



**TURUN
YLIOPISTO**

Matemaattis-luonnontieteellinen
tiedekunta

Zeoliitit kestävässä ympäristösovelluksissa

Nanna Elomaa

Kemia
LuK-tutkielma
Laajuus: 6 op

20.4.2026
Turku

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

LuK-tutkielma

Pääaine: Kemia

Tekijä: Nanna Elomaa

Otsikko: Zeoliitit kestävässä ympäristösovelluksissa

Ohjaaja: Mika Lastusaari

Sivumäärä: 26 sivua

Päivämäärä: 20.4.2026

Zeoliitit ovat kiteisiä ja erittäin huokoisia alumiinisilikaattisia verkkorakenteita. Ne koostuvat tasakokoisista huokosista ja kanavista, jotka sisältävät runkorakenteen negatiivisen varauksen neutraloivia kationeja sekä vapaasti liikkuvia vesimolekyylejä. Rakenteensa vuoksi zeoliiteilla on monia hyviä kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia.

Zeoliitit ovat huokoisia, ja niillä on vaihteleva kemiallinen koostumus ja rakenne sekä suuri ominaispinta-ala. Lujan rakenteensa ja termisen stabiilisuutensa ansiosta ne ovat myös erittäin kestäviä. Lisäksi ne voivat luovuttaa ja sitoa vesimolekyylejä ilman, että niiden rakenne muuttuu. Näiden ominaisuuksien ansiosta zeoliitteja käytetään muun muassa adsorptiossa, molekyyliseuloina, kationinvaihdossa sekä katalyyssissä. Samoja ominaisuuksia voidaan hyödyntää laajasti myös erilaisissa kestävässä ympäristösovelluksissa.

Zeoliitteja voidaan käyttää vedenpuhdistuksessa ja jätevesien käsittelyssä puhdistamaan vedestä raskasmetalleja, radioaktiivisia nuklideja, väriaineita, myrkyllisiä anioneja, taudinaiheuttajia sekä orgaanisia yhdisteitä. Niitä voidaan hyödyntää myös ilmanpuhdistuksessa ja kaasujen erotuksessa esimerkiksi hiilidioksidin erottamiseen metaanista. Lisäksi zeoliitit soveltuvat maanparannukseen, jossa ne muun muassa vähentävät ravinteiden huuhtoutumista ja parantavat vedenpidätyskykyä. Yksi merkittävä sovelluskohde on myös lämpöenergian varastointi.

Avainsanat: Adsorptio, kationinvaihto, molekyyliseula, ympäristösovellus, zeoliitti

Tutkielmassa on käytetty tekoälyä artikkeleiden etsimisessä sekä kielenhuollon tarkastuksessa.

Sisällys

1. Johdanto	1
2. Zeoliitit	1
2.1. Rakenne	1
2.2. Ominaisuudet	4
2.3. Esiintyminen	6
2.4. Synteesi	7
2.5. Sovellukset	9
3. Zeoliitit ympäristösovelluksissa	10
3.1. Vedenpuhdistus	10
3.2. Ilmanpuhdistus ja kaasujen erotus	14
3.3. Lämpöenergian varastointi	17
3.4. Maanparannus	20
4. Johtopäätökset ja yhteenveto	22

Lyhenneluettelo:

IZA-SC = The Structure Commission of the International Zeolite Association

JPZ = Japanese zeolite = Japanilainen luonnonzeoliitti

PBU = Primary Building Unit = Ensisijainen rakenneyksikkö

PFAS = Per- and polyfluoroalkyl substances = Per- ja polyfluoratut alkyyliyhdisteet

PTE = Potentially toxic elements = Mahdollisesti myrkylliset alkuaineet

SBU = Secondary Building Unit = Toissijainen rakenneyksikkö

SDA = Structure-Directing Agent = Rakennetta ohjaava aine

SMZ = Surfactant Modified Zeolite = Pinta-aktiivisilla aineilla muokattu zeoliitti

TCES = Thermochemical Energy Storage = Lämpökemiallinen energiavarasto

TEOS = Tetraethyl orthosilicate = Tetraetyyliortosilikaatti

TMOS = Tetramethyl orthosilicate = Tetrametyyliortosilikaatti

VOC = Volatile Organic Compound = Haihtuva orgaaninen yhdiste

1. Johdanto

Ilmasto lämpenee, ja ympäristö saastuu. Lukuisat ympäristöongelmat aiheuttavat merkittäviä haittoja, minkä vuoksi niiden ratkaisemiseksi tarvittaisiin kiireellisesti erilaisia keinoja. Yhtenä mahdollisena vaihtoehtona ympäristöongelmien ratkaisemiseksi onkin tutkittu zeoliitteja eli kiteisiä alumiinisilikaattisia verkkorakenteita, jotka tunnetaan niiden ainutlaatuisesta huokoisesta rakenteesta [1], [2]. Zeoliittien kyky toimia adsorbentteina, molekyyliseuloina ja kationinvaihtimina on tehnyt niistä keskeisiä materiaaleja nykyaikaisiin ympäristösovelluksiin [1], [2].

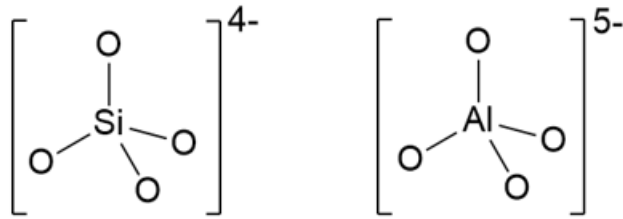
Tämän tutkielman tavoitteena on muodostaa kokonaisvaltainen kuva zeoliiteista materiaalina sekä tuoda esille niiden käyttöä erilaisissa kestävässä ympäristösovelluksissa. Tarkoituksena on esitellä erityisesti zeoliittien monipuolista rakennetta, lukuisia hyviä ominaisuuksia sekä esiintymistä. Lisäksi tutkielmassa tarkastellaan keskeisimpiä ympäristösovelluskohteita zeoliittien rakenteen, potentiaalın sekä haasteiden kannalta.

2. Zeoliitit

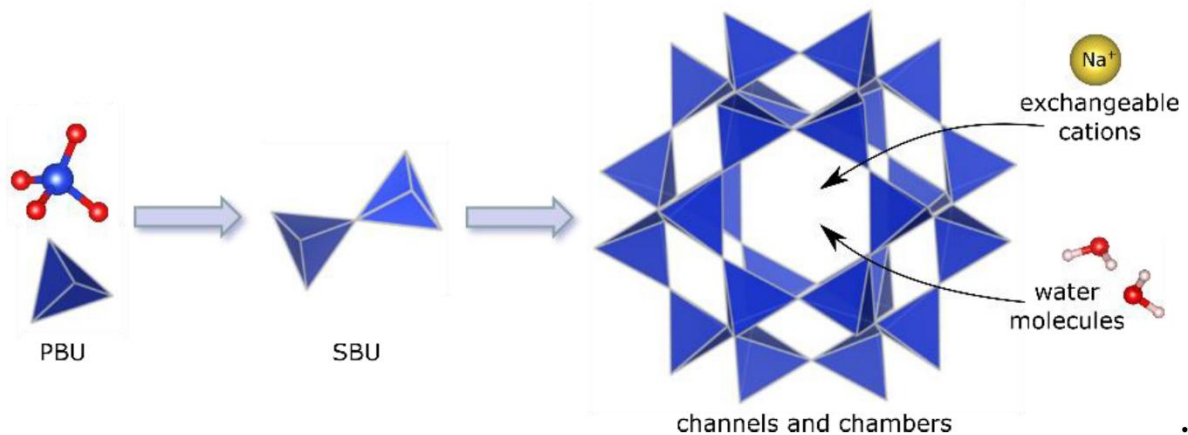
Zeoliitit ovat kiteisiä ja erittäin huokoisia alumiinisilikaattisia verkkorakenteita, joille on ominaista hydratoitunut runkorakenne [1], [2]. Ruotsalainen mineralogi A. F. Cronstedt löysi zeoliitit vuonna 1756 kuumentaessaan aiemmin tunnistamatonta silikaattimineraalia [3]. Kuumentaessa mineraali paisui voimakkaasti ja siitä poistui vettä, minkä takia sille annettiin nimi kreikan kielen sanoista ”zeo” (kiehua) ja ”lithos” (kivi) [3], [4].

2.1. Rakenne

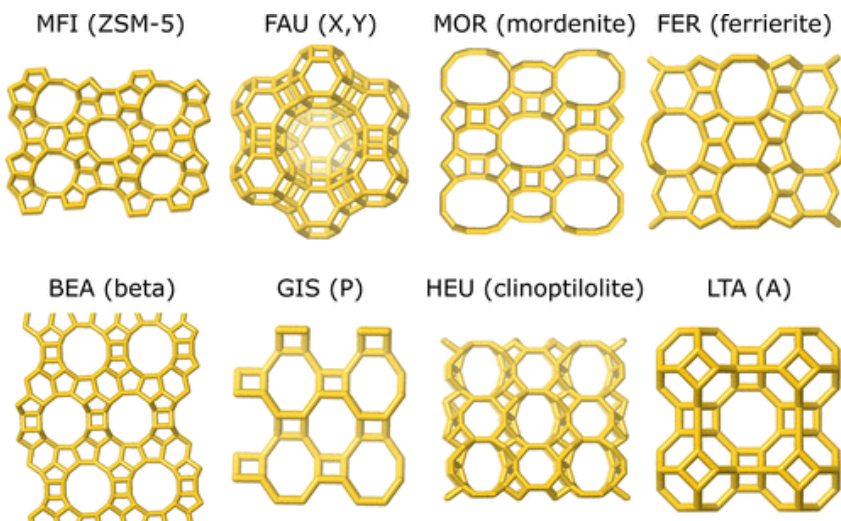
Zeoliittien perusrakenne koostuu pii- ja alumiinitetraedreistä ($[\text{SiO}_4]^{4-}$ - ja $[\text{AlO}_4]^{5-}$ -tetraedrit) (kuva 1) [1], [2]. Synteettisesti valmistetuilla zeoliiteilla alumiinin tilalla voi olla myös muita kationeja, kuten esimerkiksi gallium (Ga), germanium (Ge), beryllium (Be) tai fosfori (P) [4]. Pii- ja alumiinitetraedrit ovat zeoliittien ensisijaisia rakenneyksiköitä (PBU). Ne jakavat happiatominsa ja ryhmittyvät säännöllisiksi geometrisiksi muodoiksi, joita puolestaan kutsutaan toissijaisiksi rakenneyksiköiksi (SBU). Näitä toissijaisia rakenneyksiköitä ovat erilaiset ketjut, renkaat sekä häkit, joita yhdistämällä varsinaiset verkkorakenteet muodostuvat (kuva 2) [4]. Teoreettisesti tarkasteltuna mahdollisia verkkorakenteita on ääretön määrä, mutta ne kaikki muodostuvat näistä samoista rakenneyksiköistä (ketjut, renkaat ja häkit) (kuva 3) [4]. Zeoliittikide on kooltaan yleensä yhdestä useaan mikrometriin [1].



Kuva 1. Rakennekuva pii- ja alumiinitetraedreistä, jotka ovat zeoliittien ensisijaisia rakenneyksiköitä (PBU).



Kuva 2. Zeoliittirakenteen muodostuminen. Kuva on kopioitu avoimen julkaisun artikkelista, jonka on julkaissut Multidisciplinary Digital Publishing Institute, ja jota voidaan jatkolevittää ja muokata Creative Commons Attribution License 4.0 -lisenssillä (CC BY) [5].



Kuva 3. Erilaisten zeoliittien huokoisia verkkorakenteita. Kuva on kopioitu avoimen julkaisun artikkelista, jonka on julkaissut American Chemical Society, ja jota voidaan jatkolevittää ja muokata Creative Commons Attribution License 4.0 -lisenssillä (CC BY) [6].

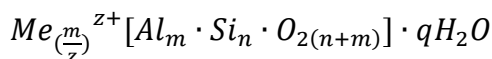
Zeoliittirakenteet noudattavat Löwensteinin sääntöä, jonka mukaan on epätodennäköistä, että kaksi alumiinioksiditetraedriä liittyy toisiinsa hapen välityksellä (Al–O–Al) [7]. Tämän vuoksi zeoliittirunko koostuu yleensä vuorottelevista pii- ja alumiinitetraedreistä (Si–O–Al) tai peräkkäisistä piitetraedreistä (Si–O–Si).

[SiO₄]⁴⁻- ja [AlO₄]⁵⁻-tetraedrit muodostavat siis laajan kolmiulotteisen verkon, jossa vierekkäiset tetraedrit liittyvät toisiinsa jakamalla happiatomin [1], [2]. Koska jokainen happiatomi on jaettu kahden tetraedrin kesken, hapen vaikutus yksittäisen tetraedrin varaukseen puolittuu. Tällöin [SiO₄]⁴⁻-yksikön kokonaisvaraus on 0 ja [AlO₄]⁵⁻-yksikön -1. Jokaisen [AlO₄]⁵⁻-yksikön negatiivisen varauksen tulisi neutraloitua, minkä takia rakenteen huokosissa sijaitsee positiivisia ioneja, usein pieniä ja paljon liikkuvia kationeja [1], [2]. Kationit voivat olla joko alkalimetalleja, kuten natriumia (Na) tai kaliumia (K), tai maa-alkalimetalleja, kuten kalsiumia (Ca), magnesiumia (Mg), bariumia (Ba) tai strontiumia (Sr) [2].

