



**Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2022**



**Biológiai és fotokémiai eljárások kombinált alkalmazása a
szennyvíztisztításban**

Készítette: Paczona Boglárka

Témavezetők: Szabóné Dr. Bárdos Erzsébet, Molnár Miklós

Mérnöki Kar, Környezeti és Szervetlen Fotokémiai Kutatócsoport

A pályamunka lezárásának dátuma: 2022. április 18.

Tartalomjegyzék

Tartalmi összefoglaló	1
1 Bevezetés.....	2
2 Irodalmi áttekintés.....	4
2.1 Szennyvíztisztítás.....	4
2.1.1 Eddigi módszerek	5
2.1.2 Kombinált eljárások.....	6
2.2 Új szorbens: Alginit	7
2.3 Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások	10
2.4 Heterogén fotokatalízis	11
2.4.1 A katalizátor	12
2.4.2 Lehetséges alkalmazási területek.....	14
2.4.3 Fotokatalitikus megoldások a szennyvíztisztításban	15
2.4.4 Természetes szerves anyagok heterogén fotokatalitikus reakciói	16
3 Célkitűzés	18
4 Kísérleti rész.....	19
4.1 Felhasznált anyagok.....	19
4.2 A reaktor	19
4.3 Aktinometria	20
4.4 A minták kezelése	22
4.5 Minták analízise	22
4.6 Alginit szervesanyag-tartalmának kioldása	23
5 Kísérleti eredmények.....	24
5.1 Az oldatok stabilitása	24
5.2 Az alginit felülúszó heterokatalitikus bontása	24
5.2.1 AF1 minta vizsgálata	24
5.2.2 AF2 minta vizsgálata	27
5.2.2.1 Heterogén fotokatalízis: Degussa P25 TiO_2 + UV.....	27
5.2.2.2 Kombinált eljárás: heterogén fotokatalízis + H_2O_2	28
5.2.2.3 Heterogén fotokatalízis és az ózonizálás kombinációja.....	30
5.2.3 AF3 és AF4 minta vizsgálata.....	32
5.3 Az alginiten történő biológiai bontás és a fotokatalitikus oxidáció kombinációja	35
5.3.1 Biológiai bontás után fotooxidáció.....	36
5.3.2 Fotokatalitikus bontás után alginites kezelés.....	39
6 Összefoglalás.....	43
Köszönetnyilvánítás.....	45
Irodalomjegyzék	46
Mellékletek	48

Tartalmi összefoglaló

A Pannon Egyetem kutatói hatékony, korszerű és gazdaságos kémiai víztisztítási módszer fejlesztését, kidolgozását tűzték ki célul, melyben szorbensként a természetben előforduló olajpalakőzetet, az alginitet alkalmazzák. Az új technológia utolsó egysége egy oxidációs eljárás, amely a tisztítási sor végén megakadályozza az olajpalából kioldódó természetes szerves anyagok, vagy az esetleg lemosódott bomlástermékek kikerülését a rendszerből.

Kutatómunkám során heterogén fotokatalízis alkalmazásával tanulmányoztam az olajpalából kioldódó természetes szerves anyagok bomlását. Katalizátorként Degussa P25 titán-dioxidot használtam, párhuzamos vizsgálatokkal követtem nyomon a kísérletek reprodukálhatóságát. Megállapítottam, hogy a fotokémiai eljárás hatékonysága H_2O_2 hozzáadásával, valamint ózonizációval történő kombinálással jelentősen nem növelhető az adott kísérleti körülmények között.

Vizsgáltam a biológiai folyamat és a fotooxidáció kombinálhatóságát. A modellvegyületként alkalmazott *p*-nitrofenol az olajpalával történő érintkeztetés során bonthatónak bizonyult. A biológiai kezelés után kapott oldat TOC értékének csökkentése érdekében fotokatalitikus oxidációt alkalmaztam. Bár a szerves széntartalom alig változott, de a szerves anyagok további átalakulása megfigyelhető volt.

