

## Obohatené prírodné zeolity – minerálne hnojivo

Dušan Domaracký<sup>1</sup> a Lucia Rybárová<sup>2</sup>

### Enriched natural zeolites – mineral fertilizer

*Clinoptilolit belongs to the big group of minerals called zeolites. Chemically they are aluminosilicates and have a very difficult crystal structure. Nature zeolites are used as sorbents, molecular sieves and catalyzators. Their application is also in agriculture and horticulture. Endeavour of all agricultural subjects from the plant area is to reach a maximum efficiency and production.*

*Charges for the fertilization are 14 – 40% of all charges depending on the structure of product, intensity of production and share of nutrition in soil. For the elimination of the loss in the nutrition matter, it is possible to use a „porter“, which secures a regular and intelligent supply of nutrition to plants.*

*Regarding the physical and chemical properties is good to use natural zeolites as a „porter“.*

*The experiments were made with enriched zeolites, and their influences on vegetables and flowers roots was researched. Results were positive.*

**Key words:** natural zeolites, clinoptilolite, fertilizer, greenhouse, horticulture, permaculture, zeoponix.

### Úvod

Intezifikáciou priemyslu a poľnohospodárstva sa dostáva množstvo škodlivých látok do voľnej prírody. Na elimináciu látok kontaminujúcich životné prostredie sa vynakladá nemalé úsilie a množstvo finančných prostriedkov.

Snahou každého poľnohospodárskeho subjektu z oblasti rastlinnej výroby je dosiahnuť čo najvyššiu efektívnosť a produkciu. Náklady na hnojenie predstavujú z celkových nákladov v záhradnickej výrobe 14 – 40% v závislosti od štruktúry pestovaných plodín, intenzity výroby a stavu zásobenosti pôd živinami. Z uvedeného vyplýva, že náklady na hnojivá predstavujú značný podiel z celkových nákladov a ich racionálnym používaním je možné ovplyvniť celkovú rentabilitu poľnohospodárskeho podniku (Ložek, 2000).

Na elimináciu strát nutričných látok je možné použiť tzv. nosič, ktorý zabezpečuje pravidelný a inteligentný prísun živín do rastlín. Vzhľadom k svojim fyzikálno – chemickým vlastnostiam je vhodné použiť ako „nosiče“ prírodné zeolity.

### Fyzikálno – chemické vlastnosti prírodných zeolitov

Prírodné zeolity zahŕňajú veľký počet minerálov, ktoré sú z chemického hľadiska v podstate aluminosilikáty jedno a dvojmocných prvkov, s voľne viazanou vodou v priestoroch ich veľmi zložitej kryštálovej štruktúry.

Ich všeobecný chemický vzorec je možné vyjadriť nasledovne:



kde  $M_x$  a  $D_y$  sú významné katióny jednomocných [ $M_x$ ] a dvojmocných [ $D_y$ ] prvkov, vyrovnávajúce záporný náboj, ktorý vzniká v dôsledku substitúcie  $Si^{4+}$  s  $Al^{3+}$ . Z jednomocných prvkov je najčastejšie prítomný  $Na$ , ojedinele aj  $K$ , z dvojmocných hlavne  $Ca$ , zriedkavejšie  $Ba$  a  $Sr$ , ojedinele aj  $Mg$  a  $Mn$ .

Základom ich kryštálovej štruktúry - podobne ako pri ostatných kremičitanoch - sú štvorsteny (tetraedre) [ $SiO_4$ ]<sup>4-</sup>, ktoré sú navzájom pospájané spoločným kyslíkovým iónom. Kremík v štvorstene býva čiastočne nahradený iónom hliníka. Pretože hliník má len 3 kladné náboje, kryštálová štruktúra nadobúda záporný náboj, ktorý sa neutralizuje viazaním katiónu kovu. Tento je však len slabo viazaný, preto je ľahko vymeniteľný za iný katión.

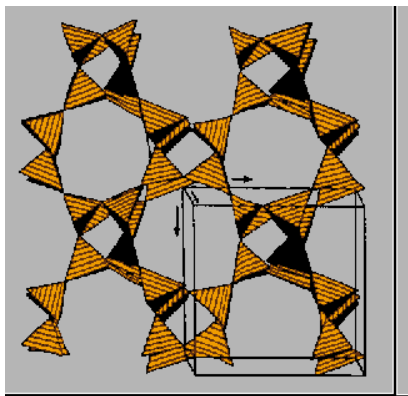
Štvorsteny v priestore vytvárajú kryštálovú mriežku, ktorá sa líši od iných typov podobných mriežok tým, že ich dutiny tvoriace systém spojených kanálov, majú pre daný typ zeolitu presný, vždy rovnaký priemer. Priemery kanálikov prírodných zeolitov kolíšu od 0,2 nm [2Å] do 0,7 nm [7Å].

