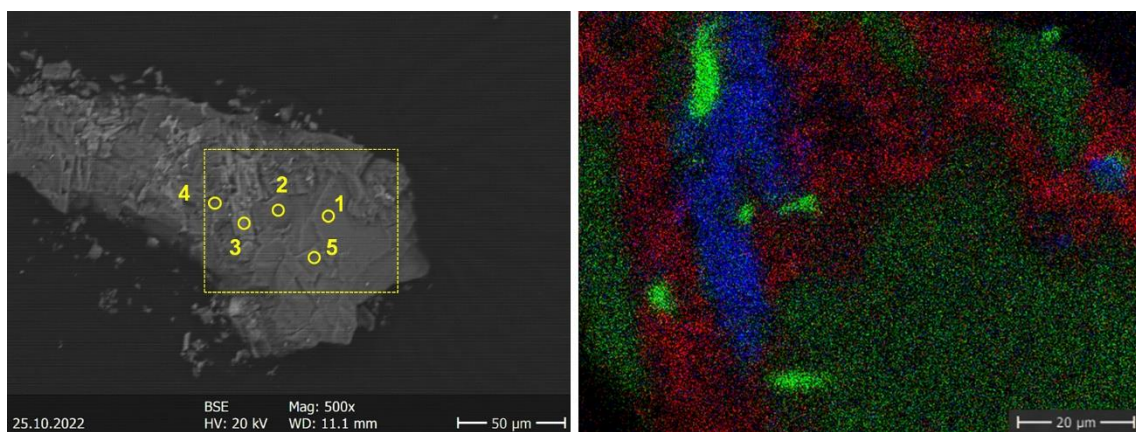
### 6.1. Felragasztott szemcsék

A kísérlethez használt andezit-minta SEM+EDX vizsgálata során először acélbetétes törővel ~ 1 mm-es szemnagyságúra tört, alumínium lapra szén-ragasztóval felragasztott szemcsék felületét vizsgáltam meg. A 8. ábra elemzett 1. pontja az EDX mérések, illetve elemtérképezés alapján Mg-piroxén (Ca tartalmú diopszid), a 2-es pont szintén piroxén, de megjelenik a vas (Fe tartalmú diopszid). A 3. elemzett pontban magas a Fe-Ti-tartalom, feltehetőleg ilmenit-szemcse, a 4-es pont neutrális plagioklász (andezin, 0,6 Na és 0,4 Ca) jelöl. Az 5. pont szintén plagioklász, de a csoport inkább Na-dús tagja (labradorit, 0,7 Na és 0,3 Ca). A szövetszerkezetben megfigyelhető, hogy finomszemcsés (néhány  $\mu\text{m}$ -es) plagioklász-mátrixban durvább szövetalkotóként vannak jelen a piroxén (akár 2-300 mikrométeres) illetve ilmenit (~100  $\mu\text{m}$ -es) fenokristályok (I. Melléklet).



8. ábra: andezitszemcse BSE felvétele és az elemzett pontok helyei és EDX spektrumai

Az elemtérképezés során (9. ábra) kimutatható volt jelentős foszfor-dúsulás is, az összetétele alapján apatit formájában alkotnak ásványokat. A 9. ábra élénkzöld foltjaiként azonosítható, a legnagyobb Ca-tartalmú fázisként. Ezen már megjelennek a káliföldpátok is, melyek szintén a plagioklász-mátrix nagyobb szemcséi formájában figyelhető meg, a K-dúsulás szerint.



9. ábra: felragasztott andezit-minta elemtérképezése  
(1-andezin, 2-albit, 3-diopszid, 4-szanidin, 5-andezin): kék – Mg; piros – K; zöld – Ca

A kiindulási minta XRF mérése alapján szintén viszonylag magas Ca-tartalmat észleltem, ami alátámasztja a kísérletre történő alkalmazásának lehetőségét, ezen kívül korábbi tapasztalataim alapján a Fe-, Na-, és Al-tartalom is fontos szerepet játszhat az új fázisok képződésében (5. táblázat).

5. táblázat: a tállyai minta főelem összetétele XRF alapján

| Komponens                      | Mennyiség (m/m%) |
|--------------------------------|------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 57,3             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15,9             |
| MgO                            | 1,33             |
| CaO                            | 6,08             |
| Na <sub>2</sub> O              | 2,95             |
| K <sub>2</sub> O               | 2,10             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,09             |

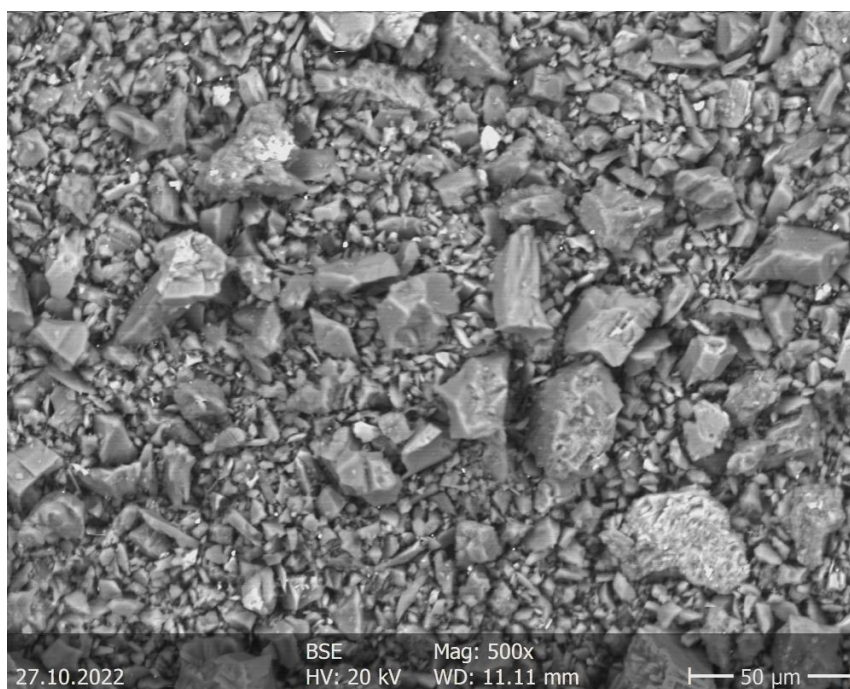
## 6.2. Őrölt kiindulási minta eredményei

A rázómalommal őrölt minta esetében a szerkezeti bélyegek már nem láthatók annyira, hiszen a nagyobb léptékben előforduló, akár több 100 µm-es kristályok összetörték, az átlagos szemnagyságtól vett eltérés is kisebb lett. Az elektronmikroszkópos felvételek alapján 3 kategóriába (sok, kevés, jelentéktelen) soroltam az általam meghatározott szemnagyság frakciókat (6. táblázat, 10. ábra).

6. táblázat: egyszerűsített szemcseméret-frakciók

| Szemnagyság         | Mennyiség      |
|---------------------|----------------|
| <5 $\mu\text{m}$    | Sok            |
| 5-15 $\mu\text{m}$  | Sok            |
| 15-25 $\mu\text{m}$ | Kevés          |
| >25 $\mu\text{m}$   | Elhanyagolható |

Az elem térképezés és az elemzett pontok alapján következtetett ásványok elemi összetétele megegyezik az acélbetétes törővel előkészített preparátuméval. Érdekes megfigyelés, hogy néhány területen ~ 5  $\mu\text{m}$ -es W-tartalmú szemcséket mutatott ki az EDX, mely valószínűleg a rázómalom volfrám-karbid golyójának kopásából származhat, mivel a másik módszerrel aprított minták esetében ez nem jelentkezett.



10. ábra: az őrlött andezit szemcseméret-eloszlását bemutató BSE felvétel

A kiindulási anyagon végzett Rietveld-illesztés alapján elmondható, hogy a mintában legnagyobb mértékben a plagioklászok és a piroxének vannak jelen, a kvarctartalom alacsonynak mondható, ezen kívül előfordul biotit, sziderit, ilmenit, ferroszillit, magnetit, goethit, sziderit és dolomit is.