Az alginites vizsgálatok során adódott olyan vegyület is, például a „Supragil WP”, amely a biológiai kezelés alatt nem bomlott. Ez esetben a folyamatok sorrendjének megfordításával próbálkoztunk megoldást találni a problémára: először fotooxidációval degradáltuk a modellvegyületet – különböző ideig világítottam be a Supragil oldatát –, majd a bomlástermékeket is tartalmazó oldatot érintkeztettük az olajpalával. A fotokatalízist követően a megváltozott kémiai környezet (alacsonyabb pH és Supragil-koncentráció, köztitermékek jelenléte) az olajpalán élő mikroorganizmusok számára kedvezőbb volt, ennek következtében megvalósult a Supragil biológiai úton történő eltávolítása olajpala jelenlétében.

Kulcsszavak: heterogén fotokatalízis, olajpala, titán-dioxid, *p*-nitrofenol, Supragil, természetes szerves anyagok

1 Bevezetés

Az élet nélkülözhetetlen alapfeltétele a víz, melynek tisztán tartása napjaink társadalmának legfontosabb feladata. A folyamatosan növekvő népesség egyre hatékonyabb ipari és mezőgazdasági termelést igényel, sokszor a környezet rovására is.

A fejlett ipari országok vízszükséglete többszöröse a természetes vízkörforgás által biztosított mennyiségnek, így egyre nagyobb mértékben kerül hasznosításra ezekben a térségekben a rétegvíz. Ez azonban a talajvíz csökkenését okozza, ami a mezőgazdasági tevékenységeket nehezíti. Ennek elkerülése érdekében fontos a szennyvizek minél hatékonyabb tisztítása, majd visszajuttatása a természetes körforgásba. Emellett nagy hangsúlyt érdemes fektetni a megfelelő hulladékgazdálkodási stratégiára is. Szelektív hulladékgyűjtéssel és újrahasznosítással csökkenthető a környezeti terhelés, illetve minimalizálható az értékes anyagok azon mennyisége, melyek kikerülnének a körforgásból, és így a bolygó hasznosítható anyagkészletének kimerülését idéznék elő.

A szennyvíztisztításban alkalmazott fizikai, illetve biológiai eljárásokkal hatékonyan távolítható el a szennyező anyagok nagy része. Azonban egyre jelentősebb mennyiségben kerülnek az élővizekbe olyan toxikus anyagok, amelyek lebontása nem megvalósítható a konvencionálisnak számító vízkezelési módszerekkel. Ezért a biológiai tisztítás után további lépésre, lépésekre van szükség. Megoldás lehet különböző adszorbensek vagy oxidációs folyamatok alkalmazása.

Hazánkban nagy mennyiségben fordul elő különleges összetételű olajpala, amelyet elsősorban talajjavításra használnak, de felmerült adszorbensként történő alkalmazása is a szennyvíztisztításban. Az olajpala lemezes, üledékes kőzet. Jellegzetes szervesanyag-tartalommal rendelkezik, amelynek egy része szerves oldószerekkel kioldható (bitumen), a többi azonban nem, vagy alig extrahálható. Tartalmaz vízzel kioldható természetes humuszanyagokat is, melyeket a felhasználás előtt vagy után el kell távolítani a vizes közegből.

A Pannon Egyetem kutatói hatékony, korszerű és gazdaságos kémiai víztisztítási módszer megalkotását tűzték ki célul, melyben adszorbensként a környezetbarát olajpalát alkalmazzák. Azonban az új technológia során az alginitből természetes szerves anyagok, esetleg lemosódott bomlástermékek kerülhetnek a vízbe, így szükséges egy oxidációs egység beépítése a folyamat végére, mellyel megakadályozható a nemkívánatos vegyületek kikerülése a rendszerből.

A Környezeti és Szervetlen Fotokémiai Kutatócsoport tagjainak feladata az oxidációs eljárás optimalizálása, 2019-ben ebbe a munkába kapcsolódtam be.