Jokainen happiatomi on sitoutunut yhteen alumiiniatomiin ja yhteen piiatomiin, kun niitä on rakenteessa yhtä monta eli Si/Al-suhde on yksi [8]. Tällöin myös huokosissa olevien kationien tiheys on suurin [8]. Si/Al-suhde on aina yksi tai tätä suurempi (1–∞) [9].

Zeoliitit ovat rakenteeltaan hyvin huokoisia. Tämä johtuu niiden sisältämistä tasakokoisista huokosista ja kanavista, joiden halkaisija on kiteen yksikkörakenteen perusteella 3–10 Å [2]. Kanavat ovat 1-, 2- tai 3-ulotteisia ja häkkirakenteiset huokokset 0-ulotteisia [10]. Nämä huokokset ja kanavat sisältävät runkorakenteen negatiivisen varauksen neutraloivien kationien lisäksi niissä vapaasti liikkuvia vesimolekyylejä sekä orgaanisia yhdisteitä [2], [8].

Zeoliittien kemiallinen kaava voidaankin esittää muodossa [9]:



, jossa Me kuvaa runkorakenteen huokosissa olevia kationeja ja z näiden kationien varausta. Varsinaisen runkorakenteen muodostavat ionit sijaitsevat hakasulkeiden sisällä. m kertoo alumiini-ionien, n pii-ionien ja q huokosissa olevien vesimolekyylien määrän [9].

Hyväksytyt runkorakennetyypit nimetään kolmella isolla kirjaimella, ja niiden nimeämisestä vastaa International Zeolite Associationin The Structure Commission (IZA-SC) [2]. Tällaisia nimiä ovat esimerkiksi LTA eli Linde Type A sekä MOR eli mordeniitti [11]. Tähän mennessä runkorakennetyyppejä on nimetty 264 kappaletta [11]. Runkorakennetyyppien lajittelussa ei oteta huomioon rakenteiden atomikoostumusta, alkeiskoppien mittoja tai symmetriaa, vaan lajittelu perustuu pelkästään zeoliittien perusrakenteen muodostavien tetraedrinen atomien kytkeytymistapaan [8].

Zeoliitteja voidaan luokitella monella eri tavalla. Yksi luokittelutapa perustuu zeoliittien sisältämiin renkasiin, missä renkaiden koko määrää rakenteen sisältämien huokosten aukkojen koon

[6]. Renkaita merkitään n-renkaiksi, jossa n viittaa renkaan muodostavien tetraedristen atomien, yleensä piin ja alumiinin, lukumäärään [8]. n kuvaa usein myös renkaassa olevien happiatomien määrää [8]. Zeoliittien luokittelu on seuraavanlainen: 8-renkaiset ovat pieniä, 10-renkaiset keskikokoisia ja 12-renkaiset suuria huokosaukkoja sisältäviä zeoliitteja [8]. Huokosaukkojen halkaisijat ovat 8-renkasisissa noin 4,1 Å, 10-renkasisissa 5,5 Å ja 12-renkasisissa 7,4 Å [8]. Toinen tapa luokitella zeoliitteja perustuu niiden Si/Al-suhteeseen [8]. Jos Si/Al-suhde on pieni ($\text{Si/Al} \leq 5$), kyseessä on vähän piitä sisältävä zeoliitti [8]. Jos Si/Al-suhde on puolestaan suuri ($\text{Si/Al} > 5$), zeoliitti kuuluu paljon piitä sisältäviin zeoliitteihin [8]. Muita luokittelutapoja ovat esimerkiksi jaottelu runkorakenteen tiheyden tai kanavajärjestelmän perusteella [8].

2.2. Ominaisuudet

Zeoliitit ovat yleensä värittömiä tai valkoisia mineraaleja [12]. Niiden kovuus vaihtelee Mohsin kovuusasteikolla kolmen ja kuuden välillä [12].

Zeoliiteilla on monia hyviä kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Näihin kuuluvat esimerkiksi rakenteen lujuus, huokoisuus, sähkönjohtavuus ja terminen stabiilisuus sekä kiteen pinnan happamuus ja suuri ominaispinta-ala [1], [2]. Muita piirteitä ovat kaasujen ja höyryjen adsorptiokyky, kationinvaihto-ominaisuus sekä dehydraatio [1], [2]. Näiden hyvien ominaisuuksien vuoksi zeoliitteja käytetäänkin muun muassa molekyylliseuloina, katalyytteinä, adsorptiossa sekä kationinvaihdossa [2].

Yksi zeoliittien monista hyvistä ominaisuuksista on niiden suuri ominaispinta-ala [2]. Tämä ei muodostu pelkästään zeoliitin ulkopinnasta, vaan suurin osa tästä kokonaisalasta sijaitsee rakenteen sisällä, huokosten ja kanavien pinnalla [2]. Huokoisen rakenteen tuottaman suuren ominaispinta-alan vuoksi zeoliiteilla onkin erinomainen adsorptiokyky [13]. Ne ovat adsorbentteja, joilla on suuri kapasiteetti sekä selektiivisyys [2]. Niiden adsorptiokykyyn vaikuttavat huokosaukkojen koko, adsorboitavien molekyylien polaarisuus sekä huokosten sisältämän tyhjän tilan tilavuus [8], [14]. Veden kaltaiset pienet ja polaariset molekyylit adsorboituvat erityisen hyvin [14], ja adsorptio jatkuu, kunnes huokosten ja kanavien vapaa tila on täyttynyt, jolloin suurempi tyhjä tila korreloi suuremman adsorptiokapasiteetin kanssa [2]. Lisäksi huokosissa olevilla kationeilla on vaikutusta: eri kationeja sisältävät rakenteet adsorboivat molekyylejä eri verran [2], [12], [14]. Kationien ominaisuudet, kuten koko, varaus ja sijainti, säätelevätkin merkittävästi näitä ominaisuuksia [12]. Myös adsorptionopeus vaihtelee, ja se riippuu lämpötilasta, paineesta, hiukkaskoosta sekä dehydraatio- ja desorptioolosuhteista [2]. Zeoliittien adsorptio ja desorptio ovat täysin reversiibeleitä, eli niillä ei esiinny hystereesiä [2]. Erinomaisen adsorptiokykynsä vuoksi zeoliitteja käytetään molekyylliseuloina [2].

Molekyyliseuloina zeoliitit pystyvät erottamaan, järjestämään sekä tunnistamaan molekyylejä niiden koon perusteella [3], [13]. Tämä tarkoittaa sitä, että molekyylit, jotka ovat suurempia kuin zeoliittirakenteen huokokset, eivät mahdu rakenteeseen, kun taas niitä pienemmät molekyylit pääsevät huokosten läpi tai jäävät niihin loukkuun [2]. Koska zeoliittien huokokset ovat tasakokoisia, ne pystyvät erottamaan molekyylejä hyvinkin tarkasti, jopa alle 1 Å:n tarkkuudella [3]. Tällä hetkellä tärkeimpiä molekyyliseuloja ovat dehydratoidut zeoliitit [2], joita saadaan, kun huokosten sisältämät vesimolekyylit desorboidaan rakenteesta kuumentamalla [1]. Vesimolekyylien poistaminen kuumentamalla ei aiheuta kiteisen rakenteen tuhoutumista [1], mikä onkin tärkeää molekyyliseulana toimimisen kannalta [2]. Jos runkorakenne ei pysy ehjänä dehydraatiossa, zeoliittia ei voi käyttää molekyyliseulana [2]. Vesi on hävinnyt huokosista kokonaan 150–400 °C:ssa, ja sitä voidaan adsorboida reversiibelisti uudelleen huoneen lämpötilassa [4]. Jos vesi kuitenkin poistetaan nopeasti, rakenne hajoaa peruuttamattomasti [9]. Dehydratoitu zeoliitti voi adsorboida veden lisäksi myös muita molekyylejä, erityisesti polaaraisia kaasuja, höyryjä sekä nesteitä [4]. Tätä ominaisuutta käytetään hyväksi muun muassa katalyyseissä [4].

Zeoliiteille on ominaista niiden pinnan happamuus [1], joka johtuu runkorakenteen negatiivisen varauksen tasapainottavista metallikationeista tai hydroksyyliprotoneista [7], [15]. Nämä muodostavat vahvoja Brønsted-happopaikkoja tai heikkoja Lewis-happopaikkoja ja vastaavat näin zeoliittien katalyyttisestä aktiivisuudesta [15]. Muita zeoliittien tärkeitä ominaisuuksia erilaisiin katalyysovelluksiin ovat niiden suuri ominaispinta-ala, muotoselektiivisyys sekä rakenteen stabiilisuus [15]. Katalyyssiin soveltuvat hyvin zeoliitit, joiden piipitoisuus on suuri [8]. Suurempi piipitoisuus tekee runkorakenteesta kestävämmän katalyysein korkeita lämpötiloja vastaan [8]. Zeoliittien katalyyttiominaisuus perustuu muotoselektiivisyyteen, jossa molekyylien erottelu riippuu huokoskoosta: huokoskoko voi rajoittaa reagoivien molekyylien pääsyä huokosiin, tuotemolekyylien poistumista huokosista, tiettyjen siirtymätilojen muodostumista tai useampaa näistä yhtä aikaa [15]. Zeoliitteja käytetään katalyytteinä kolmenlaisissa reaktioissa [15]. Näitä reaktioita ovat hiilivetyjen muunnokset (esimerkiksi alkylointi ja krakkaus), epäorgaaniset reaktiot (esimerkiksi rikkivedyn H₂S hapetus) sekä orgaaniset reaktiot (esimerkiksi aromatisointi ja alkylointi) [15].

Runkorakenteen negatiivisen varauksen ja tätä varausta tasapainottavien kationien vuoksi zeoliiteille on myös ominaista kationinvaihto-ominaisuus [1], [12]. Zeoliitit voivat vaihtaa näitä runkorakenteessa liikkuvia kationeja muihin kationeihin, esimerkiksi alkalimetalleihin, maa-alkalimetalleihin tai siirtymämetalleihin [15]. Kationinvaihtokapasiteetti paranee, kun alumiinipitoisuus kasvaa eli piipitoisuus pienenee [15]. Tämä perustuu alumiinitetraedrien aiheuttamaan negatiiviseen varaukseen: mitä enemmän alumiinitetraedreja on, sitä enemmän tarvitaan kationeja neutraloimaan alumiinitetraedrien aiheuttama negatiivinen varaus ja sitä parempi

kationinvaihtokapasiteetti on. Kationinvaihto voidaan toteuttaa erilaisia menetelmiä käyttäen [15]. Perinteinen tapa on absorboida suolaliuoksen sisältämiä kationeja ja samalla vapauttaa liuokseen runkorakenteen sitomat kationit [15]. Toinen tapa perustuu kiinteän olomuodon reaktioihin zeoliitin ja vaihdettavien kationien välillä [15]. Zeoliittien kationinvaihtoon vaikuttaa moni tekijä, kuten kationin tyyppi, varaus, koko ja pitoisuus liuoksessa tai seoksessa [2]. Lisäksi liuoksen liuottimella ja anionilajilla on merkitystä, samoin kuin lämpötilalla ja zeoliitin rakenteellisilla ominaisuuksilla [2]. Lämpötila pidetään tyypillisesti alhaisena, yleensä alle 100 °C:ssa [4]. Kationeilla on vaikutusta useaan eri zeoliitin ominaisuuteen [2]. Tämän vuoksi kationinvaihdolla voidaan vaikuttaa muun muassa zeoliitin katalyyttiseen aktiivisuuteen, stabiilisuuteen, adsorptio-ominaisuuksiin sekä selektiivisyyteen [2].

Rakenteen koostumus eli Si/Al-suhde vaikuttaa myös moneen ominaisuuteen [8]. Esimerkiksi suurempi Si/Al-suhde eli korkeampi piipitoisuus parantaa termistä stabiilisuutta [8]. Lisäksi korkeampi piipitoisuus aiheuttaa materiaalin hydrofobisuuden ($\text{Si/Al} > 5$) [3], [15]. Vähemmän piitä sisältävät zeoliitit ovat hydrofiilisiä ($\text{Si/Al} \leq 5$) [15]. Si/Al-suhdetta muokkaamalla voidaan siis vaikuttaa zeoliitin ominaisuuksiin ja tehdä siitä tavoiteltuun käyttötarkoitukseen sopivampi. Esimerkiksi piipitoisuutta pienentämällä voidaan parantaa zeoliitin kationinvaihtokapasiteettia ja hydrofiilisyyttä, mutta tällöin katalyyttiset ominaisuudet sekä terminen stabiilisuus heikkenevät.