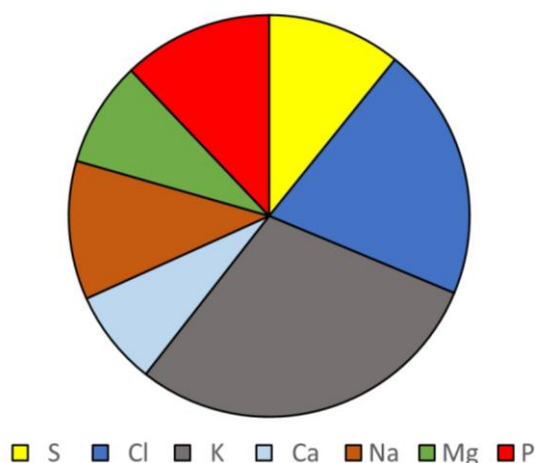
### 6.3. SEM+EDX eredmények

A minták szárítása során a durva frakció az óraüveg közepére, míg a finom, hosszabban lebegő frakció az óraüveg szélére ülepedett ki rendkívül eltérő megjelenéssel (11. ábra), így minden minta esetében külön vizsgáltam a finom és durva frakciókat. A lúgos aktiváló anyag alkalmazása során a mintában egyik vizsgálati módszerrel sem sikerült jelentős eltérést kimutatni (az aktiváló anyag jelenlétén kívül), így azok bemutatásától az FTIR kivételével eltekintek.



11. ábra: finom és durva frakciók elkülönülése óraüvegen

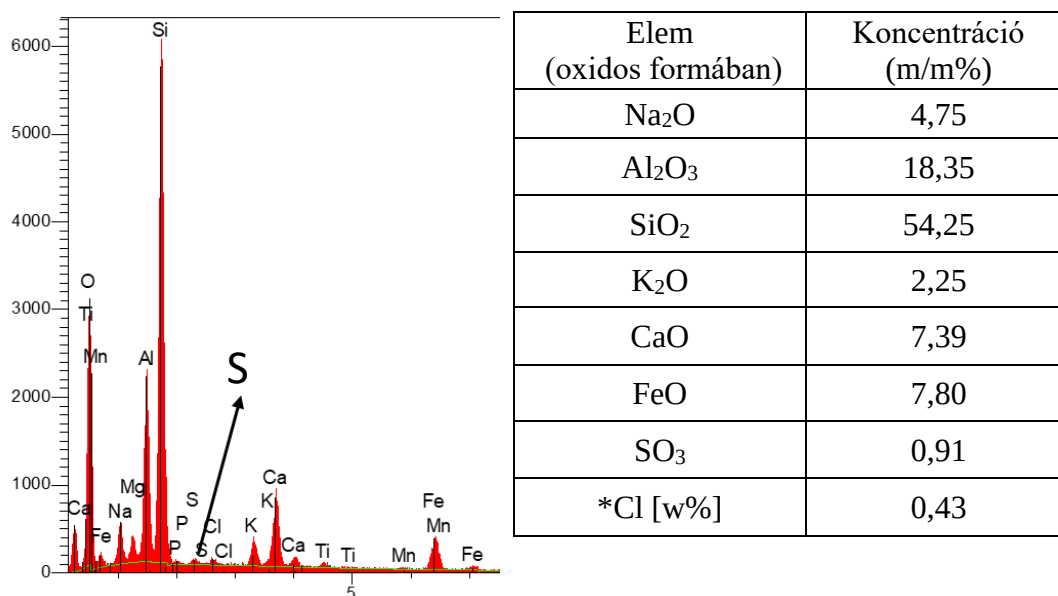
A tüzelőanyag (lefejtett kukoricacső) SEM+EDX vizsgálata során sikerült olyan elemeket kimutatnom, amelyek a reakciókban fontos szerepet játszanak, ilyen a S, Cl és a P, ezek részarányát a 12. ábra mutatja be. Fontos megemlíteni, hogy a diagram a C, O és Si kihagyásával készült, mivel azok részaránya elnyomná ezen komponensek észlelhetőségét. A bemutatott komponensek a teljes összetétel kb. 1 w%-át teszik ki együttesen, a nitrogén kimutatása nem volt lehetséges a magas C tartalom miatt. Az elemzés során készült SE (szekunder elektron) felvételeket a II. Melléklet tartalmazza.



12. ábra: a tüzelőanyag reakciók szempontjából fontos komponensei,  $\Sigma \approx 1\%$

### Aktiváló anyag nélküli kísérlet (K1)

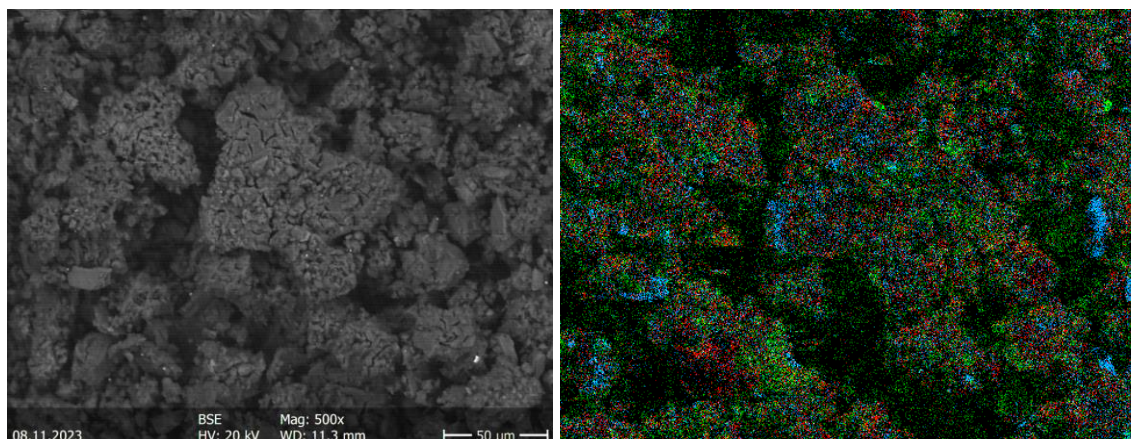
A szemcsék felszínén a kiindulási mintához képest jelentős eltérést nem észleltem, azonban az EDX mérések során számottevő S-dúsulás volt kimutatható, amelyet egy jellemző EDX spektrummal és az elemzett pont fontosabb kémiai összetételét tartalmazó táblázat segítségével szemléltettem (13. ábra). Megfigyeltem továbbá Cl, F és P dúsulásokat is, amelyek a kénnel együtt nem köthetők egyértelműen egyik azonosított ásvány szemcséjének felületéhez sem, eloszlásuk egyenlőtlen. Azonosítottam még viszonylag magas Ti-tartalmú szemcséket is, amelyek az előzetes (és később is igazolt) ásványtani (XRD) vizsgálat alapján az ilmenithez tartoznak.



13. ábra: a K1-es minta finom frakció S-tartalmú elemzett pontjának EDX spektruma és az elemzett pont főkomponens összetétele

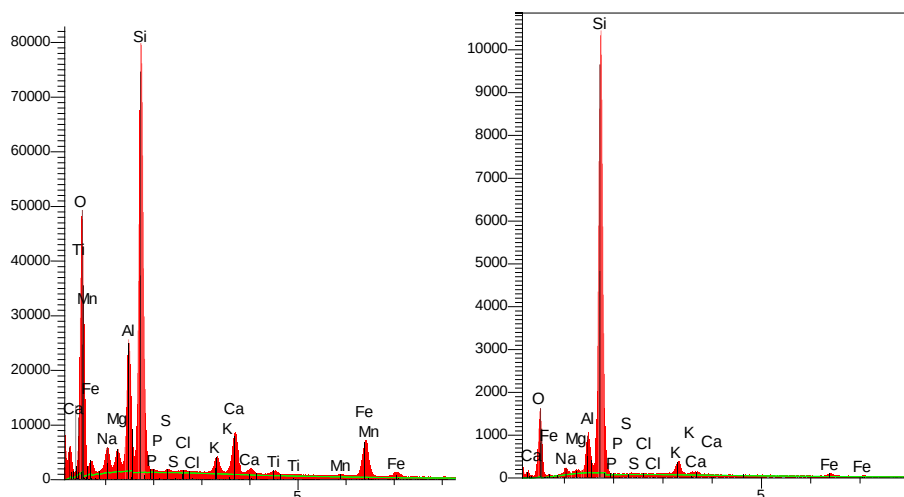
### *A savas aktiváló anyaggal végzett kísérlet (K2)*

A savas aktiválással végzett kísérlet elvégzése után vett minta SEM + EDX elemzése során megfigyeltem, hogy bár a kiindulási ásványszemcsék kémiai összetétele felismerhető, rátevődik a mindenhol, de változó arányban jelen lévő P, Al, Ca, Fe, Mg atomok. A 14. ábra a K2-es minta egy reprezentatív összetételű terület elemtérképezésének felvételét mutatja be.