A szerves anyagok mineralizációját az elmúlt évtizedekben több kutatócsoport részletesen vizsgálta nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alkalmazásával. Közös elv, hogy különböző folyamatok során nagy reakciókészségű gyököket állítanak elő, melyek hatékonyan bontják a jelenlévő szennyeződések [1]. Az ebbe a csoportba tartozó heterogén fotokatalízis megannyi kedvező tulajdonsága miatt napjaink egyik leginkább kutatott területe.

Laboratóriumi munkám során fotokatalitikus módszerek alkalmazásával vizsgáltam az alginitből kioldódó természetes szerves anyagok, illetve a modellvegyületként alkalmazott szennyezőanyagok és bomlástermékeik mineralizációját.

2 Irodalmi áttekintés

2.1 Szennyvíztisztítás

Az Egészségügyi Világszervezet (WHO) becslései szerint a jelenlegi növekedés mellett 2025-re a Föld népessége elérheti a 8,5 milliárd főt, így a vízszükséglet meghaladhatja a bolygó ivóvíz-ellátás kapacitását. A vízgyűjtők védelme és a vízvisszanyerés korunk alapvető feladataivá váltak a növekvő kereslet kielégítése érdekében. A készletek eloszlásában nagy különbségek érzékelhetők, így a különböző országok a fenyegető helyzet leküzdésére más-más új technológiákat próbálnak kidolgozni, melyekkel megoldható a minőségi ellátás biztosítása [2]. Nagy hangsúlyt fektetnek a hatékony szennyvíztisztításra. Megvalósításának egyik kulcsa lehet az új, környezetbarát technológiák alkalmazása, akár különböző eljárások kombinációjával.

A szennyvíztisztító telepek nagymértékben hozzájárulnak az üvegházhatású gázok kibocsátásához, és a globális energiaigény 3 % -át fedik le [3]. A népesség növekedése miatt az energiaigény a következő évtizedben várhatóan megduplázódik, ezért nagyon fontos a szennyvíztisztító létesítményekben az energia felhasználásának hatékonyabbá tétele, valamint olyan módszerek kidolgozása, amelyek csökkenthetik az üvegházhatású gázok kibocsátását. A szennyvíztisztítók teljes szén-dioxid-mentesítése csak különféle energiamegtakarítási módok és megújuló energiaforrások összekapcsolása révén valósulhat meg.

Szennyezett vízről akkor beszélünk, amikor olyan anyag kerül a vízbe, amely annak emberi fogyasztásra való alkalmazhatóságát csökkenti, illetve korlátozza, vagy teljesen gátolja a vízi élőlények élettevékenységét [4].

A szennyvizeket négy csoportba sorolhatjuk keletkezésük és összetételük alapján:

- Kever (városi) szennyvíz
- Ipari szennyvíz
- Mezőgazdasági szennyvíz
- Háztartási és intézményi szennyvíz

A különböző csoportok eltérő fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságokkal rendelkeznek. A háztartási szennyvíz nagy mennyiségben tartalmaz szerves anyagokat, ám ezek jelentős része biológiailag jól bontható. Nagyobb problémát jelent, hogy a különböző iparági szennyvizek végcélja szintén a közcsatorna. A biológiailag könnyen bontható szennyeződések tartalmazó szennyvizek semmilyen veszélyt nem jelentenek, ugyanakkor az olyanok, amelyek toxikus anyagtartalma nagy, a lakossági szennyvíztisztítóba kerülve a

biológiai lebontásért felelős mikroorganizmusok pusztulását okozhatják. A tisztítási vagy kibocsátási határértékek sokféle szerves és szervesetlen komponensre rögzítettek az egyes országok szabványrendszerében. A veszélyes anyagokat tartalmazó szennyvizet közcsonthoz juttató vállalatoknak előtisztítási feladatuk van, a szennyezők koncentrációját kötelesek a megfelelő határértékek alá csökkenteni.