2.3. Esiintyminen

Zeoliitit ovat hyvin yleisiä luonnossa esiintyviä mineraaleja [4]. Luonnossa niitä syntyy hydrotermisesti eruptiivisten kivilajien halkeamissa sekä geodeissa [4]. Niitä voi muodostua myös sedimenttiperäisinä mikrokiteisinä massoina [4]. Zeoliitteja on mahdollista löytää luonnosta suurina yksittäisinä kiteitä, mutta zeoliitit, joiden huokoisuus on suuri, ovat luonnossa puolestaan harvinaisia [15]. Teollisuudessa yleisimmin käytettyjä luonnon zeoliitteja ovat mordeniitti (MOR) sekä klinoptiloliitti (HEU) [15].

Zeoliitteja esiintyy luonnossa mineraaleina, mutta niitä voidaan valmistaa myös synteettisesti tai muokkaamalla jo olemassa olevia rakenteita [2], [15], [16]. Tutkimuksissa sekä teollisuussovelluksissa käytetään yleensä synteettisesti valmistettuja zeoliitteja niiden tasaisemman koostumuksen, puhtauden sekä ominaisuuksien muokkausmahdollisuuksien vuoksi [2], [16]. On esimerkiksi mahdollista käyttää luonnon zeoliitteja katalyytteinä, mutta epäpuhtauksien ja pienen ominaispinta-alan vuoksi niiden katalyyttinen aktiivisuus jää usein synteettisiä vastineita heikommaksi [15]. Luonnon zeoliittien houkuttelevuutta lisää kuitenkin niiden edullisuus [17].

Yleisimmät kaupalliset zeoliitit ovat tyypit A sekä X [18]. Luonnon zeoliitteja tunnetaan tällä hetkellä noin 50 erilaista, synteettisiä huomattavasti enemmän [19].

Sekä luonnon zeoliittien että synteettisesti valmistettujen zeoliittien runkorakennetta ja ominaisuuksia voidaan muokata [15]. Muokkauksia voidaan tehdä useilla tavoilla, kuten esimerkiksi ioninvaihdolla, alumiininpoistolla, happokäsittelyllä sekä heteroatomien (esimerkiksi boori, germanium tai gallium) palautuksella runkorakenteeseen [15], [20]. Esimerkiksi katalyysissä rakenteen tulee olla kestävä, mikä saadaan aikaan runkorakenteen suurella Si/Al-suhteella [15]. Synteesimenetelmillä on onnistuttu kuitenkin valmistamaan vain muutamaa riittävän piipitoista zeoliittia [15]. Ratkaisuksi tähän synteettisiä zeoliitteja on muokattu alumiininpoistolla, joka on osoittautunut hyväksi menetelmäksi kasvattaa piipitoisuutta [15]. Alumiininpoisto voidaan tehdä kolmea eri menetelmää käyttäen, jotka ovat hydrotermisen käsittely (kuten höyrytys), kemiallinen käsittely tai näiden kahden menetelmän yhdistelmä [15]. Jos alumiininpoisto on kuitenkin suurta, voi zeoliitin kiteisyys kärsiä [15].

2.4. Synteesi

Zeoliittien synteesi tapahtuu tyypillisesti hydrotermisen kiteytysprosessin avulla [10]. Tässä menetelmässä reagensseista muodostuu kiinteästä ja nestemäisestä faasista koostuva geeli, joka kiteytetään hallituissa olosuhteissa suljetussa astiassa [8], [10]. Astiana käytetään yleensä autoklaavia [8].

Synteesin lähtöaineina toimivat runkorakenteen muodostavat alkuaineet (kuten pii ja alumiini), mineralisoivat aineet (kuten hydroksidi OH^- tai fluoridi F^-) sekä varausta tasapainottavat kationit tai orgaaniset yhdisteet [10]. Synteesissä tarvitaan lisäksi liuotinta, joka on yleensä vesi [10]. Synteettisesti valmistetuissa zeoliiteissa on yleensä vain yhtä tai kahta erilaista kationia [2].

Piin lähteinä käytetään yleensä natriumsilikaattia, pyrogeenistä piidioksidia, kolloidista silikasoolia, tetrametyyliortosilikaattia (TMOS) tai tetraetyyliortosilikaattia (TEOS) [8]. Alumiinin lähteinä puolestaan käytetään yleensä natriumaluminaattia, alumiinihydroksidia, alumiinisulfaattia, alumiininitraattia, alumiinimetallia (joko jauhetta tai foliota) tai pseudoböhmiittiä ($\text{AlO}(\text{OH})$) [8]. Orgaaniset yhdisteet voivat olla joko neutraaleja molekyylejä tai kationeja [10].

Hydrotermisen kiteytys tapahtuu tyypillisesti emäksisessä ympäristössä, alle $200\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa ja matalassa autogeenisessä paineessa (alle 20 bar) [10]. Mineralisoivina aineina toimivat hydroksidi- tai fluoridi-ionit liuottavat geelin reaktiiviset ainesosat ja muodostavat silikaatteja ja fluorosilikaatteja, jotka siirtyvät kasvaviin alumiinisilikaattikiteisiin [10].

Mineralisoivat aineet eivät yleensä kulu reaktiossa [21]. Synteesin kesto vaihtelee muutamasta tunnista useisiin päiviin riippuen valmistettavasta zeoliitista [10].

Hydrotermistä kiteytysprosessia voidaan avustaa käyttämällä mikroaaltosäteilyä [8]. Tällä tavoin synteesistä saadaan puhtaampi, nopeampi sekä energiatehokkaampi, minkä lisäksi muodostuvan zeoliitin morfologiaa voidaan hallita tarkemmin. Sen on havaittu olevan myös hyvä tapa valmistaa substituoituja zeoliitteja [8].

Zeoliittikiteiden muodostumiseen ja ominaisuuksiin vaikuttaa useita tekijöitä [8]. Piin lähteellä on havaittu olevan vaikutusta muodostuvien zeoliittikiteiden kokoon. Samoin vesipitoisuus vaikuttaa muodostuvien kiteiden suuruuteen: liuottimen runsas määrä ja laimea reaktioseos johtavat suuriin kiteisiin. Myös synteesilämpötila on kriittinen parametri, joka määrittää kiteiden koon ohella niiden morfologiaa. Systemin alkaliteetti puolestaan korreloi kiteytymisnopeuden kanssa: mitä emäksisempi systeemi on, sitä nopeammin kiteytyminen tapahtuu ja sitä pienempi on hiukkaskoko. Myös sekoittamisen on havaittu pienentävän kidekokoa. Muita keskeisiä kiteytymiseen vaikuttavia tekijöitä ovat Si/Al-suhde, käytetyt kationit sekä synteesiaika [8].

Zeoliittien synteesille on kehitetty myös monia muita menetelmiä hydrotermisen kiteytysprosessin pohjalta [8]. Tällaisia menetelmiä ovat solvoterminen synteesi, ionoterminen synteesi, F⁻-synteesi, mikroemulsiopohjainen hydrotermisen synteesi, kuivageelikonversiosynteesi sekä kombinatorinen synteesi [8].

Solvoterminen synteesi eroaa hydrotermisestä synteesistä siten, että liuottimena käytetään veden sijasta orgaanista liuotinta tai orgaanista vesiliuotinta, tyypillisesti alkoholeja [8]. Orgaanisen liuottimen vuoksi seoksen solvointikyky on alhaisempi tässä synteesimenetelmässä, mikä aiheuttaa reaktionopeuden alenemista. Solvoteremisellä synteesillä saadaan valmistettua suurempikiteisiä zeoliitteja, koska orgaanisen liuottimen viskositeetti on korkeampi ja täten massansiirto konvektiolla vähäisempää [8].

Ionoterminen synteesi eroaa hydrotermisestä synteesistä puolestaan siten, että liuottimena käytetään ionisia nesteitä tai eutektisia seoksia veden sijaan [8]. Tämän menetelmän etuna hydrotermiseen menetelmään verrattuna on se, että templaatti- ja liuotinmolekyylit eivät kilpaile vuorovaikutuksista runkorakenteen kanssa. Ionisten nesteiden käyttö on myös turvallisempaa, sillä niiden erittäin alhaisen höyrynpaineen ansiosta reaktiossa ei synny korkeaa autogeenista painetta. Ionotermistä synteesiä voi tehostaa käyttämällä mikroaaltosäteilyä, jolloin saadaan synteesipainetta alennettua, kiteytymistä nopeutettua ja rakenneselektiivisyyttä parannettua [8].

F⁻-synteesissä mineralisoivana aineena käytetään fluoridia (F⁻) hydroksidin (OH⁻) sijaan [8]. Tällä menetelmällä ydintymisnopeus on alhaisemman ylikyllästymisen vuoksi hitaampi, jolloin saadaan muodostettua suurempia yksittäisiä zeoliittikiteitä [8]. Lisäksi käyttämällä fluoridia

mineralisoivana aineena saadaan runkorakenteeseen liitettyä muitakin heteroatomeita, kuten esimerkiksi booria (B) [22].

Mikroemulsiolla tarkoitetaan termodynaamisesti stabiilia veden, öljyn, pinta-aktiivisen aineen sekä apupinta-aktiivisen aineen seosta [23]. Mikroemulsiopohjaisen hydrotermisen synteessin etuna on se, että sillä voidaan vaikuttaa tehokkaasti muodostuvan zeoliitin muotoon sekä kokoon [8].

Kuivageelikonversiosynteessissä kuivatusta alumiinisilikaattigeelistä muodostuu kiteistä zeoliittia höyryn käynnistäessä kiteytymisprosessin [8]. Kaasufaasit (vesi ja haihtuva rakennetta ohjaava aine (SDA)) höyrystetään 150–200 °C:ssa, ja ne käynnistävät kiteytymisen päästessään kosketuksiin kuivageelin kanssa. Tällä synteessimenetelmällä pystytään pienentämään reaktiotilavuutta, vähentämään jätemäärää sekä saavuttamaan korkea saanto tasakokoista kiteistä zeoliittia [8].

2.5. Sovellukset

Zeoliitteja ja niiden ominaisuuksia sekä sovelluskohteita tutkitaan monilla eri tieteenaloilla [2]. Kemian alalla zeoliittitutkimus kattaa niin epäorgaanisen, orgaanisen ja fysikaalisen kemian kuin kolloidi- ja pintakemiankin. Tutkimusta tehdään myös muun muassa biokemian, geologian, mineralogian, oseanografian, kristallografian sekä kemianteekniikan aloilla [2].

Monipuolisten kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien takia zeoliiteilla on monia sovelluskohteita. Niissä käytetään hyväksi muun muassa adsorptiota, katalyyysiä sekä zeoliittien kykyä varastoida ja vaihtaa ioneja [9].

Zeoliittien käyttökohteet ovat erittäin moninaiset. Teollisuudessa niitä hyödynnetään muun muassa jäähdytysaineiden kuivaamisessa, kryopumppauksessa, entsyymien liuottamisessa, muovien ja kumien kovetuksessa, paperin täyteaineena, hajunpoistossa sekä vedyn isotooppien ja hiilivetyjen erottamisessa [2], [15]. Ympäristö- ja energiasektoreilla zeoliitit ovat keskeisiä radioaktiivisten ionien talteenotossa, maakaasun puhdistuksessa, ilmakomponenttien erottamisessa, ilmanäytteiden otossa sekä ilmakehän saasteiden, kuten rikkidioksidin, poistamisessa [2]. Uudempia sovelluskohteita ovat erilaiset kalvot ja sensorit sekä optiikan sovelluskohteet [8]. Zeoliitteja käytetään myös öljynjalostuksessa muun muassa vetykrakkaukseen, katalyyttiseen krakkaukseen, isomerisointiin, oligomerointiin, olefiinien aromatisointiin sekä vahanpoistoon [9].

Yksi zeoliittien merkittävistä sovelluskohteista on niiden käyttö pesuaineiden vedenpehmentiminä [1], [8]. Tämä perustuu zeoliittien kationinvaihtokykyyn: zeoliitit korvaavat pesuveden ”kovat” kalsium- ja magnesiumkationit ”pehmeillä” natriumkationeilla [1], [8]. Ilman tätä

kalsium- ja magnesiumkationit saostuisivat liuksesta ja esimerkiksi jättäisivät pyykki likaisen näköisiksi [8].

3. Zeoliitit ympäristösovelluksissa

Zeoliittien lukuisia hyviä ominaisuuksia ja käyttökohteita voidaan hyödyntää myös erilaisissa kestävässä ympäristösovelluksissa. Tämä tutkielma painottuu tarkastelemaan zeoliittien käyttöä, mahdollisuuksia ja haasteita vedenpuhdistuksessa, ilmanpuhdistuksessa ja kaasujen erotuksessa, lämpöenergian varastoinnissa sekä maanparannuksessa.

3.1. Vedenpuhdistus

Zeoliittien kationinvaihto-, adsorptio- sekä molekyylliseulaominaisuuksia voidaan käyttää hyväksi vedenpuhdistuksessa [8], [24]. Tässä on käsitelty joitakin vedessä esiintyviä aineita sekä niiden puhdistamiseen käytettyjä zeoliitteja.