14. ábra: A K2-es minta jellemző összetételét bemutató BSE felvétel (1) és elemtérképezés (2)   
 kék – Mg; piros – Na; zöld – Ca (savas kísérlet)

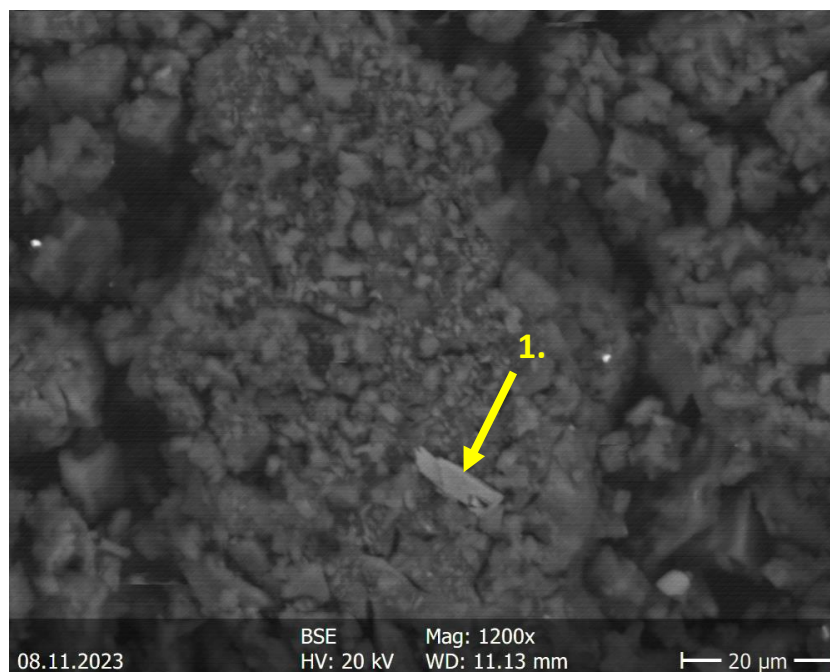
A minta felszínén megoszló atomok zavaró hatása az EDX spektrumokon is jelentkeznek, a 15. ábra a plagioklász összetétele felismerhető, azonban jelentős intenzitással van jelen a Fe és Mg is. További érdekes megfigyelés, hogy vannak olyan területek, ahol a kiindulási összetétel sokkal alacsonyabb intenzitással jelentkezik a Si-hoz képest (15. ábra).



15. ábra: elfedett plagioklász (balra) és magas Si-tartálú szemcse (jobbra) EDX spektrumai

Ebben a mintában is előfordult Ti, amely diszkrét szemcséhez köthető és összetétele alapján egyértelműen ilmenit (16. ábra, 1. elemzett pont). Az ábrán látható továbbá, hogy az összetapadt szemcsékből álló aggregátum (a teljes középső terület) a szárítás hatására

berepedezett, feldarabolódott. A vizsgált minta néhány további, jellemző mérési adatát a 7. táblázat mutatja be.



16. ábra: a savas aktiválás utáni minta BSE felvétele

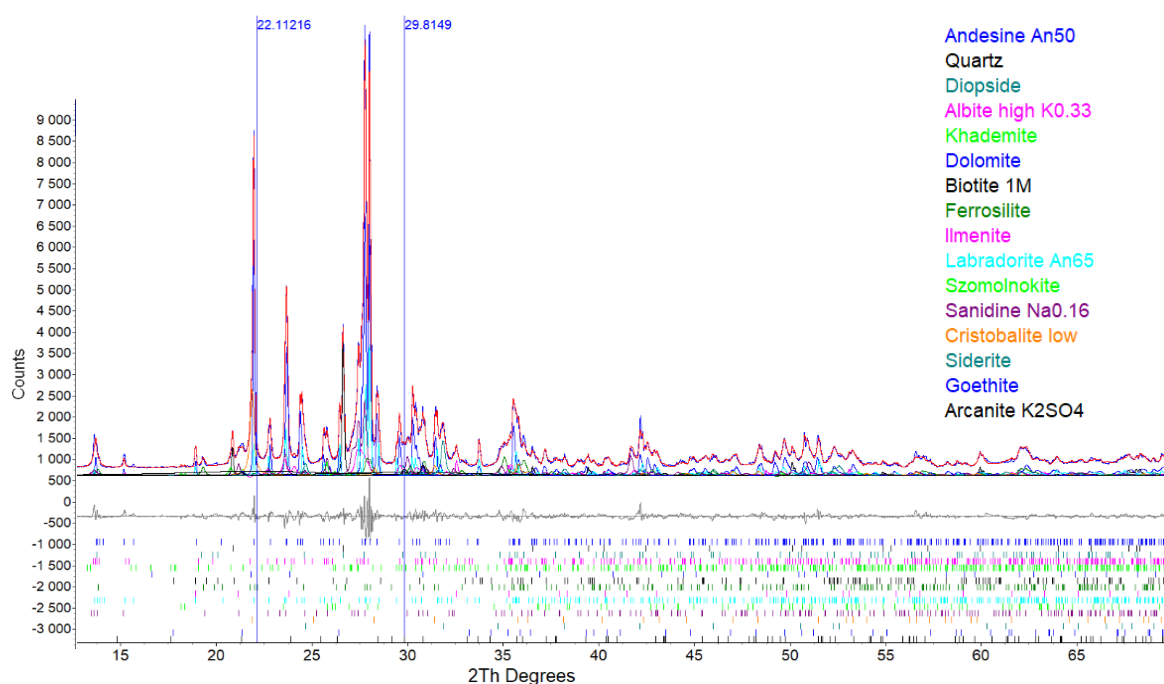
7. táblázat: A K2-es minta finom frakciójának jellemző összetétele EDX alapján

| Elem (wt%) | Minta 1 | Minta 2 | Minta 3 |
|------------|---------|---------|---------|
| Na         | 3,47    | 1,72    | 0,97    |
| Al         | 9,84    | 12,64   | 12,13   |
| Si         | 16,46   | 16,54   | 11,93   |
| K          | 0,97    | 0,24    | 0,08    |
| Ca         | 1,98    | 5,17    | 13,31   |
| Fe         | 3,91    | 1,49    | 0,11    |
| S          | 0,22    | 0,09    | 0,31    |
| Cl         | 0,3     | 0,13    | 0,21    |
| P          | 0,2     | 0,09    | 0,3     |

#### 6.4. XRD

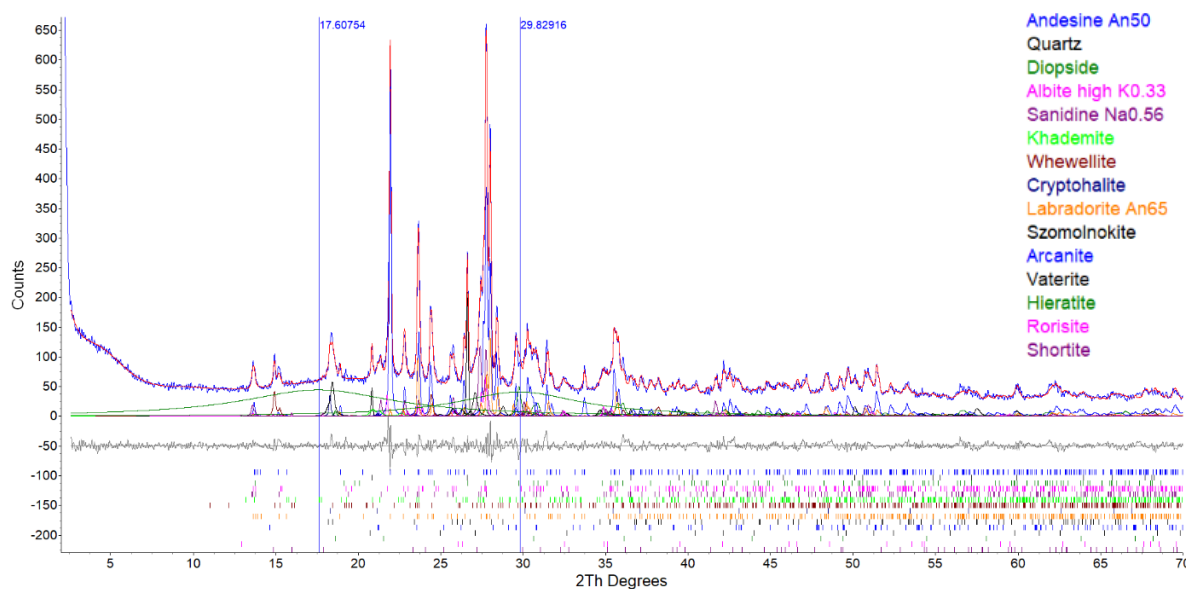
Az aktiváló XRD mérések során a kiindulási anyagban SEM+EDX-szel észlelt közetalkotó ásványokon (plagioklászok, piroxének, kvarc, magnetit, ilmenit goethit, sziderit) kívül a durva frakcióban észleltem olyan fázisok jelenlétét is, amely az ICDD adatbázisból történő keresés

alapján legnagyobb valószínűséggel khademit ( $\text{Al}(\text{SO}_4)\text{F} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), szomolnokit ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) és arkanit ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) (17. ábra). Ezek közül a finom frakcióban csak az arkanit fordult elő. A mennyiségi összetétel meghatározása alapján elmondható, hogy a durva, Fe-szulfátot is tartalmazó mintában a magnetit részaránya kimutatási határ alá csökkent. Bár F-tartalmú ásványokat a kiindulási mintában nem észleltem számottevő mennyiségben, előzetes ismereteim alapján tudom, hogy a vizsgált andezit tartalmazhat apatitot, ezért nem meglepő a F és a P jelenléte. A mennyiségi összetételt a vizsgált mintákban együttesen a 8. táblázat foglalja össze.