Fontos megemlíteni a hőszennyezést is, amely felboríthatja a befogadó vízi élővilág egyensúlyát. Meleg víz kijuttatása hőmérsékleti rétegződést okozhat. A felső meleg rétegben kisebb mértékű az oxigén beoldódása, ami súlyos következményekkel jár az élőlények számára.

Belátható, hogy a szennyvizek tisztítása szükséges, hiszen a befogadó élővilágának alkalmas életfeltételeket meg kell teremteni, annak oxigénháztartását meg kell óvni, valamint az eutrofizációt is megakadályozhatjuk, illetve csökkenthetjük megfelelő tisztaságú víz kijuttatásával [4].

2.1.1 Eddigi módszerek

A szennyvíztisztítás célja a befogadó lebontó képességét meghaladó szennyezés rendeletben meghatározott mértékű elbontása, visszatartása vagy szilárd formában való elkülönítése (szennyvíziszap). A szennyvíz tisztítási módja nagymértékben függ annak jellegétől, de általánosan három fő lépést különböztetünk meg.

Első fokozat: A csatornahálózatból a szennyvíz a tisztítótelep mechanikai tisztítási fokozatába kerül, amelyben először a rácsszemetet és a homokot fogják ki. A homokfogó a nehéz szemcsés, ülepedő anyagokat választja le, adott áramlási sebesség mellett, a könnyebb szerves pelyheket tovább engedi. A következő állomás az olaj- és zsírfogó, itt a (kisebb sűrűségük következtében) felülúszó anyagokat választják le. Ezután a szennyvíz nagy ülepítő medencékbe kerül, melyekben körülbelül két órát tartózkodik. Az előüleptetés időtartalma alatt a nem oldott, ülepíthető lebegőanyagok (iszapként) a medencék fenekén rakódnak ki. A keletkezett iszapot tárolóba kotorják [5].

Második fokozat: Az ülepítő medencék után történik a szennyvíz biológiai tisztítása. Ez a folyamat aerob és anaerob körülmények között egyaránt végbe mehet attól függően, hogy a közreműködő mikroorganizmusok a tápanyag-lebontó tevékenységükhöz igényelnek-e oxigént vagy sem. A kommunális és ipari szennyvizek tisztításában jelenleg az aerob tisztítás a legelterjedtebb, de – különösen a nagy szervesanyag-terhelésű szennyvizek esetén – egyre inkább felmerül az anaerob tisztítás szükségessége is, mivel ezeknek a nagy oxigénbevitel miatt igen jelentős az energiaigénye. A biológiai szennyvíztisztítás legfontosabb eredménye, hogy

hatására a BOI (biológiai oxigén igény) jelentősen csökkenthető, és ezzel a víz oldott oxigén koncentrációja elérheti a magasabb rendű élő szervezetek, pl. a halak számára szükséges értéket [5, 6].

Harmadik fokozat: A kémiai vagy harmadlagos tisztítást csak indokolt esetben végzik el, ugyanis ez a legköltségesebb eljárás. A felszíni vizeket az utóbbi időben egyre több mikro szennyezőanyag és növényi tápanyag terheli. Ezeknek az anyagoknak a kívánt mértékű eltávolítása történhet adszorpcióval vagy kémiai úton is [6, 7].

Az adszorpciós eljárás megvalósítható nagy felületű adszorbensek (pl. aktívszén) vagy egyéb membrános eljárások alkalmazásával. Hátránya, hogy a szén veszít adszorpciós képességéből, illetve valamennyi szén a megtisztított vízbe is kerülhet. A membrános tisztítás hatékony szennyeződés eltávolító, egy szűrő élettartama (a kezelt szennyvíztől függően) akár 10 év is lehet [4].