Zeoliiteilla voidaan puhdistaa vedestä ammoniumia (NH_4^+) [25] sekä raskasmetalleja, kuten rautaa (Fe), mangaania (Mn), kadmiumia (Cd), lyijyä (Pb), nikkeliä (Ni), sinkkiä (Zn) sekä arseenia (As) [20], [26], [27]. 13X-zeoliitti, joka kuuluu FAU runkorakennetyyppeihin, pystyy adsorboimalla poistamaan raskasmetalleja (rauta Fe ja mangaani Mn) jätevedestä [26]. 13X on osoittautunut olevan erittäin tehokas adsorbentti, sillä sen poistotehokkuus voi olla jopa 100 % [26]. Jos raskasmetallipitoisuus on jätevedessä korkea, adsorbentti voi kuitenkin kyllästyä näille metalleille, mikä laskee poistotehokkuutta [26].

Japanilaisella luonnonzeoliitilla (JPZ) sekä sen ja teräskuonan seoksilla voidaan poistaa tehokkaasti jätevedestä kadmiumia (Cd^{2+}) ja lyijyä (Pb^{2+}) [28]. Erityisesti JPZ:n ja teräskuonan seos (1:1) on havaittu toimivaksi materiaaliksi: kationinvaihdon, saostumisen sekä pinnan kompleksoinnin ansiosta binääri- ja monimetalliliuoksien kadmiumista ja lyijystä saatiin poistettua 100 % [28]. Myös erioniitillä sekä klinoptiloliitillä on mahdollista poistaa vedestä lyijyä ja kadmiumia [27]. Yksikomponenttisessä liuoksessa erioniitti adsorboi lyijystä 100 %, kun taas klinoptiloliitti pystyy puolestaan adsorboimaan vain 70 % [27]. Molempien materiaalien kyky poistaa kadmiumia on merkittävästi heikompi: erioniitti poistaa vain hieman yli 50 % ja klinoptiloliitti 20 % kadmiumista [27]. Eri metallien poistotehokkuuden uskotaan riippuvan hydratoituneiden metalli-ionien säteistä sekä metallien elektronegatiivisuudesta [27]. Mitä pienempiä hydratoitujen metalli-ionien säteet ovat, sitä enemmän ioneja adsorboituu [27]. Lisäksi alhaisen elektronegatiivisuuden on havaittu lisäävän raskasmetallien adsorptiota [27]. Luonnon zeoliittien muokkaamista happokäsittelyllä on tutkittu

vaihtoehtona lyijyn, kadmiumin sekä arseenin adsorption parantamiseksi [20]. Sen onkin havaittu parantavan poistotehokkuutta merkittävästi (klinoptiloliitti: Pb^{2+} : 64 % \rightarrow 94 %, Cd^{2+} : 55,5 % \rightarrow 86 %, As^{3+} : 51 % \rightarrow 84 % ja mordeniitti: Pb^{2+} : 72 % \rightarrow 95 %, Cd^{2+} : 57 % \rightarrow 90 %, As^{3+} : 52,5 % \rightarrow 87 %) [20]. Happokäsittelyn seurauksena tutkittujen zeoliittien pinta-alat kasvavat ja uusia kationinvaihtokohtia muodostuu alumiininpoiston seurauksena [20].

Zeoliitteja voidaan käyttää hyväksi myös puhdistettaessa vedestä väriaineita, kuten metyleenisinistä, kristalliviolettiä sekä Acid Blue 25 -väriainetta [27], [29]. Zeoliitit pystyvät poistamaan väriaineista jopa 94 % [30]. Ziejewskan ja hänen ryhmänsä tutkimuksen mukaan metyleenisinisestä saatiin poistettua 96,46 % Linde Type A (LTA) -zeoliitilla [29]. Synteesin aikana oli käytetty korkeampaa NaOH-pitoisuutta, minkä uskotaan parantaneen adsorptiotehokkuutta entisestään [29]. Hernández-Montoya havaitsi ryhmänsä kanssa, että väriaineet ja raskasmetallit kilpailevat samoista zeoliittien kationipaikoista (antagonistinen vaikutus) [27]. Tämä tarkoittaa sitä, että sekä väriaineiden että raskasmetallien poistotehokkuus laskee merkittävästi, jos niitä on yhtä aikaa vedessä [27].

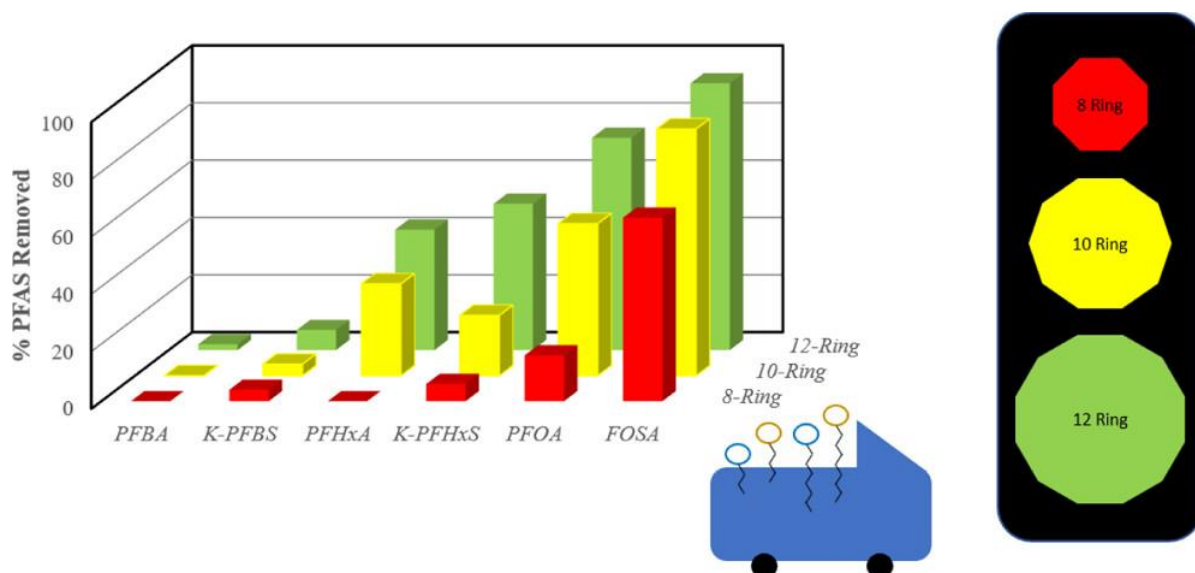
Vedestä on myös mahdollista puhdistaa radioaktiivisia nuklideja (cesium (Cs) ja strontium (Sr)) zeoliittien avulla [31]. Kubotan ja hänen ryhmänsä tutkimuksen perusteella jokivesinäytteistä onnistuttiin poistamaan Cs-134 ja Sr-85 zeoliitin avulla [32]. Merivesinäytteistä zeoliitti puolestaan adsorboi Cs-134:n, kun taas Sr-85:n adsorptiotehokkuus jäi hyvin matalaksi [32]. Tutkimus vahvisti käsitystä siitä, että suolapitoisuuden nousu vähentää adsorptiota [32]. Şenilän ryhmän tutkimus puolestaan selvitti, että poistotehokkuuteen vaikuttavat kontaktaika, zeoliitin määrä ja raekoko sekä radioaktiivisten aineiden alkupitoisuus vedessä [31]. Lämpökäsitellyillä luonnon zeoliiteilla cesiumionien poistotehokkuudeksi saatiin parhaimmillaan 99,3 % ja strontiumionien poistotehokkuudeksi 94,5 % [31].

Vedessä nämä radioaktiiviset nuklidit kilpailevat muiden ionien, kuten Na^+ sekä K^+ , kanssa [33]. Nämä kilpailevat ionit heikentävät puhdistusprosessin tehokkuutta ja selektiivisyyttä, koska ne vievät tilaa zeoliitin huokosrakenteesta. Erityisesti zeoliittien selektiivisyys strontium-ioneille on heikko näiden kilpailevien ionien vuoksi [34]. Siksi zeoliittien affiniteettia ja selektiivisyyttä cesiumia ja strontiumia kohtaan täytyy tutkia. Kwonin ryhmän tutkimus selvitti, että korkea Si/Al-suhde lisää Cs^+ :n affiniteettia zeoliitteihin [33]. Lisäksi 8-renkaisilla zeoliiteilla havaittiin erittäin korkea selektiivisyys Cs^+ -ioneja kohtaan [33]. Puolestaan Sr^{2+} -ionien affiniteetti laski Si/Al-suhteen kasvaessa [33]. Yang selvitti tutkimusryhmänsä kanssa, että rikillä muokkaaminen parantaa zeoliittien poistotehokkuutta Sr^{2+} -ionia kohtaan: 99,4 % Sr-90:stä saatiin poistettua pohjavedestä rikillä muokatulla NaA-zeoliitilla (S-NaA) [34]. Zeoliittien muokkaaminen rikillä paransi myös

kationinvaihdon selektiivisyyttä Cs⁺-ioneja kohtaan [35]. Nämä tulokset johtuvat siitä, että rikin ansiosta Lewis-happo-emäsvuorovaikutuksia on enemmän [34], [35].

Jätevedestä on pystytty puhdistamaan myös VOC-yhdisteitä, eli haihtuvia orgaanisia yhdisteitä, zeoliittien avulla [26]. ZSM-5-zeoliitin, joka kuuluu MFI-runkorakennetyyppiin, on havaittu poistavan VOC-yhdisteitä, erityisesti kloorattuja liuottimia kuten 1,2-dikloorietyleenä sekä trikloorietyleenä. Tämä perustuu adsorptioon, jossa VOC-yhdisteet kiinnittyvät zeoliittirungon mikrohuokosiin. ZSM-5-zeoliitin poistotehokkuus näille yhdisteille on korkea, jopa 87 %, ja adsorboituneiden yhdisteiden määrä kasvaa, kun veden sisältämien epäpuhtauksien määrä lisääntyy [26].

Zeoliiteilla on myös mahdollista poistaa vedestä PFAS-yhdisteitä eli orgaanisia per- ja polyfluorattuja alkyylilyhdisteitä [36]. Pongen ja hänen ryhmänsä tekemän tutkimuksen perusteella zeoliitit pystyvät adsorboimaan huokosiinsa PFAS-yhdisteitä, erityisesti pitkäketjuisia (C > 7 rikkiä sisältämättömille yhdisteille, C > 6 rikkiä sisältäville yhdisteille) PFAS-yhdisteitä (kuva 4). Yleisesti 12-renkaiset zeoliitit suoriutuvat tästä parhaiten, ja niistä eniten pitkäketjuisia PFAS-yhdisteitä adsorboi BEA- (99 ± 1 %) sekä FAU- (98 ± 4 %) runkorakenteet. Kaikista PFAS-yhdisteistä BEA adsorboi 90 ± 24 % ja FAU 73 ± 38 %. 8-renkaisten adsorptiotehokkuus on puolestaan matalin, pitkäketjuisten PFAS-yhdisteidenkin poistotehokkuus jää usealla rakenteella alle 20 %. 10-renkaiset zeoliitit adsorboivat pitkäketjuisia PFAS-yhdisteitä 8-renkaisia paremmin. Niiden, samoin kuin 8- ja 12-renkaisten zeoliittien, poistotehokkuus lyhytketjuisille (C ≤ 7 rikkiä sisältämättömille yhdisteille, C ≤ 6 rikkiä sisältäville yhdisteille) PFAS-yhdisteille jää kuitenkin alhaiseksi: esimerkiksi MEL-runkorakenteiset zeoliitit adsorboivat 83 ± 24 % pitkäketjuisista PFAS-yhdisteistä mutta vain 12 ± 10 % lyhytketjuisista [36].



Kuva 4. 8-, 10- ja 12-renkaisten zeoliittien adsorptiotehokkuus erilaisille PFAS-yhdisteille. Kuva on kopioitu lähteestä [36]: reprinted with permission from “Zeolites for Sorption of PFAS from Water”, Charles A. Ponge, Nathaniel P. Sheehan, David R. Corbin, Edward Peltier, Justin M. Hutchison, Mark B. Shiflett. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2024, (63), 12102–12112,, doi: 10.1021/acs.iecr.4c00541. Copyright © 2024 American Chemical Society.

Pongen ryhmän tutkimuksen avulla saatiin selville, että PFAS-yhdisteiden adsorptiotehokkuus kasvaa zeoliittien rengaskoon kasvaessa [36]. Tämä ei kuitenkaan ole ainoa vaikuttava tekijä, koska pienikokoisten PFAS-yhdisteiden adsorptiotehokkuus jää niin matalaksi. Affiniteetilla epäillään olevan jopa enemmän vaikutusta: poistotehokkuus lisääntyy hydrofobisuuden kasvaessa. Lisäksi havaittiin, että neutraalimpien runkorakenteiden sekä lyhytketjuisten PFAS-yhdisteiden adsorption välillä saattaisi olla yhteys. Erityisesti 10- ja 12-renkaisten zeoliittien muokausmahdollisuuksia tulisi tutkia lisää, jotta lyhytketjuisten PFAS-yhdisteiden adsorptiotehokkuutta saataisiin parannettua [36].