Tak vzniká mikropórovitá („penovitá“) štruktúra, v ktorej objem dutín a kanálikov dosahuje až 50% celkového objemu. Tieto dutiny a kanáliky obsahujú slabo viazané molekuly vody. Jej množstvo je premenlivé a závisí od chemického zloženia zeolitu, veľkosti kanálikov a dutín, ako aj od vonkajších podmienok, napr.

<sup>1</sup> Ing. Dušan Domaracký, Katedra ropného inžinierstva a využitia zemských zdrojov F BERG Technickej univerzity, Park Komenského 14, 043 84 Košice

<sup>2</sup> Lucia Rybárová, Katedra ropného inžinierstva a využitia zemských zdrojov F BERG Technickej univerzity, Park Komenského 14, 043 84 Košice

(Recenzované a revidované verzia dodaná 8.6.2001)



Obr.1. Kryštalová mriežka prírodných zeolitov vytvárajúca penovitú štruktúru.  
Fig.1. Crystal structure of nature zeolites.

teploty a napätia vodných pár v okolitom prostredí. Pri opatrnom zohrievaní sa táto tzv. zeolitová voda z mriežky môže postupne odstrániť bez porušenia štruktúry minerálu. Takto odstránenú vodu môže minerál znovu pohltiť v pôvodnom množstve, alebo ju môžu nahradiť molekuly iných látok (napr. čpavku, etylalkoholu, Hg, sírovodíka a i.). Do dutín sa však môžu dostať len také látky, ktorých molekuly majú priemer menší alebo rovnaký, ako je priemer vstupných otvorov do kanálikov. Molekuly s priemerom väčším ako je priemer kanálikov, dutinami neprejdú. Tak možno od seba oddeliť napr. argón od kyslíka alebo molekuly parafínov s rovnakým reťazcom od parafínov s reťazcom rozvetveným a pod. Zeolity teda fungujú ako sitá či filtre, pomocou ktorých je možné selektívne oddeliť, „preosiať“ určitý druh molekúl.

Pre túto ich významnú sorpčnú vlastnosť dostali vo filtračnej a čistiacej technike názov „molekulové sitá“ alebo „molekulové filtre“.

Ďalšou významnou charakteristickou vlastnosťou zeolitov je ich výborná schopnosť výmeny medzi kationmi, ktoré sú v dutinách kryštalovej mriežky a vyrovnávajú jej záporný náboj kationmi v okolitom vodnom prostredí.

Zo zeolitových minerálov najčastejším a najrozšírenejším minerálom je vo vulkanosedimentárnych horninách klinoptilolit, ktorý je ťažený v Nižnom Hrabovci povrchovým spôsobom spoločnosťou ZEOCEM Bystré, a.s..

Všeobecný vzorec klinoptilolitu je nasledovný:



Za účelom zlepšenia sorpčných a katalytických vlastností sa zeolity termicky alebo chemicky aktivujú. Termická aktivácia, t.j. dehydratácia zeolitov, sa uplatňuje viac v katalýze pri selektívnom delení plyných zmesí, ako pri sorpcii látok z kvapalín. Dehydratovaný zeolit sa môže rýchlo rehydratovať. U klinoptilolitu rozlišujeme tri druhy molekúl vody – voda voľná, unikajúca zo zeolitu pri miernom zvýšení teploty, voda slabovo viazaná, unikajúca do cca. 400°C. Uvoľňovanie ďalšieho podielu vody tzv. silno viazanej je spojené s postupnou degradáciou štruktúry klinoptilolitu, ktorá končí prakticky pri 800°C (Horváthová – Chmielewská, 1995).

### Využitie prírodných zeolitov

Zeolity sa využívajú hlavne ako sorbenty, molekulárne sitá a katalyzátory. Pri ochrane životného prostredia v chemickom priemysle sa zeolity využívajú pri odstraňovaní  $Cs^{137}$  a  $Sr^{90}$  z rádioaktívnych odpadov, pri odstraňovaní amoniaku z odpadových vôd, pri vysušaní plynov, oddeľovaní kyslíka a dusíka zo vzduchu, pri spracovaní ropy a ďalších aplikáciách, ktoré sa v súčasnosti overujú. S úspechom ich možno využiť pri odstraňovaní  $SO_2$  a  $CO_2$  a iných plynov, ktoré unikajú do ovzdušia pri spaľovaní uhlia alebo ropných produktov v tepelných elektrárnach, alebo pri zachytávaní ťažkých kovov z priemyselných odpadových vôd. Pre tento účel sa najlepšie hodia chabazit, phillipsit a klinoptilolit. Klinoptilolity sa využívajú v čistiacich staniciach pri odstraňovaní  $NH_4^+$  iónov z mestských odpadových vôd. S úspechom ich možno využiť aj pri odstraňovaní ropných škvŕn z morskej hladiny.