A vegyszeres kezelést lehet a biológiai tisztítás után, de lehet előtte is alkalmazni. Ha a szennyvízben toxikus anyagok fordulnak elő, akkor célszerű a biológiai tisztítás előtt elvégezni a kémiai tisztítást, ugyanis a szennyező vegyületek gátolhatják a mikroorganizmusok működését. Azt, hogy a biológiai tisztítást megelőzően szükség van-e kémiai tisztításra, a KOI (kémiai oxigén igény) és a BOI összehasonlításával döntenek el. Amennyiben a természetes vízi fauna működését, így a víz öntisztuló képességét akadályozó toxikus anyagok vannak a vízben, akkor a KOI magasabb szerves anyag koncentrációt jelezhet, mint a BOI. Ez esetben a biológiai tisztítást a víz toxicitásának kémiai úton történő csökkentése kell, hogy megelőzze. Egyre elterjedtebben alkalmaznak oxidációs eljárásokat a folyamatok kiegészítéseként [5,6].

2.1.2 Kombinált eljárások

A fix ágyas bioreaktor és az ózonizációs folyamat kombinációját már hatékonyan alkalmazzák a települési szennyvíz tisztítása során [4].

Cellulózrost ipari feldolgozásakor keletkező szennyvíz tisztítása ma már oxidációs eljárásokkal történik. A bomlást különböző adalékokkal segítik elő: hidrogén-peroxiddal, ózonnal, nátrium-hipoklorittal, valamint ezek kombinációjával [8].

A mosó- és felületaktív anyagok lebomlásának mértéke katalitikus ózonizáció esetén jelentősen nagyobb, mint az egyszerű módszernél. Bizonyított, hogy a katalitikus ózonképződés hatékonyan alakítja át a biológiailag le nem bomló felületaktív anyagokat a szennyvízben könnyen bontható vegyületekké, ami azt jelenti, hogy ez módszer a biológiai oxidáció hatékony kiegészítő folyamata lehet [8].

Egy másik módszer az elektrokoagulációs (EC) eljárás is hatékony víz- és szennyvíztisztítási módszernek bizonyult, mivel képes eltávolítani a különféle szennyeződések, és képes kezelni a szennyező anyagok minőségi és mennyiségi ingadozásait. Az EC folyamat teljesítménye jelentősen javítható a lebomlási folyamatok kombinációjával. Ez történhet Fenton reakcióval, vagy módosított változataival (pl. elektro-Fentonnal, foto-Fentonnal), fotokatalízissel, ózonizálással, közvetett elektrokémiai oxidációval, anódos oxidációval és szulfát-gyök alapú fejlett oxidációs folyamatokkal, mely irányokba jelenleg is folynak kutatások [9].

2.2 Új szorbens: Alginit

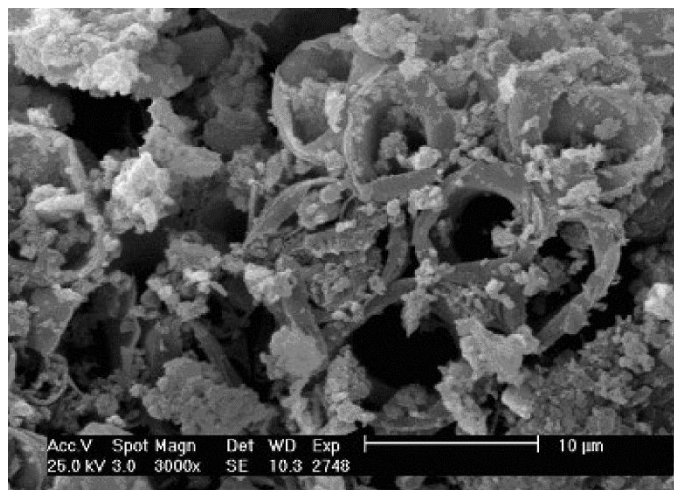
Az alginit a természetben előforduló olajpalakőzet, amely az eddigi kutatások alapján 4 millió év alatt keletkezett, megkövesedett (alga) biomasszából és agyaggá mállott bazalttufából áll (2.1. ábra). Felfedezése 1973-ban Pula település közelében történt Magyarországon. Hazánkban emellett több jelentős alginitkészlet is található Gérce, Várkesző és Egyházaskesző térségében.