Zeoliitteja voidaan käyttää myös raakaöljyn sisältämän orgaanisen toluenin poistamiseen vedestä [37]. Swensonin ja hänen ryhmänsä tutkimuksen mukaan luonnon zeoliiteista tehtyjä klinoptiloliitti/heulandiitti-kalvoja voidaan käyttää prosessiveden toluenin poistamiseen sekä ionipitoisuuden vähentämiseen. Kalvojen toiminta selittyy pervaporaatiolla, jossa nestemäisen seoksen osia erotetaan toisistaan puoliläpäisevän kalvon läpi tapahtuvan höyrystymisen avulla. Erotus perustuu kokoekskluusioon sekä kalvomateriaalin hydrofiilisiin ominaisuuksiin. Tutkimuksen perusteella binäärisestä vesi-tolueeniliuoksesta saatiin poistettua toluenista yli 99 % (25–75 °C:n lämpötila-alue) ja synteettisestä tolueni-suolavesiseoksesta yli 96 % (lämpötila 85 °C ja paine 1 atm). Lämpötilan kasvattamisen havaittiin vähentävän toluenin poistamistehokkuutta vesi-tolueeniliuoksesta, mutta suolavesiliuoksen puhdistamiseen sillä ei havaittu olevan merkittävää

vaikutusta. Na⁺-ionin pitoisuutta saatiin vähennettyä 87 % ja Mg²⁺- sekä K⁺-ionien pitoisuutta yli 99 % [37].

Yksi tapa muokata zeoliittia on kiinnittää kationisia orgaanisia pinta-aktiivisia aineita sen ulkopintaan [24]. Tällöin muodostuu pinta-aktiivisilla aineilla muokattuja zeoliitteja (SMZ). SMZ:t ovat erinomaisia adsorbentteja, joilla pystytään puhdistamaan vedestä raskasmetalleja, myrkyllisiä anioneja ja orgaanisia molekyyliä sekä taudinaiheuttajia [12].

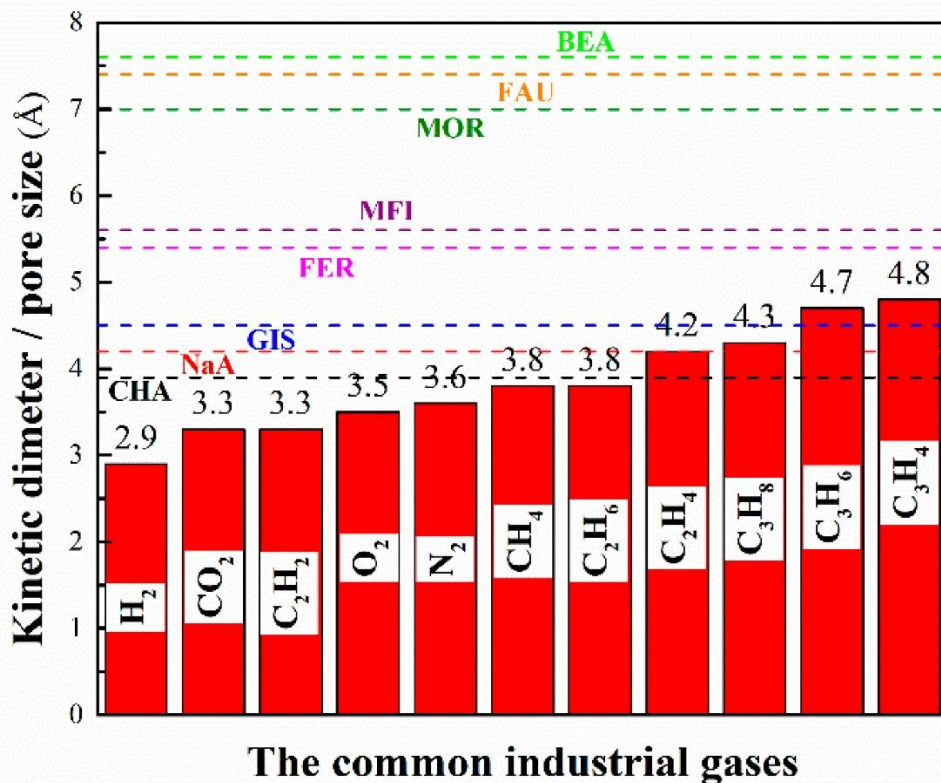
Zeoliiteilla pystytään siis puhdistamaan vedestä monenlaisia aineita. Ne soveltuvat tähän hyvin muun muassa alhaisten materiaalikustannusten, monipuolisen rakenteen ja koostumuksen, korkean kationinvaihtokapasiteetin sekä hyvän kaupallisen saatavuuden ansiosta [31], [33], [34]. Zeoliitteja voidaan myös käyttää uudelleen, mikä lisää niiden ekologisuutta [38]. Lisää tietoa tarvitaan kuitenkin vielä selektiivisyyden ja puhdistustehon parantamisesta sekä eri ionien kilpailusta [38].

3.2. Ilmanpuhdistus ja kaasujen erotus

Zeoliitteja voidaan käyttää myös maakaasun ja savukaasun puhdistamiseen sekä ilmaerotteluun [12]. Kaasujen puhdistus ja erottelu on tärkeää erityisesti teollisuuden päästöjen ja saasteiden torjunnassa [12]. Esimerkiksi hiilidioksidin (CO₂) erotus voimalaitosten savukaasuista on tärkeää ympäristönsuojelun ja ilmastonmuutoksen hillitsemisen kannalta.

Mahdollisia menetelmiä tähän on useita, mutta adsorptio on osoittautunut hyväksi vaihtoehdoksi sen edullisuuden ja energiataloudellisuuden vuoksi [12]. Tällä hetkellä teollisuuden käytössä on tähän tarkoitukseen lähinnä synteettisesti valmistettuja adsorbentteja, kuten synteettisiä zeoliitteja, aktiivihiiltä, polymeerejä tai hartsia [12]. Hyvä saatavuus ja alhainen hinta ovat kuitenkin herättäneet kiinnostusta myös luonnon zeoliittien käyttöön [12]. Kaasunerotuksessa käytetyimmät luonnon zeoliitit ovat klinoptiloliitti, kabasiitti ja mordeniitti [12]. Siinä voidaan käyttää myös zeoliittipohjaisia kalvoja [39].

Kaasunerotus koostuu zeoliittien kohdalla yleensä niiden pinnalla tapahtuvasta adsorptiosta ja huokosdiffuusiosta [39]. Ensin kaasumolekyylit adsorboituvat zeoliitin pinnalle, josta ne sitten levittäytyvät huokosiin ja kanaviin [39]. Kaasunerotus voi myös perustua zeoliitin molekyyliseulaominaisuuksiin: molekyyleillä, joilla on pienempi halkaisija kuin huokosilla, pääsevät huokosten sisälle, kun taas suuremmat molekyylit jäävät ulkopuolelle [39]. Pienihuokoiset zeoliitit soveltuvat kaasunerotukseen parhaiten [12]. Kuvassa 5 on esitetty tyypillisten zeoliittien huokoskoko verrattuna joidenkin yleisten teollisuuskaasujen kineettisiin halkaisijoihin [39].



Kuva 5. Tyypillisten zeoliittien huokoskoko verrattuna joidenkin yleisten teollisuuskaasujen kineettisiin halkaisijoihin. Kuva on kopioitu avoimen julkaisun artikkelista, jonka on julkaissut Multidisciplinary Digital Publishing Institute, ja jota voidaan jatkolevittää ja muokata Creative Commons Attribution License 4.0 -lisenssillä (CC BY) [39].

Kaasujen erotuksessa tärkeää on materiaalin korkea adsorptiokyky sekä selektiivisyys [12]. Zeoliitit soveltuvat siis tähän käyttötarkoitukseen hyvin, sillä niiden huokoinen rakenne mahdollistaa tehokkaan adsorption ja selektiivisyyden. Kationinvaihdolla voidaan vielä parantaa selektiivisyyttä entisestään. Esimerkiksi luonnon zeoliittien adsorptiokyvyn on havaittu olevan hyvä, mutta niiden selektiivisyys on jäänyt matalaksi. Kationinvaihdolla onkin saavutettu selektiivisyyteen parannusta [12].

Zeoliitin adsorboiman kaasun määrään vaikuttaa moni eri tekijä [2]. Näihin kuuluvat muun muassa lämpötila, paine sekä zeoliitin huokosten ja adsorboitavan kaasun luonne [2]. Esimerkiksi lämpötilan nostamisen vakiopaineessa on havaittu vähentävän selektiivisyyttä sekä adsorboituvan kaasun määrää [2], [40]. Myös paineen nostaminen aiheuttaa yleensä selektiivisyyden laskua [40].

Adsorboitua kaasua voidaan säilyttää zeoliitissa hyvin pitkiäkin aikoja [2]. Kun kaasu vapautetaan rakenteesta, zeoliittia voidaan käyttää taas uudelleen kaasun varastointiin [2]. Kaasun vapauttamiseksi zeoliittia voidaan lämmittää tai sen rakenne voidaan rikkoa kemiallisella liuotuksella [2]. Sunin ja hänen ryhmänsä tutkimuksen perusteella NaJ, LiJ ja KJ zeoliitit ovat 12 regenerointisyklin jälkeenkin hyvässä kunnossa: ne ovat säilyttäneet erinomaisen kestävyuden ja

luotettavuuden [41]. Seuraavaksi on käsitelty joitakin kaasuseoksia sekä niiden erotukseen käytettyjä zeoliitteja.

Zeoliitteja voidaan käyttää hiilidioksidin ja vedyn erottamiseen (CO_2/H_2) [42]. Hierarkkinen zeoliitti X, johon on kationinvaihdolla lisätty litiumia (Li-H-X), adsorboi hiilidioksidia, minkä ansiosta saadaan puhdistettua vety jopa 99,9 %:sti. Hiilidioksidin voimakas adsorptio (tasapainoadsorptiokyky $9,6 \text{ mmol g}^{-1}$, kun 298 K ja 20 bar) johtuu Li-H-X:n suuresta mikro- sekä mesohuokosten tilavuudesta [42].

Myös hiilidioksidin ja metaanin erotus (CO_2/CH_4) onnistuu zeoliittien avulla [40], [41]. Erityisen hyviä siihen ovat zeoliitit AHT, WEI sekä JBW, jotka adsorboivat hiilidioksidia tehokkaasti maakaasusta [40]. Yleisesti on havaittu, että zeoliitit, joilla suurimman huokosen halkaisijat ovat pieniä, sopivat tähän parhaiten [40]. Heckin ryhmän tutkimuksen mukaan hiilidioksidin, metaanin sekä rikkivedyn seoksesta ($\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2/\text{CH}_4$) saadaan erotettua metaani 13X- ja 5A-molekyyliseuloilla jopa 98 %:n puhtaudella [43]. Regeneraatioissa desorboituvan hiilidioksidin puhtaus on puolestaan jopa 99,6 % [43].

Zeoliitit soveltuvat lisäksi hiilidioksidin ja typen erotukseen (CO_2/N_2) [44], [45]. Näiden kaasujen erottaminen toisistaan on hankalaa, mutta esimerkiksi SSZ-13-zeoliiteilla, joihin on lisätty kationinvaihdolla siirtymämetalleja, on onnistuttu tässä hyvin [45]. Erityisen lupaavia tuloksia antaa kobolttia (Co^{2+}) ja nikkeliä (Ni^{2+}) sisältävät SSZ-13-zeoliitit: niiden hiilidioksidin adsorptiokyvyt ovat $4,49 \text{ mmol g}^{-1}$ sekä $4,45 \text{ mmol g}^{-1}$ ja selektiivisyys 52,55 sekä 42,61 (273 K, 1 atm) [45].

Dodoon ja hänen ryhmänsä tutkimuksen mukaan zeoliitit, joihin on kationinvaihdolla lisätty natriumia ja kalsiumia, voisivat olla erityisen hyviä hiilidioksidin erotukseen [44]. Tutkimusta tehtiin MOR-, MFI- sekä FAU-runkorakenteilla, joilla kaikilla havaittiin korkea selektiivisyys ja hiilidioksidin talteenotto hiilidioksidin ja vedyn (CO_2/H_2), hiilidioksidin ja metaanin (CO_2/CH_4) sekä hiilidioksidin ja typen (CO_2/N_2) erotuksessa [44].

Luonnon zeoliitit eivät sovellu niin hyvin hiilidioksidin adsorptioon kuin synteettisesti valmistetut [17]. Tämä johtuu niiden pienestä huokoskoosta sekä ominaispinta-alasta. Kalsiittipitoisen mordeniitti-klinoptiloliitti-zeoliitin kalsinoinnilla ja alumiininpoistolla on kuitenkin esimerkiksi näitä ominaisuuksia saatu parannettua. Lisäksi muokkaukset ovat johtaneet erinomaiseen hiilidioksidin adsorptioaffiniteettiin [17].

Zeoliitit sopivat myös typen ja metaanin erotukseen (N_2/CH_4) [46]. Esimerkiksi RHO-zeoliitteja, joihin on lisätty kaliumia kationinvaihdolla (K-RHO), voidaan käyttää tähän tarkoitukseen. K-RHO:sta tehdystä tutkimuksesta lisäksi selvisi, että Si/Al-suhde vaikuttaa selektiivisyyteen, sillä sen muuttamisella voi olla vaikutusta huokoskokoon sekä kationien määrään ja sijaintiin. K-RHO:n tapauksessa Si/Al-suhteen kasvattaminen vähensi kationien määrää.