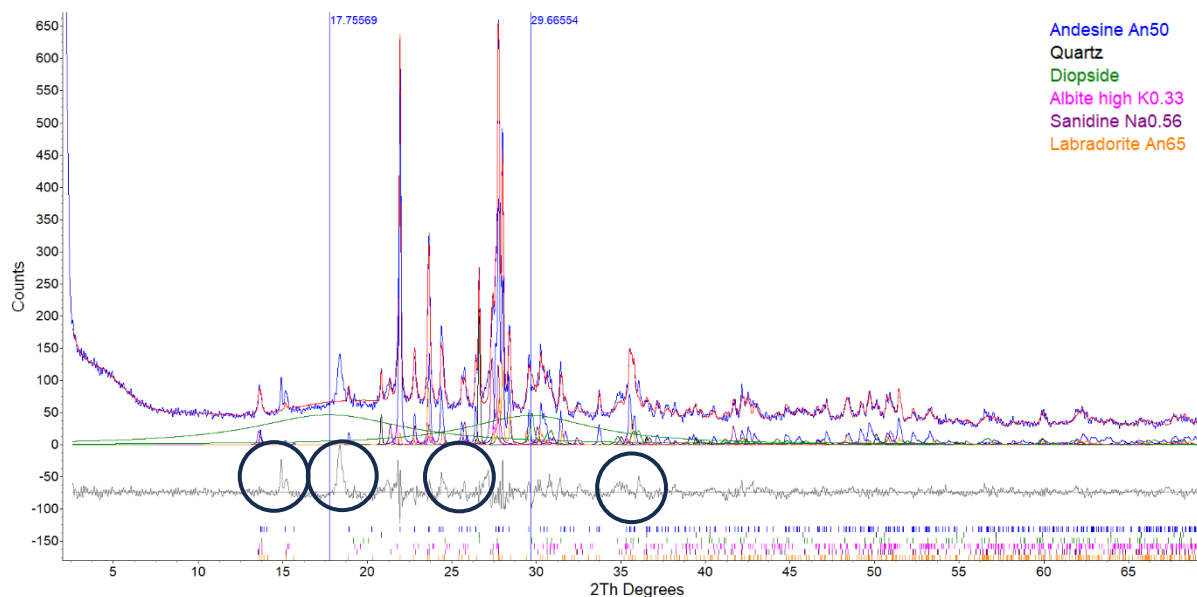


17. ábra: a K1-es minta durva frakciójának Rietveld-illesztése

A savas aktiválás után (K2) a fázisazonosítás során a kiindulási anyagokon kívül Ca-oxalátot ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) észleltem, ami bizonyosan a hozzáadott oxálsav hatására képződött, illetve a kisebb intenzitású csúcsok lefedése során különböző szulfát fázisok, cryptohalit, hieratit, shortit, rorisit és dansit ásványok bevonásával sikerült. A Rietveld-illesztés görbáját a finom frakció esetében mutatom be (18. ábra), mivel az tartalmaz többféle és nagyobb mennyiségű átalakult fázist, azonban a különbségek szemléltetése érdekében ennek egy olyan változatát is elkészítettem, amelyen csak a fő közetalkotók illesztése szerepel (19. ábra).



18. ábra: A savas aktiválás utáni kísérlet finom frakciójának Rietveld-illesztése



19. ábra: a K2-es minta fő kőzetalkotóinak illesztése különbségek kiemelésével

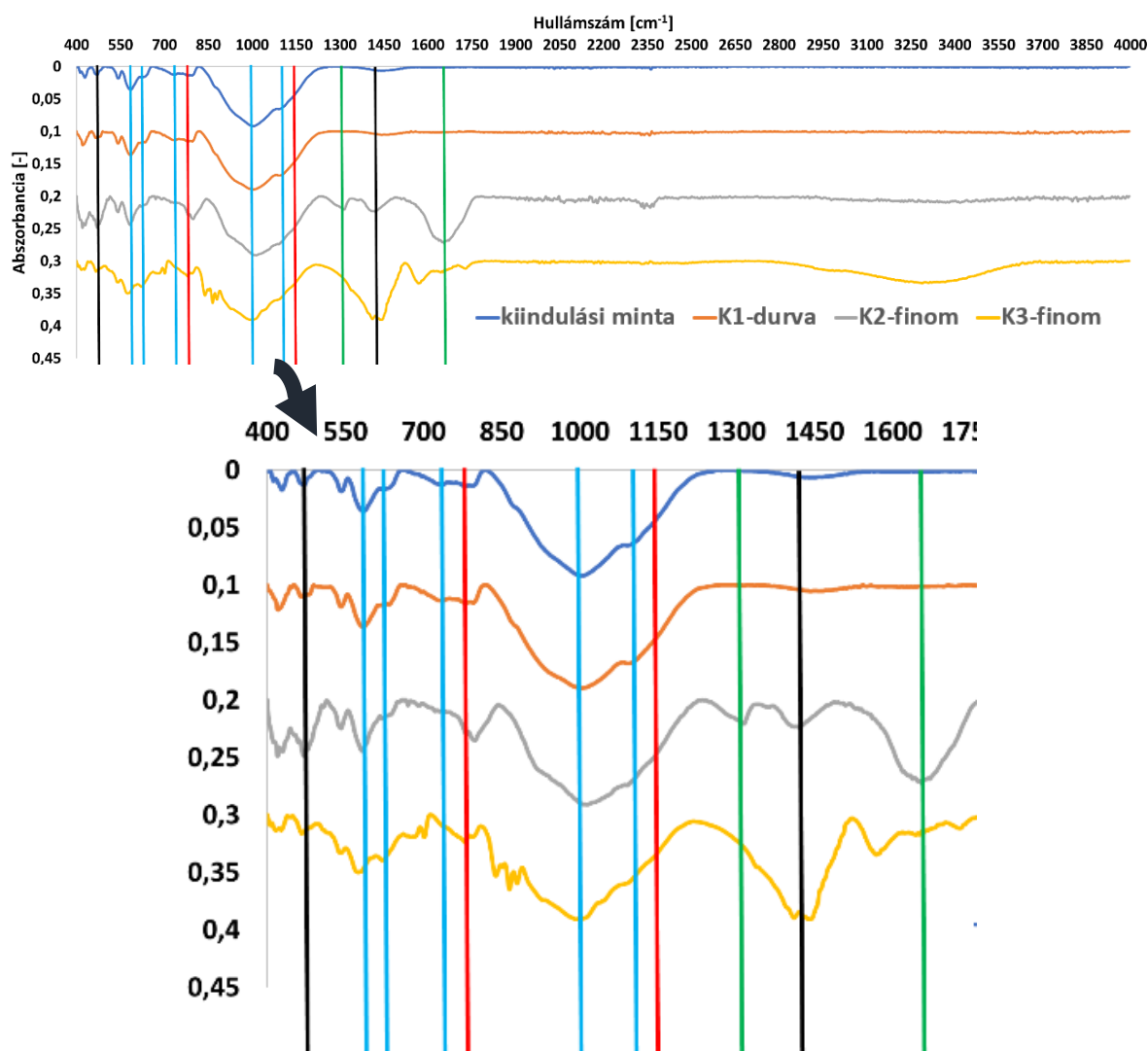
A durva frakciójú minta Rietveld illesztését a *III. Melléklet* tartalmazza. A mennyiségi összetételeket ebben az esetben is a *8. táblázat* szemlélteti.