2.1. ábra: Alginit [10].

Az alginitlepek kialakulása vulkáni működések eredményei. A vulkánok csökkenő tevékenysége nyomán krátertavak keletkeztek. A nyugodt vizű tavakba sok ásványi anyag tudott beoldódni, így tápanyaggazdaggá váltak. Ebben a közegben megjelentek az algák és egyéb élőlények, melyek anaerob körülmények között egy iszapszerű szerves üledéket hoztak létre, ami az évmilliók során végbemenő átalakulások folytán a ma ismert kőzetté tömörödött.

Az alginit három fő komponensből épül fel, arányuk rétegenként eltérő. Tartalmaz agyagásványokat (pl. montmorillonitot, illitet, kaolinitet), karbonátokat (pl. dolomitot, kalcitot, aragonitot) és szerves anyagokat, melyek főként a *Botryococcus braunii* zöld algából (2.2. ábra) származnak. Ezen felül amorf anyagok is megtalálhatóak az olajpalában, fő tömegüket kova és rosszul kristályosodott agyagásványok adják [11].



2.2. ábra: A pulai alginitben a *Botryococcus braunii* mikroalga maradványának elektronmikroszkópos képe [12].

Mivel az alginit nagy mennyiségben tartalmaz duzzadó agyagásványokat (pl.: montmorillonitot), így képes a talaj vízháztartásán javítani, illetve szűrni a talajvíz szennyeződéseit is. Saját térfogatának megfelelő vízmennyiséget tud megkötni anélkül, hogy térfogata jelentősen megnőne. Kiváló szorpciós tulajdonsága révén jelentősen csökkenti a talaj tápanyagtartalmának kimosódását.

Az agyagásványok felületén lévő szerves anyagok kitűnő szorbensei a hidrofób vegyületeknek, így alkalmasak szerves és szervetlen anyagok megkötésére. A megkötődött anyagok az idő előrehaladtával stabilizálódnak, így a vegyület biológiai hozzáférhetősége, talajban való mozgása és lebomlása gátolható. Előfordulhat azonban instabil kapcsolat is, mely esetben az adszorbeált anyag könnyen deszorbeálódhat. Agyagásványok esetén ezek a szorpciós folyamatok lassan játszódnak le, a kötött vegyületek a biodegradációnak is ellenállnak [12].

Szervesanyag-tartalma miatt az alginit 4-500°C-ra történő melegítésével palaolaj állítható elő, mely a kőolajhoz hasonlóan fűtőanyagként alkalmazható. Azonban ennek kinyerése nem gazdaságos, fűtőértéke alacsony.

Makro- és mikrotápanyag-tartalma is jelentős, de kimutathatók belőle földpátok, magnezit, pirit, geothit és gipsz is, továbbá az olajpala humusz- és

ásványianyag-tartalma is magas. Kedvező összetétele miatt pozitív befolyásoló hatással bír a növényi szervezetekre, épp ezért hatékonyan alkalmazzák talajjavítóként a gyenge termőképességű területeken. Képes javítani a talaj vízmegtartásán, ezáltal, illetve magas tápanyagtartalma miatt a talajba juttatva növeli a termés hozamot.

Elsősorban ezen hatásai révén keltette fel az érdeklődést az alginit, azonban számos más területen is alkalmazható kedvező tulajdonságai miatt. Fontos alapanyag a hőszigetelő gyapot gyártásakor, de használják az üvegkerámiai iparban, a cementgyártáshoz és habüveg készítésekor is [13].

