

# Doktori (PhD) értekezés tézisei

## Anionok szorpciója kationcserével módosított bentonitokon

Buzetzký Dóra Beáta

Témavezető: Dr. Kónya József



DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács  
Juhász-Nagy Pál Doktori Iskola

Debrecen, 2020

## Bevezetés

A XXI. század egyik fontos célja a környezet állapotának javítása. A szennyező anyagok kibocsátása kedvezőtlen hatást gyakorolhat a környezetre és a közegészségügyre. Ezért elsődlegesen olyan kezelési folyamatok kialakítására van szükség, melyek elkülönítik és eltávolítják a szennyeződések a környezetükből. Így kutatásom célja a környezetszennyező anionok (foszfát- és arzenitionok) és hosszú felezési idejű radioaktív izotópok ( $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{129}\text{I}$ -,  $^{99}\text{Tc}$ -izotópok, mint pertechnetationok  $\text{TcO}_4^-$ ) megkötése módosított agyagkőzeteken. Mivel ezek a vizsgálni kívánt szennyezők anionos jellegűek, a természetes agyagokon nem szorbeálódnak számottevő mértékben, ezért a migrációjuk viszonylag gyors, a környezetben levő vízzel együtt történik. Ennek csökkentésére szolgálnak azok a módosítások, melyek olyan kötőhelyeket teremtenek az agyagkőzetekben, ahol az anionok is tudnak szorbeálódni, ill. kicsapódhatnak a felületen rosszul oldódó sók formájában, ezzel csökkentve a migrációt.

A foszfát- és arzenitionok megkötődését ritkaföldém (RFF(III))- és Fe(III)- bentonitokon, a klorid- és jodidionok szorpcióját Ag-

bentoniton, míg a perotechnetationok megkötését Mn(II)-, Cr(III)- és Sn(II)-bentonitokon vizsgáltam.

### **Alkalmazott vizsgálati módszerek**

A La(III)-, Ce(III)-, Y(III)-, Fe(III)-, Ag-, Mn(II)-, Cr(III)-, Sn(II)-bentonitokat ioncserével állítottam elő. A módosító fémion koncentrációját röntgenfluoreszcencia spektroszkópiával (XRF) határoztam meg. A kiindulási Ca-montmorillonit, a módosított montmorillonitok, illetve a szorpció és deszorpció után kapott d(001) bázislaptávolságokat röntgendiffrakcióval (XRD) határoztuk meg. A módosított bentonitok felületén végbemenő anion-szorpciót batch módszerrel vizsgáltam.

UV-Vis spektrofotometriás módszerrel határoztam meg a szorbeált és a deszorbeált foszfátionok mennyiségét, míg az arzénkoncentrációkat mikrohullámú plazma atomemissziós spektrometriával határoztuk meg.

A  $^{131}\text{I}^-$  és a  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  megoszlását az oldat és szilárd fázis között az izotópok gamma-sugárzása alapján gamma-spektrometriával határoztam meg. A  $^{36}\text{Cl}^-$  aktivitását folyadékszintillációs spektrométerrel mértem.

## Új tudományos eredmények

1. Bizonyítottam, hogy a módosított bentonitokon az anionok megkötődése felületi kicsapódás révén megy végbe.

A foszfátion megkötődésének mechanizmusa különbözik a RFF- és Fe-bentonitokon. A RFF-bentonitok esetében exoterm, a Fe-bentonit esetében endoterm felületi kicsapódást tapasztaltam a szorpciós komplex oldékonyságának hőmérséklet-függése alapján. Az arzenionok megkötődése RFF-bentonitokon hasonlóképpen exoterm folyamat, míg a Fe-bentonit nem kötött meg számottevő mennyiséget. Az Ag-bentoniton a kloridionok szorpciója feltehetően exoterm, míg a jodidionok szorpciója endoterm felületi kicsapódási reakció.