Tutkituista K-RHO:n Si/Al-suhteista (1,5; 3,4; 5,9) paras typen muotoselektiivinen adsorptio esiintyi suhteella 3,4 (tasapainoadsorptiokyky 0,96 mmol g⁻¹ ja tasapainoselektiivisyys 3,08, kun 298 K ja 10 bar) [46].

Zeoliitteja voidaan hyödyntää myös hapen ja typen erottamiseen (O₂/N₂) [47]. Yleensä zeoliitit adsorboivat selektiivisesti typpeä, mutta Liu havaitsi ryhmänsä kanssa, että muokkaamalla metallikationikohtia zeoliitti saadaan adsorboimaan selektiivisesti happea. Kun Y-zeoliitin ceriumioneihin liitetään imidatsoli-molekyylejä, O₂/N₂-selektiivisyys muuttuu 0,9:stä 1,6:een [47].

Lisäksi zeoliitteja voidaan käyttää rikkivedyn (H₂S) erottamiseen maakaasusta [40]. Erityisen hyviä tuloksia on saatu zeoliittien APD ja AWO tutkimuksista. Yleisesti suurimman huokosen halkaisijan ollessa suuri zeoliittimateriaali suosii rikkivetyä [40].

Zeoliitteja voidaan käyttää niiden korkean adsorptiokyvyn sekä huokoisuuden ansiosta myös kaasusensoreissa parantamaan antureiden selektiivisyyttä [48]. Kaasusensorien avulla voidaan esimerkiksi hallita päästöjä sekä seurata ilmanlaatua. Jendrlin ja hänen ryhmänsä tutkimuksen perusteella tinaa sisältävää zeoliitti β:ta (Sn-BEA) voidaan käyttää typpidioksidin (NO₂) havaitsemiseen pakokaasusta hiilidioksidin (CO₂), hiilimonoksidin (CO), typpimonoksidin (NO), hapen (O₂) sekä vesihöyryn (H₂O) joukosta. Zeoliitti β, josta on poistettu alumiini (DeAl-BEA), on puolestaan selektiivinen typpidioksidille (NO₂) sekä hiilidioksidille (CO₂). Näytteen Sn-BEA ei havaittu heikkenevän merkittävästi yhdeksän kuukauden vesihöyry- ja happialtistuksen jälkeen. Lisää tietoa kuitenkin tarvitaan anturin suorituskyvystä realistisissa olosuhteissa. Tutkimus suoritettiin huoneenlämmössä, joten anturin toiminta esimerkiksi korkeissa lämpötiloissa vaatii tutkimista [48].

Zeoliiteilla on siis paljon potentiaalia ilmanpuhdistukseen ja kaasujen erotukseen, mutta niiden sovellusten laajamittaisen tuotannon toteutuksessa sekä kustannusten alentamisessa on vielä haasteita [39]. Tulevaisuudessa tutkimusta pitäisi myös tehdä ilman kosteuden, eli vesihöyryn, vaikutuksesta zeoliittien kaasunerotuskykyyn ja stabiilisuuteen [44]. Vesimolekyylit voivat nimittäin kilpailla adsorptiopaikoista hiilidioksidin kanssa [44]. Lisäksi tavoitteena on kehittää zeoliitteja, joilla on vielä parempi adsorptiokyky sekä selektiivisyys [39].

3.3. Lämpöenergian varastointi

Zeoliitteja voidaan käyttää rakenteensa vuoksi myös lämpöenergian varastointiin [12]. Kun zeoliittia lämmitetään, sen huokosten sisältämät vesimolekyylit desorboituvat ja samalla rakenteeseen varastoituu lämpöenergiaa [12]. Kun vesimolekyylit adsorboidaan uudelleen, lämpöenergia vapautuu rakenteesta [12]. Zeoliitin lämpötila ei vaihtele tämän seurauksena, eikä sen rakenne vahingoitu tästä

[12]. Zeoliitteja voidaankin lämmittää jopa 600 °C:seen, ennen kuin niiden rakenteet alkavat hajoamaan [49].

Kun vesimolekyylejä desorboituu, materiaalin massa pienenee [49]. Massan pienenemisen määrä ei ole vakio, vaan se riippuu zeoliitin alkuainekoostumuksesta, vesimolekyylien määrästä suhteessa materiaalin massaan, runkorakenteesta sekä lämmitysnopeudesta [49].

Kun zeoliittia jäädytetään lämmityksen jälkeen vedettömissä oloissa, sen massa kasvaa selkeästi [49]. Tämä johtuu pysyvien kaasujen, kuten typpikaasun, adsorptiosta, johon vaikuttaa käytetty materiaali (pinta-ala sekä alumiinipitoisuus) [49], [50]. Padamurthyn ja hänen ryhmänsä tekemän tutkimuksen mukaan tämä pysyvien kaasujen adsorptiosta johtuva massan kasvu oli tutkituista materiaaleista (NaX-, NaY-, HY- ja mordeniitti-zeoliitit sekä 3A- ja 4A-molekyyliseulat) pienin mordeniitti-zeoliitille ja suurin 4A-molekyyliseulalle [50].

Kun zeoliitit altistetaan taas vesihöyrylle lämpöenergian vapauttamiseksi, veden adsorptio aiheuttaa materiaalin massan kasvua [50]. Tämä massan kasvu riippuu monista tekijöistä, kuten desorptiossa tapahtuvasta massan vähenemisestä, jäädytyksen aikana tapahtuvasta massan kasvusta, vesihöyrylle altistumisen kestosta sekä rakenteen ominaisuuksista (esimerkiksi pinta-alasta ja huokostilavuudesta) [50]. Kun vesihöyryä adsorboidaan takaisin rakenteeseen, zeoliitin adsorptiokyky on heikompi jäädytyksestä aiheutuvan massan kasvun seurauksena [50]. Tämän vuoksi adsorptioentalpia on pienempi kuin veden desorptioentalpia [50]. Jäädytyksestä johtuvaa massan kasvua voidaan vähentää lämmityslämpötilaa kasvattamalla [49]. Lämmityslämpötilaa kasvattamalla ei kuitenkaan pystytä kasvattamaan adsorptioentalpiaa, koska vesihöyryn adsorptiossa tapahtuva massan kasvu ei lisäännä samassa suhteessa kuin jäädytyksessä tapahtuva massan kasvun väheneminen [49].

Lämpöenergiaa voidaan varastoida zeoliittirakenteessa pitkänkin aikaa, niin kauan kunnes se pääsee taas kosketuksiin veden (vesihöyryn) kanssa [12]. Kun lämpöenergiaa vapautetaan rakenteesta, sen desorptionopeutta pystytään säätelemään kontrolloimalla veden adsorptionopeutta [12]. Adsorptiolla pystytään myös säätelemään sitä, kuinka paljon lämpöenergiaa vapautetaan: energia voidaan vapauttaa joko osittain tai kokonaan [49]. Tätä desorptio-adsorptio-ominaisuutta voidaan käyttää hyväksi lämpökemiallisissa energian varastointisovelluksissa eli TCES-sovelluksissa lämmitys- ja jäädytysjärjestelmiin, joissa voitaisiin hyödyntää esimerkiksi aurinkoenergiaa tai teollisuuden hukkalämpöä [12], [49].

Zeoliitit soveltuvat TCES-sovellustarkoituksiin hyvin, koska niillä on alhaiset tuotanto- ja käsittelykustannukset, korkea energian varastointitiheys, hyvä saatavuus ja lämpöstabiilisuus sekä kestävä rakenne [12], [50], [51]. Lisäksi niiden adsorptio-ominaisuudet ovat paremmat korkeassa lämpötilassa ja alhaisessa vesihöyryn osapaineessa kuin muiden adsorptiomateriaalien, kuten

esimerkiksi silikageelin [12]. Zeoliitteihin voi myös varastoida ja vapauttaa lämpöenergiaa useita kertoja ilman, että niiden toimintakyky tai ominaisuudet muuttuvat [50]. Lämpöenergian varastointimateriaalina voidaan käyttää sekä synteettisesti valmistettuja että luonnon zeoliitteja [12]. Synteettisistä zeoliiteista tähän tarkoitukseen käytetään yleensä 13X:ää sen korkean lämmön varastointitiheyden vuoksi [12].

Zeoliitit ovat lämmöneristeitä, ja niiden lämmönjohtokyky on vain $0,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [49]. Tämä johtuu muun muassa niiden kiderakenteesta sekä huokoskoosta ja -jakaumasta. Jotta zeoliitteja voitaisiin käyttää TCES-sovelluksissa, tulisi niiden kuitenkin johtaa lämpöä. Lämmönjohtokykyä voidaan parantaa kyllästämällä ne lämpöä johtavalla materiaalilla [49].

Eri zeoliittimateriaalit soveltuvat lämpöenergian varastointiin eri tavalla, koska niiden desorptio- ja adsorptio-ominaisuuksiin vaikuttavat Si/Al-suhde, rakenne sekä rakenteen sisältämät kationit [49]. Tutkimuksissa on esimerkiksi havaittu, että Si/Al-suhteen pienentyessä eli alumiinipitoisuuden lisääntyessä vesihöyryn adsorptiokyky paranee [49]. Myös suurempi pinta-ala ja huokostilavuus lisäävät vesihöyryn adsorptiota [50]. Kationilla on puolestaan havaittu olevan merkittävä vaikutus lämmön varastointikapasiteettiin [51]. Younin ja hänen ryhmänsä tekemä tutkimus osoittaa, että 13X-zeoliitin veden adsorptiokapasiteetti kasvaa huoneenlämmössä 26 %, kun kationi vaihdetaan natriumista (Na^+) litiumiin (Li^+) [51]. Veden adsorptiokapasiteetti kasvaa puolestaan 29 %, kun natrium (Na^+) vaihdetaan magnesiumiin (Mg^{2+}) [51]. Lisäksi magnesiumkationeja sisältävän näytteen desorptiolämpö on 18 % suurempi kuin natriumia sisältävän näytteen [51].

Padamurthyn ja hänen ryhmänsä tutkimus koskee NaX-, NaY-, HY- ja mordeniitti-zeoliitteja sekä 3A- ja 4A-molekyyliseuloja [49]. Nämä materiaalit menettävät suurimman osan vesimolekyyleistään lämmitettäessä huoneenlämmöstä $150 \text{ }^\circ\text{C}$:seen, ja $300 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa ne ovat kokonaan vedettömiä. Tutkimuksen perusteella desorptioentalpia, eli energian varastointikapasiteetti, kasvaa, kun lämmitysnopeus pienenee. Se vaihtelee myös käytetyn materiaalin mukaan: Suuri desorptioentalpia havaittiin 4A-molekyyliseulalle (1060 J g^{-1}) ja pieni mordeniitti-zeoliitille ($334,5 \text{ J g}^{-1}$). Muiden tutkittavien materiaalien desorptioentalpiat sijoittuvat näiden arvojen välille. Lämmityksestä johtuva massan pieneneminen oli merkittävintä NaY-zeoliitilla ja pienintä mordeniitti-zeoliitilla [49].

Desorptiolämpötilalla tarkoitetaan sitä lämpötilaa, jossa materiaalista poistuu viimeisetkin vesimolekyylit eli siitä tulee täysin vedetön [49]. Desorptiolämpötilan on havaittu kasvavan silloin, kun kationien osuus massasta kasvaa. Tämän perusteella esimerkiksi 4A-zeoliitin desorptiolämpötila on melko korkea ja mordeniitti-zeoliitin matala [49].

Paras zeoliittimateriaali lämmön varastointiin on siis sellainen, jonka desorptiolämpötila on matala mutta desorptioentalpia korkea [49]. Tämä yhdistelmä on hyvä sen takia, että se soveltuu hyvin eri matalan lämpötilan energialähteiden sovelluskohteisiin, kuten aurinkoenergian ja hukkalämmön varastointiin [49].

Tällaisilla energian varastointijärjestelmillä on paljon potentiaalia, mutta niiden käyttöä kuitenkin rajoittaa muun muassa se, että ne eivät ole vielä taloudellisia laajamittaisiin sovelluksiin ja kilpailuun fossiilisten polttoaineiden kanssa [12], [50]. Zeoliittien desorptiolämpötilat ovat myös suhteellisen korkeita (150–300 °C), mikä vaikeuttaa aurinkoenergian varastointia [50]. Tämän ongelman ratkaisemiseksi on kuitenkin pohdittu vaihtoehtoa, jossa zeoliittien sijaan käytettäisiin erilaisia zeoliittikomposiitteja [50]. Lisäksi lisätutkimusta tarvitaan siihen, että löydetäisiin eri zeoliittimateriaaleille paras lämpötilaohjelma entalpioiden maksimoimiseksi [50]. Myös tällaisten energian varastointijärjestelmien pitkäaikainen käyttö vaatii vielä lisää tutkimusta [12].

3.4. Maanparannus

Adsorptio- ja kationinvaihto-ominaisuudet sekä veden varastointikyky tekevät zeoliiteista hyödyllisiä materiaaleja maanparannukseen [52].