8. táblázat: A minták Rietveld-illesztéssel meghatározott ásványtani összetétele (tömegszázalék, hiba +/-10 relatív%) f=finom, d=durva

| fázis                                                                                                                                                    | kiindulási | K1 f | K1 d | K2 f | K2 d |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------|------|------|------|
| Andezin (NaCa)AlSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                                                                                                           | 38,4       | 34   | 31,7 | 16,8 | 41,6 |
| Anortoklász (Na,K)AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>                                                                                                       | 4,6        | -    | -    | -    | -    |
| Albit NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>                                                                                                                 | -          | 5,3  | 14,3 | 2,4  | 4,4  |
| Kvarc SiO <sub>2</sub>                                                                                                                                   | 3,3        | 3,6  | 3,5  | 1,9  | 2,8  |
| Diopszid CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                                                                                                              | 2,5        | 3,2  | 1,2  | 3,3  | 3,5  |
| Sziderit FeCO <sub>3</sub>                                                                                                                               | 3          | 2,3  | 2,6  | -    | -    |
| Dolomit MgCaCO <sub>3</sub>                                                                                                                              | 0,5        | -    | 0,5  | -    | 1,6  |
| Biotit<br>K(Fe <sup>2+</sup> /Mg) <sub>2</sub> (Al/Fe <sup>3+</sup> /Mg/Ti)([Si/Al/Fe] <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub> )(OH/F) <sub>2</sub> | 0,1        | 0,1  | 0,3  | -    | 0,5  |
| Ilmenit FeTiO <sub>3</sub>                                                                                                                               | 0,7        | 0,8  | 0,7  | -    | 0,6  |
| Szanidin KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>                                                                                                               | 12         | 11,4 | 9,9  | 8    | 9,6  |
| Ferroszillit Fe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                                                                                              | 6,5        | 2,6  | 5    | -    | 3,3  |
| Labradorit (NaCa)AlSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                                                                                                        | 11,8       | 14,2 | 12,6 | 7,8  | 12,2 |
| Goethit FeO(OH)                                                                                                                                          | 0,6        | 1,7  | 0,5  | -    | -    |
| Magnetit Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                                                                   | 0,3        | 0,6  | -    | -    | -    |
| Szomolnokit FeSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O                                                                                                         | -          | -    | 0,9  | 1,8  | 0,4  |
| Arkanit K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                                                                                   | -          | 1,1  | 1,2  | 0,9  | -    |
| Cristobalit SiO <sub>2</sub>                                                                                                                             | -          | 3,7  | 4,7  | 2,9  | 3,5  |
| Khademit Al(SO <sub>4</sub> )F · 5H <sub>2</sub> O                                                                                                       | -          | -    | 0,9  | 0,7  | 1    |
| Vaterit CaCO <sub>3</sub>                                                                                                                                | -          | -    | -    | 0,7  | -    |
| Hieratit K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>                                                                                                                 | -          | -    | -    | 0,1  | 0,4  |
| Rorisit CaFCl                                                                                                                                            | -          | -    | -    | 0,7  | -    |
| Shortit Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                                                                  | -          | -    | -    | 0,1  | -    |
| Whewellit Ca(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) · H <sub>2</sub> O                                                                                          | -          | -    | -    | 5,8  | 0,1  |
| Cryptohalit (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>                                                                                             | -          | -    | -    | 0,4  | 0,1  |
| Dansit Na <sub>21</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> Cl <sub>3</sub>                                                                               | -          | -    | -    | -    | 0,7  |
| amorf                                                                                                                                                    | 15,7       | 15,5 | 9,5  | 45,6 | 13,6 |
|                                                                                                                                                          |            |      |      |      |      |

## 6.5. FTIR

Az FTIR mérések feldolgozott összefoglalását a 20. ábra tartalmazza. A kiértékelést Chukanov N. (2014) „Infrared spectra of mineral species” = Ásványok infravörös spektrumai című könyve alapján végeztem. A folyamatot nehezíti, hogy a szilikát vázrezgések abszorpciós sávjai 850 és 1200  $\text{cm}^{-1}$  között sok esetben átfednek a többi komponens sávjaival, és a nagyobb részarányuk miatt a kisebb abszorbanációjú sávok egyáltalán nem észlelhetők vagy a sáv kismértékű, nehezen észlelhető felhasadását idézik elő.



20. ábra: a nagyobb mértékben átalakult minták FTIR görbéi és az azonosított fázisok: kék – plagioklász; piros – sanidín; zöld – whewellit; fekete – cryptohalit

A K1 és K2 mintákban észlelt szulfátok fontosabb sávjai (a gipsz, mint egyszerű  $\text{SO}_4$  referencia alapján) 1116, 1142 és a kristályvíz 1625  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámnál található, melyek közül a két kisebbet elfedi a szilikátos fázisok rezgése, az 1625-ös sáv a whewellit sávjával van átfedésben, azonban ennek ellenére ezt még azonosíthatónak tartom.

A K2-es mintában a whewellit 663-as sávja (Ca-O-C) a plagioklászéval együtt jelentkezik, azonban egyértelmű, jól azonosítható sávjai vannak 1315 és 1620  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámnál.

A foszfátrezgések sávjait az apatit szerint vizsgáltam, 601 és 1040  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámú intenzív sávjait a plagioklász és a whewellit sávjai elfedik, így kimutatása reménytelen figyelembe véve a SEM+EDX mérések szerinti alacsony koncentrációját.

A K2-es mintában a cryptohalit 736  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámhoz tartozó sávja a plagioklással átfed, azonban a 481-es és 1427-es sávok jól azonosíthatóak.

A K3-as mintában a karbonátos fázisok jól azonosíthatóak, azonban ezek a kiindulási fázisokon kívül minden esetben az aktiváló anyagként használt  $\text{NaHCO}_3$  vagy az ebből képződött  $\text{NaCO}_3$  rezgéseikhez tartozó sávok.

A 2800 - 3800  $\text{cm}^{-1}$  tartományban a kristályvíz és a hidroxil gyök rezgése észlelhető, azonban a vizes reakcióközeg ezen komponensek észlelését a szárítás ellenére is megnehezítik (elkent, zajos sávok), ezért a fázisok pontos azonosításában az XRD eredményeket vettem alapul, miszerint a minták hidratált ásványokat is tartalmaznak.

## 7. Értelmezés, következtetések

A SEM+EDX segítségével mért S, Cl és F-tartalom és az XRD-vel észlelt szulfát ásványok arra engednek következtetni, hogy a buborékoltatás során a tüzelőanyagban lévő, az égetés során mobilizálódó vegyületek reakcióba léptek az őrlemény szemcséinek felületével. A vas származhat az oxidos, oxi-hidroxidos összetételből, de akár a piroxénből is. Egyrészt a goethit mennyiségének csökkenését látjuk, másrészt a magnetit az XRD mérés kimutatási határa alá csökken. Az Al-tartalom a földpát és piroxén szemcsékhez köthető.

Az észlelt rorisit és cryptohalit esetében egyértelműen kation-helyettesítésről beszélhetünk, ahol a K-tartalom feltehetőleg nagyobb részt a káliföldpátokból, kisebb részt a biotitból származik, az ammónia pedig a biomassza égéstermékeinek produktuma, képződése a vizes oldatban lévő ionok (főleg az oxalát) hatására mehet végbe, az ásványi felületeken, mint a földpátok, ami a Si forrása is egyben.

Az oldódást egyértelműen jelzi a Ca-tartalmú ásványok képződése is, mivel Ca csak a kiindulási anyagból kerülhetett a rendszerbe. Az oxálsav hozzáadásából származó oxalát reakciójából whewellit ( $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) képződött, a vaterit ( $\text{CaCO}_3$ ) pedig feltehetőleg  $\text{CO}_2$  megkötődésére utal.

A P és F az andezit járulékos apatit tartalmának oldódásából származnak, a F jelenléte feltehetőleg több reakciótermék képződését is segítette, főleg a cryptohalitét.

A Rietveld-illesztéssel mért kiindulási magas amorf tartalom a kőzet vulkáni üveg tartalma, az alapanyagból. Az örölt mintához képest növekvő amorf hányad a füstgáz kezelése közben arra utal, hogy a kimutatott szulfát(ok), ammónium, Cl és F-tartalmú ásványok mellett a szilikátos fázisok is részt vettek a reakciókban, de a termékek nem kristályos anyagok, és tartalmazhatnak karbonát, szulfát és szilikát fázisokat is.