1.1 Kinetikai vizsgálatokkal igazoltam, hogy a foszfátion szorpciójának aktiválási energiája Y-bentonit esetében volt a legnagyobb, 37 kJ/mol. A foszfát- szorpció aktiválási energiája La-bentonit (22 kJ/mol) és Ce-bentonit (27 kJ/mol) esetében hasonló volt, míg a vas(III)-bentonitnál kb. fele annyi (10 kJ/mol). Az arzenit- szorpció esetén pedig a számított aktiválási energiaérték magasabb volt, 53 kJ/mol.

1.2 Deszorpciós kísérletek során igazoltam, hogy a desztillált vízzel nem lehet a foszfátiont deszorbeálni. Ezzel ellentétben az arzenionok deszorpciója során majdnem a megkötött mennyiség felét sikerült desztillált vízzel visszanyerni.

2. Megállapítottam, hogy egyensúlyban a jodidionok megkötését befolyásolta az inaktív jodid hordozóoldat. Az inaktív jodidion koncentrációjának növelése oldható ezüst-dijodid komplex képződése miatt csökkenti a szorpciót, ezt egyensúlyi modellel értelmeztük. A klorid szorpció esetében a jelenség ugyanúgy megfigyelhető, mint a jodid szorpciója esetén, de annak mértéke kisebb, amiért a dihalogenid-komplexek stabilitási állandója közti különbség a felelős.

2.1 Megállapítottam, hogy a fény nincs hatással az Ag-bentonit megkötőképességére, de az Ag-bentonit öregszik az idő elteltével, kb. 600 nap alatt a jodidionok megkötése nagyjából a felére csökken.

3. Igazoltam, hogy a Cr(III)-, Sn(II)- módosított bentonitokon 5 perc elteltével a  $\text{TcO}_4^-$  megkötés 100% volt. A kb. 100% megkötést a Cr(III)-bentonit esetében  $\text{pH} = 4,5$

tartományban 633 mV/SHE redoxpotenciálón, míg az Sn(II) esetében pH = 3,1 tartományban 560 mV/SHE redoxpotenciálón értem el. Feltételezzük, hogy a bentonit rétegeközi terében az ónionok +2 oxidációs állapotban vannak jelen, és a felületen +4 oxidációs állapotban kicsapódott Sn -speciesszek magyarázzák a bentonit kationcsere-kapacitását meghaladó cserét (a CEC 1,42-szerese)

## **Köszönetnyilvánítás**

Hálával tartozom témavezetőmnek Prof. Dr. Kónya József nyugalmazott egyetemi tanárnak továbbá Prof. Dr. Nagy Noémi egyetemi tanárnak a munkám és az értekezésem során nyújtott segítségükért, hasznos tanácsaikért és türelmükért.

Köszönettel tartozom Kovács Eszter Mária tudományos segédmunkatársnak hasznos tanácsaiért és támogatásáért. Nemes Zoltán egykori munkatársamnak és Gombosné Németh Éva vegyésztechnikusnak is köszönettel tartozom a gyakorlati munkám során nyújtott segítségükért. Köszönöm továbbá BSc és MSc hallgatóimnak is a munkát.

Az MP-AES mérésekért köszönettel tartozom Tóth Csilla Noéminek, a röntgendiffrakciós mérésekért pedig Dr. Kónya Péter a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet tudományos főmunkatársának, az előzetes Mössbauer-eredményekért pedig Prof. Dr. Kuzmann Ernő az ELTE munkatársának tartozom köszönettel.

Végül köszönetemet szeretném kifejezni családomnak támogatásukért és biztatásukért.

A kutatás a Nemzeti, Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal NKFIH 120265 számú pályázat és a GINOP-2.3.2-15-2016-

00008 számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával,  
az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával  
valósult meg.