Luonnon zeoliitteja voidaan käyttää PTE-yhdisteiden, eli mahdollisesti myrkyllisten alkuaineiden (Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb ja Zn), sitomiseen [53], [54]. Tämä estää PTE-yhdisteiden kulkeutumista pohjaveteen sekä kasveihin [54]. Esimerkiksi Cadarin ryhmän tutkimuksen mukaan luonnon zeoliiteilla voidaan vähentää lehtivihanneksien (pinaatti, salaatti ja persilja) juuriin ja versoihin kertyviä PTE-yhdisteitä merkittävästi [53]. Lin ryhmän tutkimus on saanut vastaavia tuloksia: rapsin verso-osan lyijypitoisuus laski zeoliittiannoksen ansiosta jopa 30 % [55]. Myös Moiroun ja hänen ryhmänsä tutkimuksen mukaan klinoptiloliittipitoinen tuffi vähentää lyijyn liukoisuutta 50–60 % [56]. Lisäksi klinoptiloliitin lisäämisen on havaittu vähentävän kadmiumin huuhtoutumista savimaasta parhaimmillaan jopa 99 %: mitä enemmän zeoliittia maaperään lisätään, sitä alhaisempia kadmiumpitoisuuksia havaitaan [57]. PTE-yhdisteiden sitominen perustuu adsorptioon ja ioninvaihtoon, ja sitä vaikeuttaa kationien välinen kilpailu [56]. Maaperän pH-arvo, ilmasto-olosuhteet, zeoliittityyppi sekä hiukkaskoko ovat zeoliittien pysyvyyteen vaikuttavia tekijöitä maaperässä [54]. Zeoliittien pysyvyys maaperässä puolestaan vaikuttaa PTE-yhdisteiden sitoutumisen pysyvyyteen [54]. Tähän PTE-yhdisteiden sitoutumisen pysyvyyteen tarvitaan vielä lisää pitkän aikavälin tutkimusta [54].

Zeoliitteja voidaan myös lisätä kemiallisiin lannoitteisiin parantamaan maaperän laatua ja kestävyttä sekä fysiologista ja biokemiallista suorituskykyä [58]. Klinoptiloliitin lisäämisen on

havaittu muun muassa kasvattavan maaperän pH-arvoa, parantavan sen entsyymaattista aktiivisuutta sekä vähentävän oksidatiivista stressiä [55], [58]. Näiden lisäksi sen on todettu kasvattanut maaperän vesipitoisuutta, kationinvaihtokapasiteettia ja nettofotosynteesiä [55], [58]. Sadon määrään zeoliitin lisäämisellä ei ole havaittu olevan merkittävää vaikutusta [58]. Zeoliiteilla on kuitenkin havaittu olevan biologisia vaikutuksia maaperän parannusaineina [59]. Raskasmetalleilla (Cd, Pb ja Zn) saastuneeseen maaperään lisätty zeoliitti kasvattaa heinien biomassan tuotantoa sekä juuribiomassaa [59]. Lisäksi sillä on havaittu olevan vaikutusta juurien morfologiaan kasvattamalla juurien pituutta [59].

Zeoliittien lisäys muuttaa myös maaperän rakennetta kasvattamalla sen kokonaishuokoisuutta [60]. Tämän on esitetty johtuvan zeoliittien koista eikä niiden kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista [60]. Maaperän huokoisuuden on lisäksi havaittu kasvavan, kun zeoliitin määrää on lisätty [60]. Huokoisuuden lisääntyminen parantaa maaperän ilmavuutta ja estää näin esimerkiksi juurien hypoksiaa [60]. Sillä on merkittäviä vaikutuksia myös vedenkäytön tehokkuuteen: sen on havaittu parantavan karkeiden maaperien vedenpidätyskykyä, mikä puolestaan parantaa juurivyöhykkeen kosteuden saamista ja pidentää kasteluväliä [60]. Samalla myös pintavaluntaa sekä eroosiota saadaan hillittyä [52]. Äärimmäisen kuivassa maaperässä kosteus lisääntyy 0,4–1,8 % ja tavanomaisissa olosuhteissa 5–15 % zeoliitin käytön ansiosta [52]. Erityisesti hiukkaskoolla on havaittu vaikutusta: hiukkaskoon pienentyessä vedenpidätyskyky kasvaa [61]. Zeoliittien on havaittu lisäksi parantavan veden imeytymistä ja pienentävän hydraulista johtavuutta [52], [61]. Loivilla rinteillä imeytyminen paranee 7–30 % ja jyrkillä rinteillä yli 50 % [52].

Zeoliitteja voidaan hyödyntää myös ravinteiden ja suolan pidättäytymisessä [60], [62], [63]. Niiden avulla pystytään vapauttamaan ravinteita kasvien käyttöön hitaammin sekä vähentämään lannoitteiden hävikkiä ja ravinteiden huuhtoutumista maaperästä [60], [64]. Luonnon klinoptiloliitista on onnistuttu valmistamaan sinkillä rikastettua nanozeoliittia, joka vapauttaa sinkkiä vielä 1176 tunnin jälkeenkin, kun puolestaan tavallinen $ZnSO_4$ -lannoite on vapauttanut kaiken sinkin 216 tunnissa [64]. Nanozeoliitti on tähän käyttötarkoitukseen perinteistä zeoliittia tehokkaampi valinta, koska sen suurempi ominaispinta-ala mahdollistaa suuremman ravinteiden sitoutumiskapasiteetin [64]. Vastaavanlaisia tuloksia on saatu myös fosforin kohdalla: Perinteinen KH_2PO_4 -lannoite vapautti kaiken fosforin 264 tunnin aikana, kun taas fosforilla rikastettu zeoliitti A vapautti fosforin 624 tunnissa [65]. Fosforilla rikastettu pinta-aktiivisella aineella muokattu zeoliitti A (SMZ) puolestaan vapautti fosforia vielä 1080 tunnin jälkeenkin [65]. Ravinteiden hidas vapauttaminen perustuu kationinvaihtoon sekä adsorptioon [64].

Zeoliitit soveltuvat maanparannukseen hyvin muun muassa niiden alhaisten kustannusten sekä menetelmän yksinkertaisuuden ansiosta [66]. Niiden käytön laajentaminen suurempaan

mittakaavaan on myös tehtävissä [66]. Jatkossa zeoliittien tutkimus maanparannukseen liittyen tulisi kohdistaa zeoliittien pitkäaikaisiin vaikutuksiin: miten esimerkiksi maaperän ominaisuudet, sato ja zeoliittien stabiilisuus muuttuvat ajan saatossa [53], [54], [58]. Lisäksi tutkimusta vaaditaan muun muassa zeoliittien vaikutuksista eri maaperätyyppisiin, optimaalisimman zeoliittiannoksen ja käyttöajan löytämiseen sekä kustannusten ja hyödyn suhteen määrittämiseen [58], [60].

4. Johtopäätökset ja yhteenveto

Zeoliitit ovat kiteisiä ja erittäin huokoisia alumiinisilikaattisia verkkorakenteita, joilla on juuri tämän rakenteen vuoksi monia hyviä kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia [1], [2]. Niillä on esimerkiksi korkea adsorptiokyky ja kationinvaihtokapasiteetti sekä kestävä rakenne [1], [2], [12]. Näiden hyvien ominaisuuksien ansiosta zeoliitteja voidaankin käyttää hyväksi monipuolisesti erilaisissa ympäristösovelluksissa, kuten veden- ja ilmanpuhdistuksessa, lämpöenergian varastoinnissa sekä maanparannuksessa [1], [2], [8], [12], [24], [52].

Vaikka potentiaalia on paljon, lisätutkimusta on silti vielä tehtävä. Tulevaisuudessa zeoliittien tutkimuksessa tulisi keskittyä siihen, miten niitä pystyttäisiin hyödyntämään myös laajamittaisissa sovelluksissa kustannustehokkaasti [12], [39], [50]. Lisäksi zeoliittien pitkäaikainen käyttö erilaisissa ympäristösovelluskohteissa vaatii vielä lisää tietoa [12], [53], [54], [58]. Erityisesti ilman vesihöyryn sekä kilpailevien kationien läsnäolon vaikutuksia zeoliittien tehokkuuteen pitäisi vielä tutkia [38], [44]. Tavoitteena on myös kehittää yhä parempia zeoliitteja: materiaaleja, joiden selektiivisyys, adsorptiokyky ja ominaisuudet sopivat entistä paremmin näihin sovelluskohteisiin hyötyjen maksimoimiseksi [38], [39].

Zeoliiteilla on siis paljon potentiaalia erilaisiin sovelluksiin ympäristöongelmien ratkaisemiseksi. Lisätutkimusta kuitenkin vielä vaaditaan niiden käytön tehostamiseksi.

Viitteet

- [1] J. Weitkamp, "Zeolites and catalysis", *Solid State Ion.*, vol. 131, nro 1, s. 175–188, kesä 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00632-9.
- [2] D. W. Breck, *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. John Wiley & Sons, 1974.
- [3] M. E. Davis ja R. F. Lobo, "Zeolite and molecular sieve synthesis", *Chem. Mater.*, vol. 4, nro 4, s. 756–768, heinä 1992, doi: 10.1021/cm00022a005.
- [4] G. Gottardi ja E. Galli, *Natural zeolites*, 1. p., vol. 18. teoksessa *Minerals and Rocks*, vol. 18. Springer Science & Business Media, 1985.
- [5] M. Król, "Natural vs. Synthetic zeolites", *Crystals*, vol. 10, nro 7, heinä 2020, doi: 10.3390/cryst10070622.
- [6] E. Pérez-Botella, S. Valencia, ja F. Rey, "Zeolites in adsorption processes: State of the art and future prospects", *Chem. Rev.*, vol. 122, nro 24, s. 17647–17695, joulu 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00140.
- [7] R. E. Fletcher, S. Ling, ja B. Slater, "Violations of Löwenstein's rule in zeolites", *Chem. Sci.*, vol. 8, nro 11, s. 7483–7491, loka 2017, doi: 10.1039/C7SC02531A.
- [8] J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, ja F. Schueth, *Introduction to zeolite science and practice*, 3rd rev. edition., vol. 168. teoksessa *Studies in surface science and catalysis*, vol. 168. Amsterdam, Boston: Elsevier, 2007.
- [9] H. Ghobarkar, O. Schäf, ja U. Guth, "Zeolites—from kitchen to space", *Prog. Solid State Chem.*, vol. 27, nro 2–4, s. 29–73, tammi 1999, doi: 10.1016/S0079-6786(00)00002-9.
- [10] S. Mintova, Toim., *Verified syntheses of zeolitic materials*, 3rd revised ed. S. 1.: Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 2016.
- [11] "IZA Structure Commission". Viitattu: 20. tammikuuta 2026. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.iza-structure.org/>
- [12] V. J. Inglezakis ja A. A. Zorpas, *Handbook of natural zeolites*, 1. p. Oak Park, Ill: Bentham Science Publishers, 2012. doi: 10.2174/97816080526151120101.
- [13] M. E. Davis, "Ordered porous materials for emerging applications", *Nature*, vol. 417, nro 6891, s. 813–821, kesä 2002, doi: 10.1038/nature00785.
- [14] L. Chen *ym.*, "Effects of zeolite molecular sieve on the hydrocarbon adsorbent and diffusion performance of gasoline engine during cold start", *Fuel*, vol. 310, s. 122427, helmi 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122427.
- [15] E. Kianfar, "Zeolites: Properties, applications, modification and selectivity", teoksessa *Zeolites: Advances in research and applications*, Nova Science Publishers, Inc., NY, USA, 2020, s. 1–243.
- [16] S. Gao *ym.*, "Synthesis of zeolites from low-cost feeds and its sustainable environmental applications", *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, nro 1, s. 108995, helmi 2023, doi: 10.1016/j.jece.2022.108995.
- [17] S. K. Wahono, J. Stalin, J. Addai-Mensah, W. Skinner, A. Vinu, ja K. Vasilev, "Physico-chemical modification of natural mordenite-clinoptilolite zeolites and their enhanced CO₂ adsorption capacity", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 294, s. 109871, maaliskuu 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109871.
- [18] B. Zdravkov, J. Čermák, M. Šefara, ja J. Janků, "Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective", *Open Chem.*, vol. 5, nro 2, s. 385–395, kesä 2007, doi: 10.2478/s11532-007-0017-9.
- [19] N. Kordala ja M. Wyszowski, "Zeolite properties, methods of synthesis, and selected applications", *Molecules*, vol. 29, nro 5, helmi 2024, doi: 10.3390/molecules29051069.
- [20] Z. Mudasar *ym.*, "Modification and application of natural clinoptilolite and mordenite from Almaty region for drinking water purification", *Molecules*, vol. 30, nro 9, s. 2021, 2025, doi: 10.3390/molecules30092021.