Ezek alapján azt állapítom meg, hogy az andezit örlemény alkalmas a füstgáz kezelésére, és a savas aktiváló anyag valóban növeli a reakciók hatékonyságát, a lúgos aktiváló anyag pedig nem segítette a folyamatot.

A jövőbeli kísérletek során a reaktor hőmérsékletét, is meghatározom, az égetés előtt és után, továbbá a füstgáz összetételét is megvizsgálom (pl. gázkromatográffal). Az örlemény szemcseméret-eloszlását lézerdiffrakciós méréssel (LPSA) tervezem megvizsgálni, figyelve az amorf-anyag tartalomra, az őrlés időtartamára, frekvenciájára. Az agyagfrakció leválasztása után a szuszpenzió kémiai, fizikai paramétereinek részletesebb vizsgálata is fontos, pl. pH mérés. A kémiai összetétel részletes változását ICP-OES mérésekkel tudom majd pontosabban kimutatni.

## 8. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Kristály Ferencnek, aki szakértelmével, tanácsaival és koordináló tevékenységével nagyon sokkal hozzájárult a dolgozat elkészüléséhez. Köszönöm Tompa Richárdnak, hogy a vizsgálatokhoz használt andezit-mintákat a rendelkezésemre bocsátotta, illetve, hogy segített a vizsgált területek andezit-képződésének geológiai megismerésében. Köszönöm a Fireplace Kft.-nek a kísérleti összeállítás tervezési, kivitelezésében nyújtott segítséget és Szeleccki Balázsnak az FTIR mérések elvégzésében nyújtott támogatását. Kutatásomat az ÚNKP program keretén belül az Innovációs és Technológiai Minisztérium, valamint a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alap támogatásával végeztem.



## 9. Irodalomjegyzék

Avanzinelli R., Cioni R., Conticelli S., Giordano G., Isaia R., Mattei M., Melluso, L.: The Vesuvius and the other volcanoes of Central Italy, 2013, Geological Field Trips, 9 (1.1)/2017, DOI: 10.3301/GFT.2017.01

Biondo S., Marten J.: A History Of Flue Gas Desulfurization Systems Since 1850, Journal of the Air Pollution Control Association, 2012 DOI:10.1080/00022470.1977.10470518

Brookins D. G.: Eh-pH Diagrams for Geochemistry, 1988, Springer-Verlag Berlin Heidelberg DOI: 10.1007/978-3-642-73093-1

Carpenter M.A., McConnell J.D.C., Navrotsky A.: Enthalpies of ordering in the plagioclase feldspar solid solution, 1985, Geochimica et Cosmochimica Acta: 49: 947-966.

Chukanov N. V.: Infrared spectra of mineral species, Springer Geochemistry/Mineralogy, 2014, DOI: 10.1007/978-94-007-7128-4

Fodor P.: Andezitek égésgázok tisztításra történő alkalmazásának lehetősége, 2022, TDK dolgozat

Guan Q., Liu Z., Wang B., Xiong W., Xing-An W., Shi Q. & Chen Y., Middle Jurassic–Early Cretaceous tectonic evolution of the Bayanhushuo area, southern Great Xing'an Range, NE China: constraints from zircon U–Pb geochronological and geochemical data of volcanic and subvolcanic rocks, 2018, International Geology Review, 60:15, 1883-1905 DOI: <https://doi.org/10.1080/00206814.2017.1396260>

Gysi A. P., Stefánsson A.; Numerical modelling of CO<sub>2</sub>-water-basalt interaction, 2008 Mineralogical Magazine, 72 (1): 55–59. doi: <https://doi.org/10.1180/minmag.2008.072.1.55>

Harkin T., Hoadley A., Hooper B.: Process integration analysis of a brown coal-fired power station with CO<sub>2</sub> capture and storage and lignite drying, 2009 February, *Energy Procedia*, Volume 1, Issue 1, Pages 3817-3825, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.183>

Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A. and Zanettin, B.: A Chemical Classification of Volcanic Rocks Based on the Total Alkali-Silica Diagram, 1986, Journal of Petrology, 27, 745-750, DOI: <https://doi.org/10.1093/petrology/27.3.745>

Mohammad R. A.: Weathering of building stones and its relationship to the sustainable management of the aggregate resources in Gaza Strip, 2006, Palestine, Building and Environment 41, 676–686

Nelson S. A.: Introduction & Textures & Structures of Igneous Rocks, 2015, EENS-2120 (<https://www2.tulane.edu/~sanelson/eens212/intro&textures.htm>)

Ohba T. és Kitade Y.: Subvolcanic hydrothermal systems: Implications from hydrothermal minerals in hydrovolcanic ash, 2005 July, Journal of Volcanology and Geothermal Research, Volume 145, Issues 3–4, p. 249-262

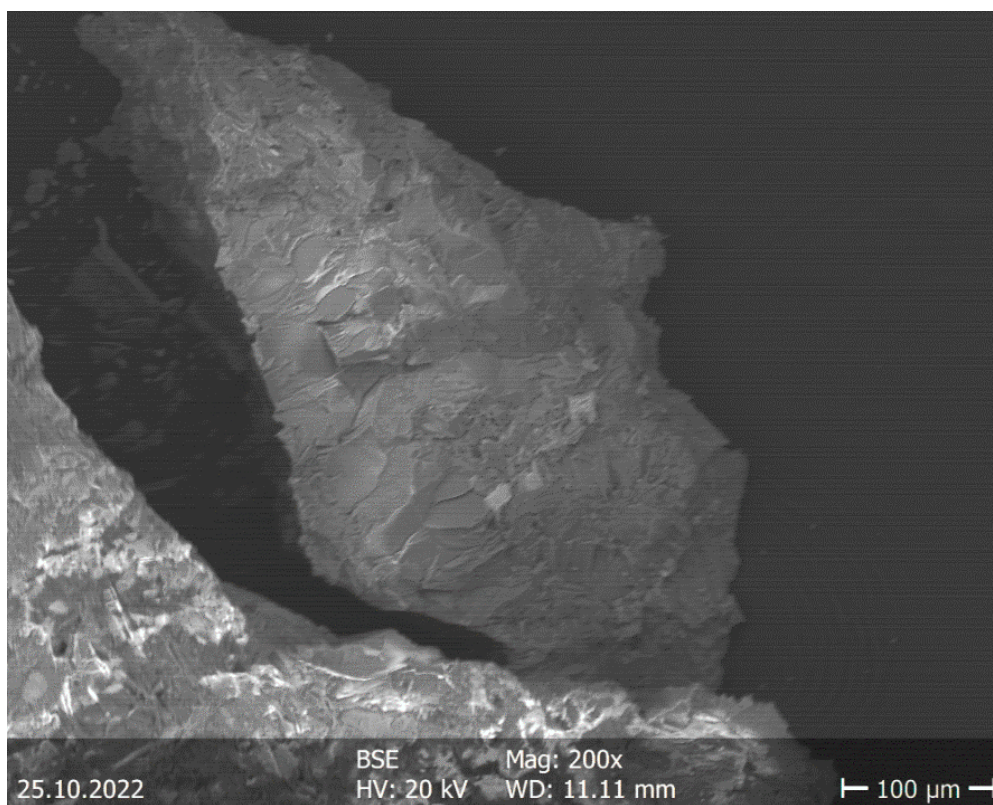
Park, S.-J., & Seo, M.-K.: Solid-Gas Interaction, 2011, Interface Science and Technology, 59–145. doi:10.1016/b978-0-12-375049-5.00002-5

Ringer M., Schimek É.: Egy észak-magyarországi téglagyár fluorleválasztójának környezetásványtani vizsgálata, 2014, TDK dolgozat, <http://hdl.handle.net/10831/37872>