## **Értekezés alapjául szolgáló közlemények:**

1. **Buzetzky, D.**, Nagy, N., Kónya, J.: Use of La-, Ce-, Y-, Fe-bentonites for Removing Phosphate Ions from Aqueous Media. Period. Polytech. Chem. Eng. 61 (1), 27-32, **2017**

IF: 0,877

2. **Buzetzky, D.**, Tóth, C., Nagy, N., Kónya, J.: Application of Modified Bentonites for Arsenite (III) Removal from Drinking Water. Period. Polytech. Chem. Eng. 63 (1), 113-121, **2019**.

IF: 1,382

3. **Buzetzky, D.**, Kovács, E., Nagy, N., Kónya, J.: Sorption of pertechnetate anion by cation modified bentonites. J. Radioanal. Nucl. Chem. 1-6, **2019**.

IF: 1,186

## **Értekezés témájában bemutatott poszter:**

1. **Buzetzky Dóra**, Kovács Eszter Mária, M. Nagy Noémi, Kónya József: Eutrofizációs folyamatok csökkentésére irányuló vizsgálatok módosított bentonitokkal Talajtani Vándorgyűlés „Okszerű talajhasználat – Talajvédelem” Debrecen, **2016**.

## **Értekezés témájában bemutatott előadások:**

1. **Buzetzky Dóra**, Kovács Eszter Mária, M. Nagy Noémi, Kónya József: Foszfátionok megkötése módosított bentonitokon „Korunk kihívásai a környezettudományok gyakorlati alkalmazásában” PhD Hallgatók 2. Környezettudományi Konferenciája, Budapest **2016**

2. **Buzetzky Dóra**, M. Nagy Noémi, Kónya József: Hogyan tisztítsuk meg vizeinket? Magyarország „Földtani kutatások az oknyomozó tudomány tükrében” Geológus előadóülésen elhangzott előadás, Debrecen **2016**
3. **Buzetzky Dóra**, M. Nagy Noémi, Kónya József: Trivalent cations modified bentonites against eutrophication 8th Mid-European Clay Conference (MECC **2016**) Košice ISBN: 9788097228804
4. **Buzetzky Dóra**, Kovács Eszter Mária, M. Nagy Noémi, Kónya József: Vizeink foszfát- és arzénmentesítése, 6. Környezetkémiai Szimpóziumon, Bakonybél, **2017**.
5. **Buzetzky Dóra**, Tóth Csilla Noémi, M. Nagy Noémi, Kónya József: Sorption of phosphate and arsenite ions on modified bentonites, 6th International Conference on Carpathian Euroregion ECOLOGY CERECO **2017**, Beregszász, Ukrajna,
6. Nagy, N., **Buzetzky, D.**, Nemes, Z., Kónya, J.: Jodidionok szorpciója ezüst bentoniton, Őszi Radiokémiai Napok 2017, Balatonszárszó, **2017**. ISBN: 9789639970809
7. **Buzetzky, D.**, Scheibli, Z., Nagy, N., Kónya, J.: Pertechnetátion szorpciójának vizsgálata mangán(II)-ionnal módosított bentoniton. Őszi Radiokémiai Napok **2018**, Balatonszárszó. ISBN: 9789639970939
8. **Buzetzky, D.**, Nemes, Z., Nagy, N., Kónya, J.: Application of silver- bentonite in nuclear waste treatment, 9th Mid-European Clay Conference (MECC **2018**) Zagreb ISBN: 9789536907717

9. **Buzetzky, D.**, Scheibli, Z., Nagy, N., Kónya, J.: Sorption of pertechnetate anion by cation modified bentonite. International Conference on Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Budapest, **2019**. ISBN: 9789634543695

10. **Buzetzky, D.**, Nagy, N., Kónya, J.: The role of silver-bentonite in sorbing long-lived anionic radioactive species Euroclay International conference on clay science and technology, Sorbonne Université, Paris, **2019**.