- [21] J. L. Guth, H. Kessler, P. Caullet, J. Hazm, A. Merrouche, ja J. Patarin, "F⁻: A multifunctional tool for microporous solids a) Mineralizing, structure directing and templating effects in the synthesis", teoksessa *Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference*, 1993, s. 215–222. doi: 10.1016/B978-1-4832-8383-8.50024-6.
- [22] J. L. Guth, H. Kessler, ja R. Wey, "New route to pentasil-type zeolites using a non alkaline medium in the presence of fluoride ions", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 28, s. 121–128, 1986, doi: 10.1016/s0167-2991(09)60864-8.
- [23] P. Kumar ja K. L. Mittal, *Handbook of microemulsion science and technology*. CRC Press, 1999.
- [24] B. de Gennaro, P. Aprea, B. Liguori, B. Galzerano, A. Peluso, ja D. Caputo, "Zeolite-rich composite materials for environmental remediation: Arsenic removal from water", *Appl. Sci.*, vol. 10, nro 19, s. 6939, tammi 2020, doi: 10.3390/app10196939.
- [25] M. Pan *ym.*, "The investigation into the adsorption removal of ammonium by natural and modified zeolites: kinetics, isotherms, and thermodynamics", *Water SA*, vol. 45, nro 4, s. 648–656, loka 2019, doi: 10.17159/wsa/2019.v45.i4.7546.
- [26] M. Mancinelli *ym.*, "Evaluation for the removal efficiency of VOCs and heavy metals by zeolites-based materials in the wastewater: A case study in the Tito Scalo industrial area", *Processes*, vol. 8, nro 11, s. 1519, marras 2020, doi: 10.3390/pr8111519.
- [27] V. Hernández-Montoya, M. A. Pérez-Cruz, D. I. Mendoza-Castillo, M. R. Moreno-Virgen, ja A. Bonilla-Petriciolet, "Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures", *J. Environ. Manage.*, vol. 116, s. 213–221, helmi 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.12.010.
- [28] G. M. P. Kumara ja K. Kawamoto, "Use of natural zeolite and its mixtures to refine high-concentrated heavy metal-contaminated wastewater: an investigation of simultaneous removal of Cd (II) and Pb (II) by batch adsorption method", *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 232, nro 11, s. 463, marras 2021, doi: 10.1007/s11270-021-05420-9.
- [29] C. Ziejewska *ym.*, "Eco-friendly zeolites for innovative purification of water from cationic dye and heavy metal ions", *J. Clean. Prod.*, vol. 406, s. 136947, kesä 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.136947.
- [30] Z. A. Hammood, T. F. Chyad, ja R. Al-Saedi, "Adsorption performance of dyes over zeolite for textile wastewater treatment", *Ecol. Chem. Eng. S*, vol. 28, nro 3, s. 329–337, 2021, doi: 10.2478/eces-2021-0022.
- [31] M. Şenilä, E. Neag, C. Tănăsolia, ja L. Şenilä, "Removal of cesium and strontium ions from aqueous solutions by thermally treated natural zeolite", *Materials*, vol. 16, nro 8, s. 2965, 2023, doi: 10.3390/ma16082965.
- [32] T. Kubota, S. Fukutani, T. Ohta, ja Y. Mahara, "Removal of radioactive cesium, strontium, and iodine from natural waters using bentonite, zeolite, and activated carbon", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 296, nro 2, s. 981–984, touko 2013, doi: 10.1007/s10967-012-2068-4.
- [33] S. Kwon, C. Kim, E. Han, H. Lee, H. S. Cho, ja M. Choi, "Relationship between zeolite structure and capture capability for radioactive cesium and strontium", *J. Hazard. Mater.*, vol. 408, s. 124419, huhti 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124419.
- [34] H.-M. Yang, H. Jeon, Y. Lee, ja M. Choi, "Sulfur-modified zeolite A as a low-cost strontium remover with improved selectivity for radioactive strontium", *Chemosphere*, vol. 299, s. 134309, heinä 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134309.
- [35] E. Han, Y.-G. Kim, H.-M. Yang, I.-H. Yoon, ja M. Choi, "Synergy between zeolite framework and encapsulated sulfur for enhanced ion-exchange selectivity to radioactive cesium", *Chem. Mater.*, vol. 30, nro 16, s. 5777–5785, elo 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b02782.
- [36] C. A. Ponge, N. P. Sheehan, D. R. Corbin, E. Peltier, J. M. Hutchison, ja M. B. Shiflett, "Zeolites for sorption of PFAS from water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 63, nro 27, s. 12102–12112, kesä 2024, doi: 10.1021/acs.iecr.4c00541.

- [37] P. Swenson, B. Tanchuk, E. Bastida, W. An, ja S. M. Kuznicki, "Water desalination and de-oiling with natural zeolite membranes — Potential application for purification of SAGD process water", *Desalination*, vol. 286, s. 442–446, helmi 2012, doi: 10.1016/j.desal.2011.12.008.
- [38] V. S. Manoharmayum ja D. Ningombam, "Zeolites as versatile material for sustainable water purification: a review", *EQA - Int. J. Environ. Qual.*, vol. 65, s. 25–34, 2025, doi: 10.6092/issn.2281-4485/20297.
- [39] K. Qi, L. Gao, X. Li, ja F. He, "Research progress in gas separation and purification based on zeolitic materials", *Catalysts*, vol. 13, nro 5, s. 855, 2023, doi: 10.3390/catal13050855.
- [40] K. Tamás ja F. Levente, "Molecular simulation of the adsorption separation of acidic natural gas contaminants with zeolites", *Nanomaterials*, vol. 16, nro 2, s. 131–151, 2026, doi: 10.3390/nano16020131.
- [41] Y. Sun, J. Tang, ja Y. Sun, "Performance of Li⁺ and K⁺ modified X zeolites with high cation quantity: CO₂ adsorption and separation from CH₄ stream, and regeneration through multiple paths", *Chem. Eng. J.*, vol. 525, s. 169898, joulu 2025, doi: 10.1016/j.cej.2025.169898.
- [42] A. R. Shrotri, A. R. Birje, P. S. Niphadkar, V. V. Bokade, N. A. Mali, ja S. U. Nandanwar, "Performance of Li exchange hierarchical X zeolite for CO₂ adsorption and H₂ separation", *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 133, s. 505–514, touko 2024, doi: 10.1016/j.jiec.2023.12.027.
- [43] H. H. Heck, M. L. Hall, R. dos Santos, ja M. M. Tomadakis, "Pressure swing adsorption separation of H₂S/CO₂/CH₄ gas mixtures with molecular sieves 4A, 5A, and 13X", *Sep. Sci. Technol.*, vol. 53, nro 10, s. 1490–1497, heinä 2018, doi: 10.1080/01496395.2017.1417315.
- [44] D. Doodoo, P. J. Merklings, R. M. Madero-Castro, S. Calero, ja J. J. Gutiérrez-Sevillano, "High selectivity and adsorption capacity of cation-exchanged zeolites for biogas, syngas, and flue gas separation in a pressure swing adsorption unit", *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 7, nro 15, s. 6488–6498, heinä 2024, doi: 10.1021/acsaem.4c01162.
- [45] M. Sun, Q. Gu, A. Hanif, T. Wang, ja J. Shang, "Transition metal cation-exchanged SSZ-13 zeolites for CO₂ capture and separation from N₂", *Chem. Eng. J.*, vol. 370, s. 1450–1458, elo 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.03.234.
- [46] Y. Hu *ym.*, "Variation of adsorption mechanism with Si/Al ratio in RHO zeolites for nitrogen/methane separation", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 401, s. 113932, helmi 2026, doi: 10.1016/j.micromeso.2025.113932.
- [47] H. Liu *ym.*, "Directly decorated CeY zeolite for O₂-selective adsorption in O₂/N₂ separation at ambient temperature", *Mater. Horiz.*, vol. 9, nro 2, s. 688–693, helmi 2022, doi: 10.1039/D1MH01267C.
- [48] M. Jendrlin *ym.*, "Environmental applications of zeolites: Hydrophobic Sn-BEA as a selective gas sensor for exhaust fumes", *Chemistry*, vol. 5, nro 1, s. 334–347, helmi 2023, doi: 10.3390/chemistry5010025.
- [49] A. Padamurthy, J. Nandanavanam, ja P. R. Jagopalan, "Sustainable thermochemical energy storage through eco-friendly zeolites - A characterization study", *Sci. Iran.*, vol. 31, nro 16, s. 1450–1462, 2024, doi: 10.24200/sci.2023.59415.6231.
- [50] A. Padamurthy, J. Nandanavanam, ja P. Rajagopalan, "Thermal stability evaluation of selected zeolites for sustainable thermochemical energy storage", *Energy Sources Part Recovery Util. Environ. Eff.*, vol. 47, nro 1, s. 4736–4749, joulu 2025, doi: 10.1080/15567036.2021.1880502.
- [51] Y. Youn, S. Yoon, T. W. Kim, S. K. Hong, ja K. Cho, "Significant improvement of adsorption thermal energy storage of zeolite by simple cation exchange, inducing strong polarization of water", *J. Energy Storage*, vol. 89, s. 111805, kesä 2024, doi: 10.1016/j.est.2024.111805.
- [52] H. Xiubin ja H. Zhanbin, "Zeolite application for enhancing water infiltration and retention in loess soil", *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 34, nro 1, s. 45–52, joulu 2001, doi: 10.1016/S0921-3449(01)00094-5.
- [53] O. Cadar *ym.*, "Zeolites reduce the transfer of potentially toxic elements from soil to leafy vegetables", *Materials*, vol. 15, nro 16, s. 5657, 2022, doi: 10.3390/ma15165657.

- [54] M. Contin, L. Miho, E. Pellegrini, F. Gjoka, ja E. Shkurta, "Effects of natural zeolites on ryegrass growth and bioavailability of Cd, Ni, Pb, and Zn in an Albanian contaminated soil", *J. Soils Sediments*, vol. 19, nro 12, s. 4052–4062, joulu 2019, doi: 10.1007/s11368-019-02359-7.
- [55] H. Li, W. Shi, H. Shao, ja M. Shao, "The remediation of the lead-polluted garden soil by natural zeolite", *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, nro 1–3, s. 1106–1111, syys 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.067.
- [56] A. Moirou, A. Xenidis, ja I. Paspaliaris, "Stabilization Pb, Zn, and Cd-contaminated soil by means of natural zeolite", *Soil Sediment Contam. Int. J.*, vol. 10, nro 3, s. 251–267, touko 2001, doi: 10.1080/20015891109248.
- [57] A. A. Mahabadi, M. A. Hajabbasi, H. Khademi, ja H. Kazemian, "Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite", *Geoderma*, vol. 137, nro 3–4, s. 388–393, tammi 2007, doi: 10.1016/j.geoderma.2006.08.032.
- [58] S. Martins *ym.*, "Differential responses of photosynthesis, yield and soil properties 4 years after a single application of zeolites and biochar in a rainfed olive orchard", *Soil Use Manag.*, vol. 40, nro 2, s. e13045, huhti 2024, doi: 10.1111/sum.13045.
- [59] T. Głąb, K. Gondek, ja M. Mierzwa–Hersztek, "Biological effects of biochar and zeolite used for remediation of soil contaminated with toxic heavy metals", *Sci. Rep.*, vol. 11, nro 1, s. 6998, maaliskuu 2021, doi: 10.1038/s41598-021-86446-1.
- [60] A. Satriani, S. Lovelli, C. Belviso, ja A. Comegna, "Effect of waste-derived synthetic zeolite on soil hydraulic properties and soil water storage parameters in sandy-loam soils", *Catena*, vol. 259, s. 109395, marraskuu 2025, doi: 10.1016/j.catena.2025.109395.
- [61] H. M. Ibrahim ja A. G. Alghamdi, "Effect of the particle size of clinoptilolite zeolite on water content and soil water storage in a loamy sand soil", *Water*, vol. 13, nro 5, s. 607, helmikuu 2021, doi: 10.3390/w13050607.
- [62] S. Hazrati, S. Khurizadeh, ja A. R. Sadeghi, "Application of zeolite improves water and nitrogen use efficiency while increasing essential oil yield and quality of *Salvia officinalis* under water-deficit stress", *Saudi J. Biol. Sci.*, vol. 29, nro 3, s. 1707–1716, maaliskuu 2022, doi: 10.1016/j.sjbs.2021.10.059.
- [63] A. Al-Busaidi, T. Yamamoto, M. Inoue, A. E. Eneji, Y. Mori, ja M. Irshad, "Effects of zeolite on soil nutrients and growth of barley following irrigation with saline water", *J. Plant Nutr.*, vol. 31, nro 7, s. 1159–1173, kesäkuu 2008, doi: 10.1080/01904160802134434.
- [64] M. Yuvaraj ja K. S. Subramanian, "Development of slow release Zn fertilizer using nano-zeolite as carrier", *J. Plant Nutr.*, vol. 41, nro 3, s. 311–320, helmikuu 2018, doi: 10.1080/01904167.2017.1381729.
- [65] A. K. Bansawal, S. S. Rayalu, N. K. Labhasetwar, A. A. Juwarkar, ja S. Devotta, "Surfactant-modified zeolite as a slow release fertilizer for phosphorus", *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, nro 13, s. 4773–4779, kesäkuu 2006, doi: 10.1021/jf060034b.
- [66] M. Radziemska ja Z. Mazur, "Content of selected heavy metals in Ni-contaminated soil following the application of halloysite and zeolite", *J. Ecol. Eng.*, vol. 17, nro 3, s. 125–133, helmikuu 2016, doi: 10.12911/22998993/63336.