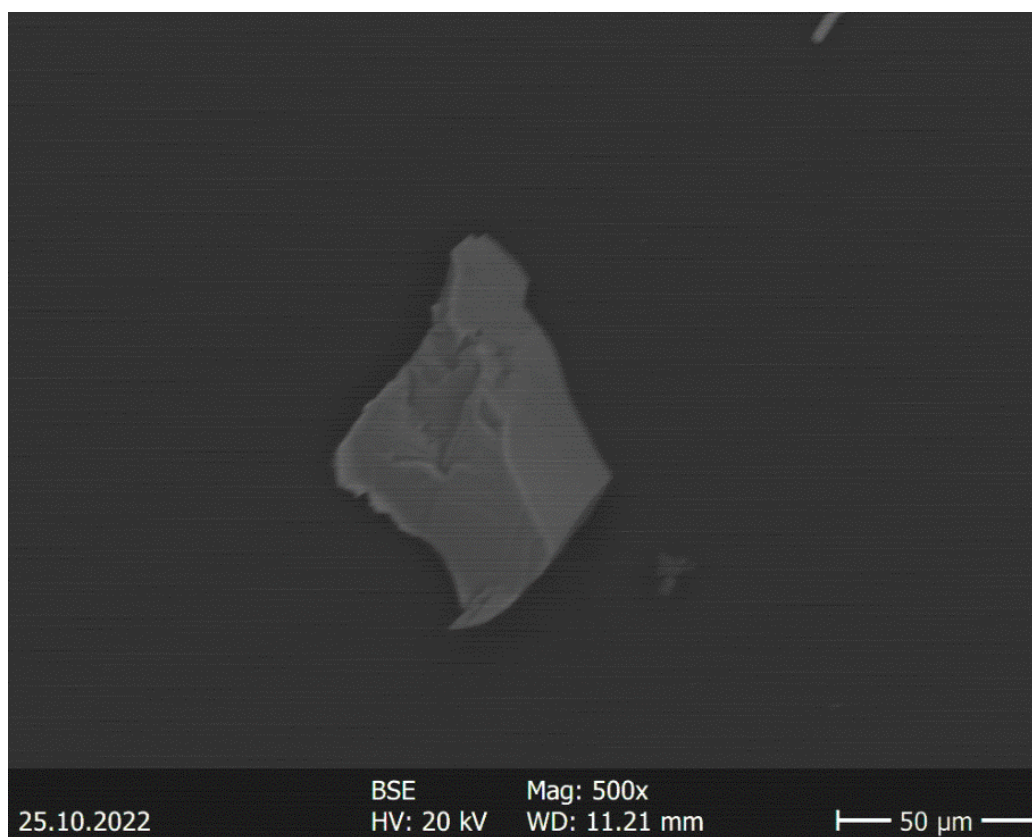
- Rubasinghe G., Grassian V. H.: Role(s) of adsorbed water in the surface chemistry of environmental interfaces, 2013, *Chem Commun (Camb)*, 18;49(30):3071-94.  
DOI: 10.1039/c3cc38872g
- Snæbjörnsdóttir S. Ó., Gislason S. R.: CO<sub>2</sub> storage potential of basaltic rocks offshore Iceland, 2016, *Energy Procedia*, 86,371 – 380
- Smith J.V. és MacKenzie W. S.: Alkali feldspars. IV. The cooling history of high-temperature sodium-rich feldspars, 1958, *American Mineralogist*: 43: 872-889.
- Szakáll S.: A Zempléni (Tokaji)-hegység földtani viszonyai, 2004, *Zempléni Múza* - 4. évf. 4. sz.
- Takeno N.: Atlas of Eh-pH diagrams, 2005, Geological Survey of Japan Open File Report No.419
- Weiszbürg T. és Tóth E.: Környezeti Ásványtan, 2011
- Whitney D. L. és Evans B. W.: Abbreviations for names of rock-forming minerals, 2010, *American Mineralogist*, Volume 95, pages 185–187, DOI: 10.2138/am.2010.3371 185
- Wouter S., Christine R. H., Lars-André T., Anders H. S., Ernst W., Andrea R.: Impact of fuel selection on the environmental performance of post-combustion calcium looping applied to a cement plant, 2017, *Applied Energy* 210(210):75-87  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.10.123>
- Yamasaki T., Matsumoto Y., Hayashi M.: The geology and hydrothermal alterations of Otake geothermal area, Kujyo volcano group, Kyushu, Japan, 1970, *Geothermics*, Volume 2, Part 1, p. 197-207
- Zelenka T.: Jelentés a Colas –Kőbányák 2014 évi helyszíni földtani bejárásáról és a minták közettani vizsgálatáról, 2014
- Zevenhoven R., Wiklund A., Fagerlund J., Eloneva S., In't Veen B., geerling H., Van Mossel G., Boerrigter H.: Carbonation of calcium-containing mineral and industrial by-products, 2010, *Front. Chem. Eng. China* 2010, 4(2): 110–119, DOI: 10.1007/s11705-009-0238-x

## 10. Mellékletek

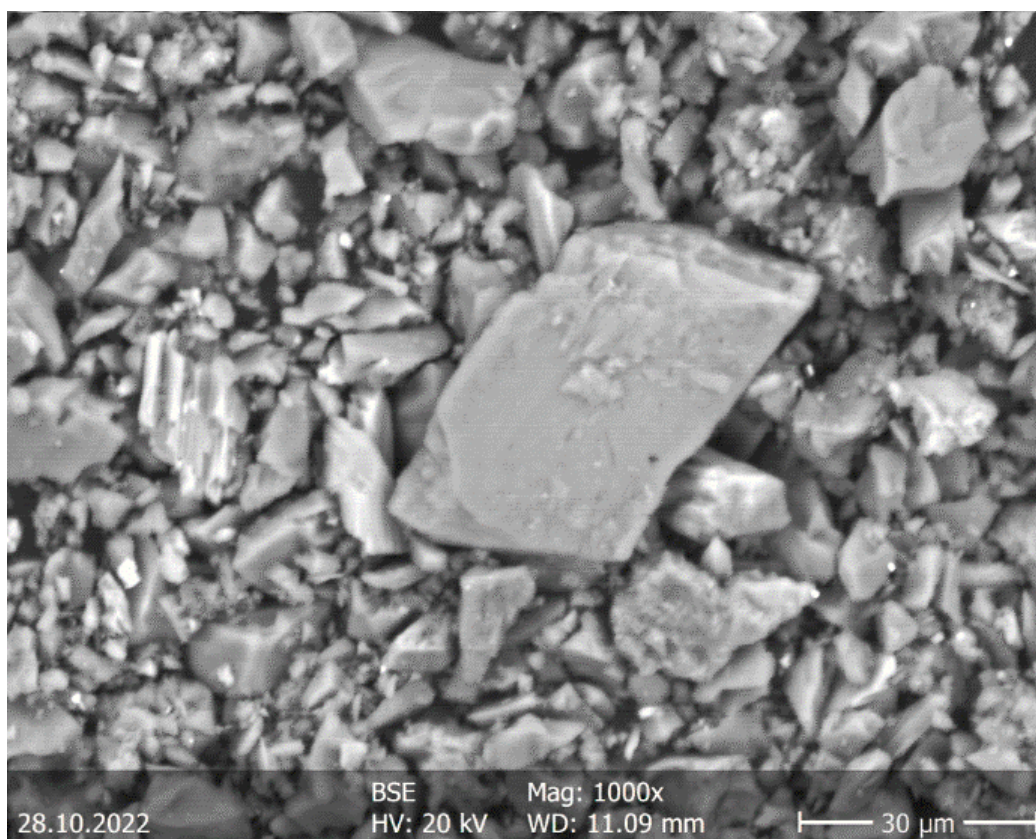
### I. Melléklet: a kiindulási minta további BSE felvételei