Ďalšou oblasťou využitia prírodných zeolitov je poľnohospodárstvo. Napr. pri pridávaní zeolitov do krmiva hospodárskych zvierat sa zlepšuje využitie krmiva, čo sa prejaví v prírastku ich hmotnosti, okrem toho sa znižuje pokles chorobnosti ich zažívacích orgánov. Ako prísada sa zeolity osvedčili aj v krmive pre veľkočov rýb v uzavretých priestoroch. Tu totiž vzniká voľný čpavok, ktorý je pre ryby veľmi škodlivý. Pridávaním zeolitov (napr. klinoptilolitu) možno obsah čpavku znížiť až o 99%, čo umožní na rovnakom priestore chovať až dvojnásobné množstvo rýb. Vo viacerých krajinách sa zeolity používajú na prevzdušňovanie a udržiavanie vlhkosti v pôdach a spomaľovanie uvoľňovania niektorých zložiek z chemických hnojív (Rybár et al., 1999).

### Využitie klinoptilolitu v hortikultúre a permakultúre

V polovici 70 rokov bola na Kube vyvinutá bezpôdna kultivačná technika, ktorá využívala prírodný zeolit ako substrát, do ktorého boli všetky potrebné mikro a makroelementy v presnom pomere dodané ( $N, P, K, B, Mn, Zn, Cu, Mo, Fe, Mg$ ), táto ale v čase pestovania vyžaduje presné a pravidelné zavlažovanie. Touto technológiou je možné pripraviť rôzne kvality substrátov v závislosti od nutričných požiadaviek pestovaného

kultivaru. Prvýkrát bola táto metóda aplikovaná v Španielsku v roku 1993 na rajčinách a neskôr bol experiment rozšírený na uhorky, papriky a melóny. Metóda bola známa pod názvom zeopónia.

Na KDLaG pod vedením Prof. Rybára sa uskutočnilo viacero pokusov pestovania niektorých druhov zeleniny a okrasných kvetín v skleníkoch, s využitím vopred pripravených substrátov na báze prírodných zeolitov.

Na základe receptúr a postupov, boli vytvorené tieto druhy substrátov:

1. Zeo-nitrát,
2. Zeo-sulfát,
3. Zeo-rašelina-nitrát,
4. Zeo-rašelina-sulfát.

Na výrobu substrátu bol použitý klinoptilolit z ložiska Nižný Hrabovec, s frakciou 1- 2,5 mm. Zeolit bol chemicky upravovaný nasledujúcimi mikro a makroelementami:

$(NH_4)_2HPO_4$ (DAP),  $K_2SO_4$ ,  $(NH_4)SO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $(NH_4)NO_3$ , Borid acid  $H_3BO_3$ ,  $MNSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $CuSO_4$ , Molybdenan amonný.

Obohacovanie zeolitov bolo robené v chemickom laboratóriu HF TU v Košiciach. Do nádoby s vodou o teplote približne 45 – 50°C sa postupne pridávali jednotlivé váhové množstvá chemických zlúčenín za mierneho miešania. Voda bola zahrievaná kvôli zlej rozpustnosti niektorých chemických zlúčenín. Jednotlivé množstvá chemických látok boli vážené na chemických váhach a pridávané do 5 litrovej sklenenej nádoby s vodou.

V hale KDLaG sa zatiaľ pripravoval zeolit. Do 50 litrového, plastového suda bolo nasypané vrece zeolitu (30 kg). Tento zeolit bol následne zaliaty chemickým roztokom, ktorý bol pripravený v chemickom laboratóriu. Po zaliatí roztokom boli zeolity dôkladne premiešané. Zeolity boli asi 5 cm pod hladinou vody.

Takto zaliate zeolity boli ponechané 96 hodín na mieste s priemernou teplotou 25°C. Po tejto dobe boli obohatené zeolity premývané prúdom tečúcej vody. Na lepšie premytie bolo 30 kg obohateného zeolitu rozdelených na menšie hmotnostné jednotky. Pri premývaní bola meraná elektrická vodivosť vody. Hodnota vody z vodovodu sa pohybovala od 200  $\mu$ S do 300  $\mu$ S. Zeolitový roztok mal elektrickú vodivosť od 350  $\mu$ S do 400  $\mu$ S. Zeolity boli považované za premyté po dosiahnutí takej hodnoty elektrickej vodivosti, akú mala voda z vodovodu. Po premytí boli obohatené zeolity ponechané na voľné uschnutie.