#### **Egyéb közlemény:**

1. Nagy, N., **Buzetzky, D.**, Kovács, E., Balláné Kovács, A., Kátai, J., Vágó, I., Kónya, J.: Study of phosphate species of chernozem and sand soils by heterogeneous isotope exchange with  $^{32}\text{P}$  radioactive tracer. Appl. Radiat. Isot. 152 64-71, **2019**.  
IF: 1,343



Nyilvántartási szám: DEENK/390/2019.PL  
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Buzetzký Dóra Beáta  
Neptun kód: ZQPK4D  
Doktori Iskola: Juhász-Nagy Pál Doktori Iskola  
MTMT azonosító: 10055091

### A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

#### Idegen nyelvű tudományos közlemények hazai folyóiratban (2)

- Buzetzký, D. B.,** Tóth, C. N., Nagy, N. M., Kónya, J.: Application of Modified Bentonites for Arsenite (III) Removal from Drinking Water.  
*Period. Polytech. Chem. Eng.* 63 (1), 113-121, 2019. ISSN: 0324-5853.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.3311/PPch.12197>  
IF: 1.382 (2018)
- Buzetzký, D. B.,** Nagy, N. M., Kónya, J.: Use of La-, Ce-, Y-, Fe- bentonites for Removing Phosphate Ions from Aqueous Media.  
*Period. Polytech., Chem. Eng.* 61 (1), 27-32, 2017. ISSN: 0324-5853.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.3311/PPch.9871>  
IF: 0.877

#### Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (1)

- Buzetzký, D. B.,** Kovács, E. M., Nagy, N. M., Kónya, J.: Sorption of pertechnetate anion by cation modified bentonites.  
*J. Radioanal. Nucl. Chem.* 322 (3), 1771-1776, 2019. ISSN: 0236-5731.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-019-06852-8>  
IF: 1.186 (2018)

#### Magyar nyelvű konferencia közlemények (2)

- Buzetzký, D. B.,** Scheiblí, Z., Nagy, N. M., Kónya, J.: Pertechnetátion szorpciójának vizsgálata mangán(II)-ionnal módosított bentoniton.  
In: Őszi Radiokémiai Napok 2018. Szerk.: Homlok Renáta, Kovácsné Tóth Zita, Kaszterszky Zsolt, Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest, 27-31, 2018. ISBN: 9789639970939
- Buzetzký, D. B.,** Kovács, E. M., Nagy, N. M., Kónya, J.: Eutrofizációs folyamatok csökkentésére irányuló vizsgálatok módosított bentonitokkal.  
*Talajvédelem. Kisz.*, 205-214, 2017. ISSN: 1216-9560.





Idegen nyelvű konferencia közlemények (1)

6. **Buzetky, D. B.**, Tóth, C. N., Nagy, N. M., Kónya, J.: Sorption of phosphate and arsenite ions on modified bentonites.  
In: Proceedings : the 6th International Conference on Carpathian Euroregion : ECOLOGY : CERECO 2017. Ed.: Sándor Bárány, István Buczkó, Erzsébet Kohut, Zoltán Csoma, Éva Komonyi, Marján Szabó, Mihály Filep, II. Rákóczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola, Beregszász, 87-95, 2017. ISBN: 9786177404285

Magyar nyelvű absztrakt kiadványok (1)

7. Nagy, N. M., **Buzetky, D. B.**, Nemes, Z., Kónya, J.: Jodidionok szorpciója ezüst bentoniton.  
In: Ószi Radikémiai Napok 2017 : a konferencia programja és előadaskivonatai. Szerk.: Szentmiklósi László, Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest, 71, 2017. ISBN: 9789639970809

Idegen nyelvű absztrakt kiadványok (4)