*Kb. 1 mm-es káliföldpát szemcse*

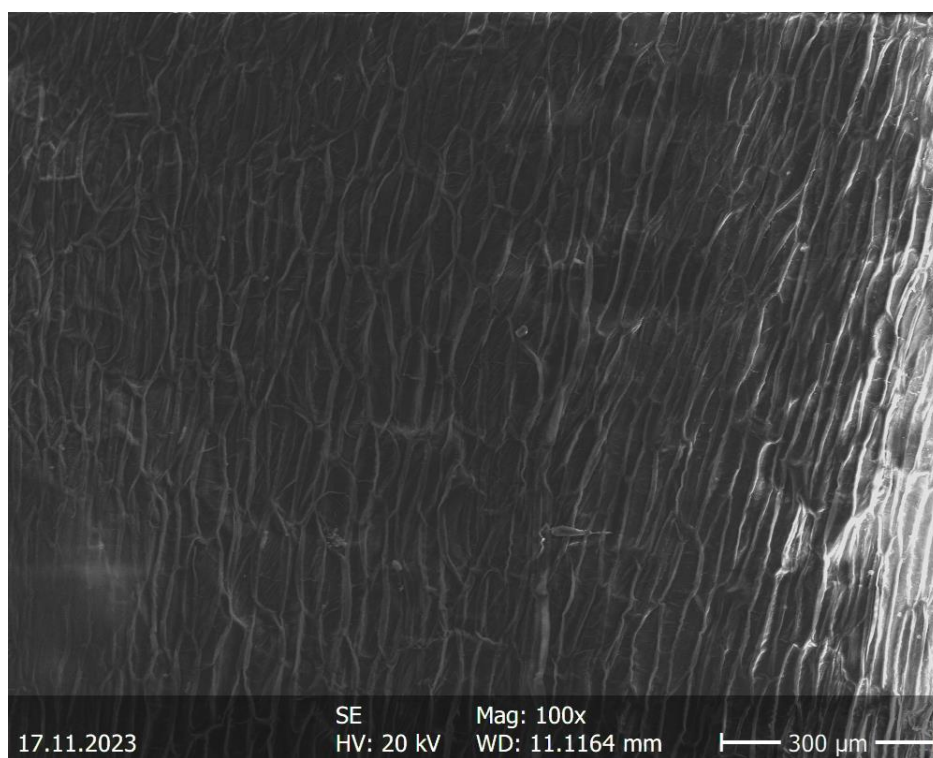


*Plagioklász szemcse*

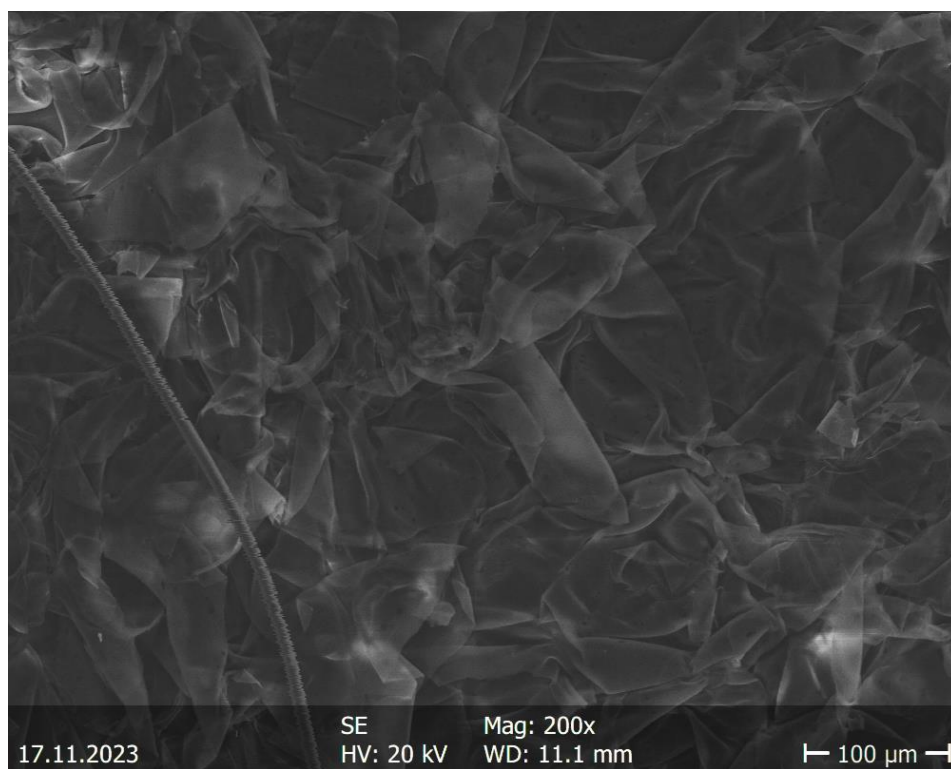


*Őrölt minta, középén kb. 50 µm-es piroxén szemcsével*

## II. Melléklet: a tüzelőanyag SE felvételei

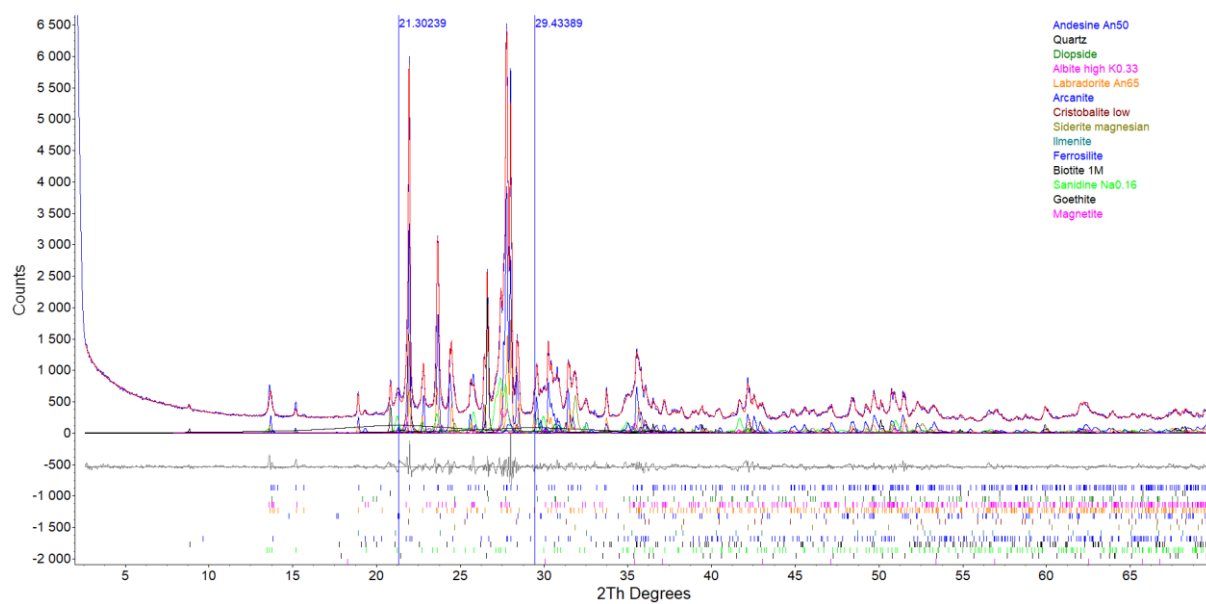


*A kukoricacső külső részének SE felvétele*

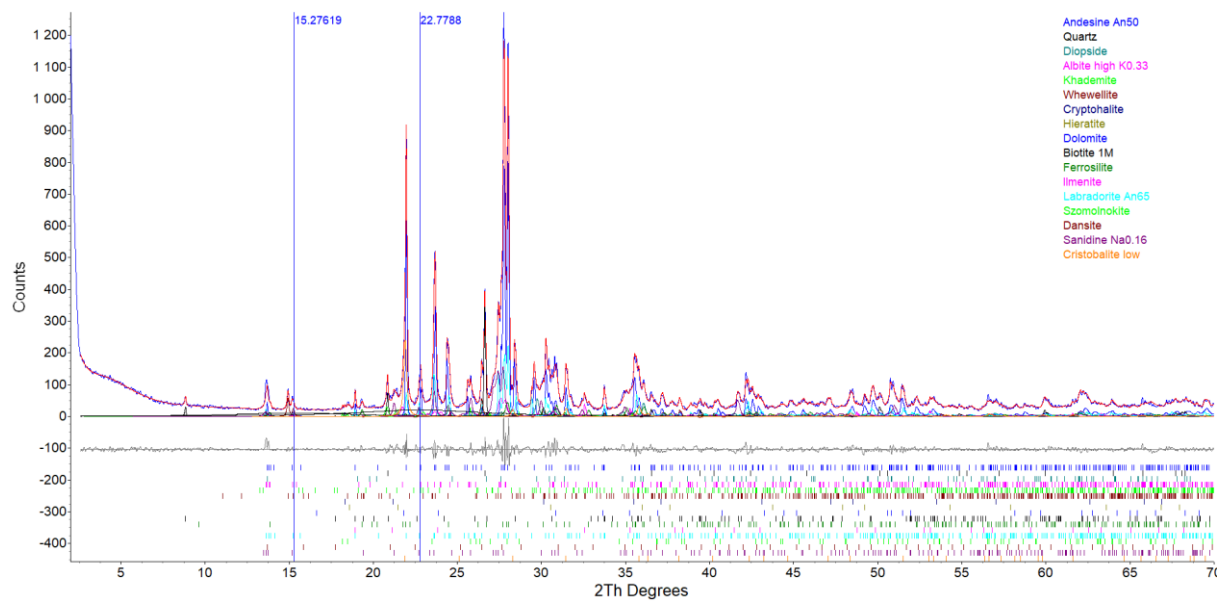


*A kukoricacső belső részének SE felvétele*

### III. Melléklet: további XRD görbék



*K1 minta finom frakciójának Rietveld-illesztése*



*K2 minta durva frakciójának Rietveld-illesztése*