Sušenie prebiehalo v miestnosti s priemernou teplotou 20 – 25°C počas 5 až 7 dní. Zeolity boli vysypané na podlahu a rozhrabané do štvorca s rozmermi 2x2 metre. Hrúbka vrstvy bola 5 cm. Po vysušení boli zeolity zmiešané s rašelinou. Bola použitá rašelina s hodnotou pH < 4,5 (kyslá). Miešanie prebiehalo v pomere jedna hmotnostná jednotka zeolitu ku desiatim objemovým jednotkám rašeliny.

Vzhľadom na pH pomery zeolitov a rašeliny boli substráty použité iba pre rastliny, ktorým vyhovuje kyslé pH pôdy.

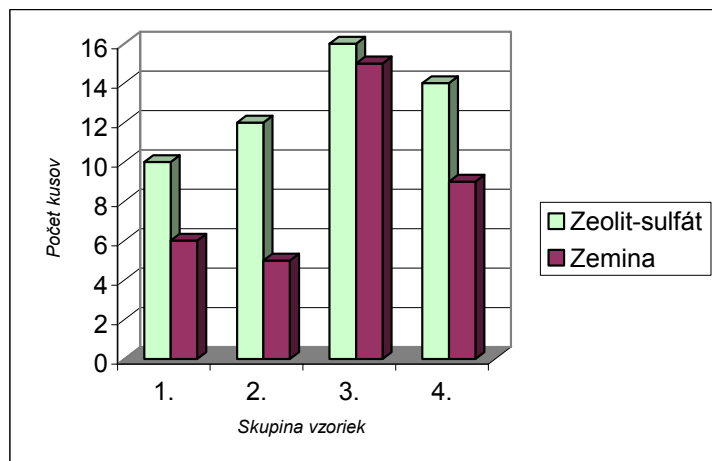
## Záver

Na záver si dovoľujeme predložiť výsledky niektorých našich pokusov.

**asparágus** - najlepšie výsledky, kde už po 3 mesiacoch pestovania rastlín v *zeo-rašelina-sulfáte*, alebo *zeo-rašelina-nitráte* bola dosiahnutá veľkosť a vzhľad asparágusu pestovaného klasicky päť rokov.

**paprika** – dosiahnuté výsledky naznačujú, že *zeo-rašelina-sulfát* je vhodný na pestovanie priesad papriky,

kde priesady predbehli rastliny pestované klasicky o 3-4 týždne. Veľmi dobré výsledky sa dosiahli aj pri pestovaní papriky v *zeo-sulfáte*, kde hmotnostný výnos bol vyšší o 30% oproti kontrolnej vzorke pestovanej v pôde za rovnakých podmienok. Aj subjektívne posúdenie chuti a kvality plodov papriky pestovanej v *zeo-sulfáte* vyznelo v prospech novej metódy pestovania.



Obr.2. Produkcia papriky v jednotlivých skupinách pozorovaných vzoriek.

Fig.2. Production of pepper in each group of contemplated samples.

**paradajky** - dosiahnuté výsledky naznačujú, že *zeo-rašelina-nitrát* a *zeo-rašelina-sulfát* sú vhodné na pestovanie priesad paradajok, kde priesady prebehli rastliny pestované klasicky, o 2-3 týždne. Pestovanie paradajok samotných však očakávané výsledky nepotvrdilo.

**karafiáty** – v *zeolite-nitráte* a *zeolite-sulfáte* rástli na začiatku ich vývoja podstatne rýchlejšie ako pestované v zeolitových substrátoch a kontrolnej pôde. Požadovaná výška rastlín sa dosiahla v týchto podmienkach o 2-3 týždne skôr ako v substrátoch a pôde. Dôsledkom toho bolo zdeformovanie rastlín (slabá konštrukcia a krivenie). Prvý kvet sa objavil najskôr v *zeo-rašelina-nitráte*. Šesť dní potom sa objavili kvety v ostatných prostrediach. Celkovo je možné konštatovať:

- kvety karafiátov pestovaných v substrátoch mali podstatne väčšiu stavbu kvetu, ako kontrolné vzorky pestované v pôde, čo malo za následok skrivenie stoniek,
- ku koncu pokusov, keď už rastliny mali druhý až tretí kvet, bolo nutné rastliny prihnojovať, čo si vysvetľujeme nedostatočnou kapacitou obohatených zeolitov.

Sme presvedčení, že v prípade spolupráce s profesionálnym pestovateľom kvetín odborne a teoreticky dobre pripraveným, aj tento spôsob využitia obohatených zeolitov bude mať svoje nesporné výhody.

### Literatúra

- HORVÁTHOVÁ – CHMIELEWSKÁ, E.: Čistenie a úprava vôd, *Alfa* Bratislava 1995.  
RYBÁR, P. a kol.: Využitie a ochrana zemských zdrojov, *Elfa* Košice 1999.  
LOŽEK, O. a kol.: Hnojenie záhradných plodín, SPU Nitra 2000.