8. **Buzetky, D. B.**, Scheibli, Z., Nagy, N. M., Kónya, J.: Sorption of pertechnetate anion by cation modified bentonite.  
In: RANC : 2nd International Conference on Radioanalytical and Nuclear Chemistry : Book of abstracts, Akadémiai Kiadó, Budapest, 240, 2019. ISBN: 9789634543695
9. **Buzetky, D. B.**, Nagy, N. M., Kónya, J.: The role of silver-bentonite in sorbing long-lived anionic radioactive species.  
In: 2019 Euroclay International conference on clay science and technology : Book of abstracts, Sorbonne Université, Paris, 151, 2019.
10. **Buzetky, D. B.**, Nemes, Z., Nagy, N. M., Kónya, J.: Application of silver- bentonite in nuclear waste treatment.  
In: 9th Mid-European Clay Conference MECC 2018 : Conference Book. Ed.: by Darko Tibiljaš, Marija Horvat, Nenad Tomašić, Marta Mileušnić, Anita Grizelj, Croatian Geological Society, Zagreb, 27, 2018. ISBN: 9789536907717
11. **Buzetky, D. B.**, Nagy, N. M., Kónya, J.: Trivalent cations modified bentonites against eutrophication.  
In: 8th Mid-European Clay Conference (MECC 2016) : Book of Abstracts. Ed.: Jana Valúchová, Equilibra, Košice, Slovakia, 59, 2016. ISBN: 9788097228804





**További közlemények**

Magyar nyelvű tudományos közlemények hazai folyóiratban (3)

12. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S., Bodnár, I.: A tisztított szennyvízbevezetés hatásának vizsgálata a Kösely főcsatorna vízminőségére.  
*Debreceni Műszaki Közl.* 13 (2), 59-63, 2014. ISSN: 1587-9801.
13. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S.: Nitrogénformák a rétegvizeinkben = Nitrogen forms in deep groundwaters.  
*Debreceni Műszaki Közl.* 12 (2), 1-5, 2013. ISSN: 1587-9801.
14. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S.: Kösésér környéki felszín alatti vizek vízkémiai vizsgálata = water chemical examinations of groundwater at the area of Kösésér.  
*Debreceni Műszaki Közl.* 11 (1), 39-47, 2012. ISSN: 1587-9801.

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (1)

15. Nagy, N. M., **Buzetky, D. B.**, Kovács, E. M., Balláné Kovács, A., Kátai, J., Vágó, I., Kónya, J.:  
Study of phosphate species of chernozem and sand soils by heterogeneous isotope exchange with <sup>32</sup>P radioactive tracer.  
*Appl. Radiat. Isot.* 152, 64-71, 2019. ISSN: 0969-8043.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.06.038>  
IF: 1.343 (2018)

Magyar nyelvű konferencia közlemények (8)

16. Vörös, Z. J., **Buzetky, D. B.**, Nagy, N. M., Kónya, J.: Talajban megkötődött foszfátnak a kicserélődési reakciójának kinetikája különböző hőmérsékleteken.  
In: Őszi Radiokémiai Napok 2019 : a konferencia programja és előadás kivonatai. Szerk.: Kasztovszky Zsolt, Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest, 48-53, 2019. ISBN: 9789639970984
17. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S.: Helyszíni vízkémiai mérések a Kösely főcsatorna mentén = chemical field investigations at the Kösely main canal.  
In: Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2014 : konferencia előadásai. Szerk.: Pokorádi László, Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, Debrecen, 428-435, 2014. ISBN: 9789635087525
18. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S.: Artézi kutak vízminőségi vizsgálata Nagyszalontán.  
In: Fiatal Műszaki Tudományos Ülészaka XVIII.. Szerk.: Bitay Enikő, Erdélyi Múzeum-Egyesület, Kolozsvár, 91-94, 2013, (Műszaki Tudományos Füzetek, ISSN 2067-6808)





19. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S.: Felszín alatti vizek ionösszetételének értékelése Maucha-féle csillagdiagrammal.  
In: Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2013 : konferencia előadásai. Szerk.: Pokorádi László, Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, Debrecen, 455-460, 2013. ISBN: 9789637064302
20. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S.: A Körös-vidék felszín alatti vizeinek fémtartalma.  
In: Proceedings of 18th Building Services, Mechanical and Building Industry days, International Conference. Ed.: Ferenc Kalmár, Ákos Lakatos, Zsolt Tiba, Judit T Kis, Norbert Boros, Attila Talamon, Debreceni Egyetem, Debrecen, 1-8, 2012. ISBN: 9789634735915
21. **Buzetky, D. B.**, Izbékiné Szabolcsik, A., Kovács, E., Mazsu, N., Fórián, S., Bodnár, I.: A Tisza vízgyűjtő-területén végzett terepi vízkémiai vizsgálatok.  
In: Proceedings of 18th Building Services, Mechanical and Building Industry days, International Conference. Ed.: Ferenc Kalmár, Ákos Lakatos, Zsolt Tiba, Judit T Kis, Norbert Boros, Attila Talamon, Debreceni Egyetem, Debrecen, 1-8, 2012. ISBN: 9789634735915
22. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S.: Bihar-Bihar Régió felszín alatti vizeinek felmérése = Survey of groundwater at the Bihar-Bihar Region.  
In: Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2012 : konferencia előadásai. Szerk.: Pokorádi László, Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, Debrecen, 537-544, 2012. ISBN: 9789637064289
23. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S., Bodnár, I.: Nagyszalonta és térsége artézi kútjainak felmérése.  
In: Proceedings of 17th Building Services, Mechanical and Building Industry days, International Conference. Szerk.: Kalmár Ferenc, Balla Tibor, Debreceni Egyetem Műszaki Kar, Debrecen, 1-6, 2011. ISBN: 9789634734642

Magyar nyelvű absztrakt kiadványok (2)

24. Nagy, N. M., **Buzetky, D. B.**, Kovács, E. M., Kónya, J.: Gyors és lassú konszekutív folyamatok vizsgálata heterogén izotópcserével egyetlen rövid életű radionuklid segítségével.  
In: Őszi Radiokémiai Napok 2018. Szerk.: Homlok Renáta, Kovácsné Tóth Zita, Kasztovszky Zsolt, Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest, 90, 2018. ISBN: 9789639970939
25. Nagy, N. M., **Buzetky, D. B.**, Földvári, A. C., Kormány, Z., Kovács, E. M., Nemes, Z., Kónya, J.: Talajok foszfortápanyag-forgalmának vizsgálata heterogén izotópcserével.  
In: Őszi Radiokémiai Napok 2017 : a konferencia programja és előadáskivonatai. Szerk.: Szentmiklósi László, Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest, 70, 2017. ISBN: 9789639970809

Idegen nyelvű absztrakt kiadványok (3)

26. Nagy, N. M., Kovács, E. M., **Buzetky, D. B.**, Kónya, J.: Phosphate sorption of soils with different clay content.  
In: 2019 Euroclay International conference on clay science and technology : Book of abstracts, Sorbonne Université, Paris, 461, 2019.





27. Kónya, J., **Buzetky, D. B.**, Kovács, E. M., Nagy, N. M.: Study of phosphate sorption of soils by radioactive tracer method.  
In: RANC : 2nd International Conference on Radioanalytical and Nuclear Chemistry : Book of abstracts, Akadémiai Kiadó, Budapest, 369, 2019. ISBN: 9789634543695
28. Nagy, N. M., **Buzetky, D. B.**, Földvári, A. C., Kormány, Z., Kovács, E. M., Nemes, Z., Balláné Kovács, A., Kátai, J., Vágó, I., Kónya, J.: Study of phosphate species in soils by radioisotopic labeling.  
*Czech Chemical Society Symposium Series. 16 (2)*, 155-156, 2018. ISSN: 2336-7202.

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 4,788**

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapjúl szolgáló közleményekre): 3,445**

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudományometriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2019.12.20.