Az olajtermelést és feldolgozást egyre inkább korlátozzák a környezetvédelmi rendeletek, ezért megnőtt az igény arra, hogy az olajipar hatékonyan csökkentse a vegyi adalékok használatát. Fontos, hogy biztonságosabb, kevésbé mérgező anyagokat alkalmazzanak, s mindez gazdaságosan történjen. Így új kutatási terület kezdett kibontakozni, melynek célja annak feltárása, hogy az olajpala, használható-e alternatív, környezetbarát és alacsony költségű anyagként a különböző víz-nyersolaj emulziók tisztítására. Az eddigi vizsgálatok eredményei megerősítették, hogy a természetben előforduló alginit kivételes vízelvonó kapacitást mutat, még a nehéz nyersolajat tartalmazó emulziók esetén is. Kevesebb, mint 1,0 m/m % víz marad hátra az olajban, amely már megfelel az ipari alkalmazásokhoz [14].

Egy tonna alginit 630 liter vizet képes megkötni. Ebből 410 liter azonnal hasznosítható a növények számára. Már alátámasztott, hogy hektáranként 60 tonna körüli alginit alkalmazásával a termés hozam közel 40 százalékkal nőtt, valamint javult a növények szárazságtűrése is [15].

Nagy hatékonysággal alkalmazzák szennyezett talajok tisztításánál, valamint olajtartalmú szennyvíziszapok mentesítésére. A gyógyászatban is használják reumakezelés céljából, hajápolók és kozmetikumok részeként, valamint sugárzóanyag eltávolítására. A cigarettafilterek is tartalmazzák alginitet a károsanyag megkötése céljából [13].

Hazánkban és a környező országokban számos kutatás célozta meg az olajpala felhasználási területeit bővítő technológiai újítások létrehozását. Folyamatosan jelennek meg az újabb szabadalmak ezen a területen. Kutatócsoportunk szorbensként kívánja alkalmazni az alginitet a szennyvíztisztításban. A különböző modellvegyületekkel végrehajtott kísérletek eredményei biztatóak [16]. Ismeretes azonban, hogy a vulkáni másodnyersanyagok tartalmazhatnak kioldható természetes szerves anyagokat, illetve az eltávolítás hatékonyságától függően a kezelt vízben bomlástermékek is maradhatnak. Ezen anyagok eltávolítása érdekében szükséges a tisztítási technológia utolsó lépését egy oxidációs eljárással bővíteni.

2.3 Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (*Advanced Oxidation Processes, AOPs*) közös elve, hogy a folyamatok során nagy reakciókészségű oxidáló ágensek – pl. hidroxilgyök ($\cdot\text{OH}$) és a szuperoxidgyök-anion ($\text{O}_2^{\cdot-}$) – keletkeznek, amelyekkel elérhető a szennyeződések akár teljes mineralizációja is [17]. Az alapján, hogy ezeknek a részecskéknek előállítása milyen módszerrel történik, csoportosíthatjuk az eljárásokat:

Foto-Fenton reakció

Fe^{2+} és H_2O_2 tartalmú rendszerben besugárzás hatására lejátszódó folyamatok során hidroxilgyökök képződnek, melyek oxidálhatják vagy akár teljesen le is bonthatják a szerves szennyeződéseket. A módszer előnye az egyszerű kezelhetőség [17]. Azonban számos nehezítő tényezővel is számolni kell. A reakció során fontosak a megfelelő környezeti paraméterek, így a hőmérséklet, az oldat pH-ja, a Fe^{2+} koncentráció, továbbá a $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ aránya is meghatározó szerepet játszik a lebontás hatékonyságában [18]. Ez az eljárás leginkább a szennyvíztisztításban alkalmazható eredményesen.

Hidrogén-peroxid és ultraibolya sugárzás

Az UV fény és H_2O_2 jelenlétében zajló folyamat során nagy mennyiségben keletkezik oxidáló hatású részecske, hidroxilgyök (2.1) [19]. A H_2O_2 ára ugyan alacsony, azonban a fényelnyelés csak 254 nm-nél kisebb hullámhosszaknál intenzív [20], így a szükséges fényforrás (UV lámpa) ára növeli a költségeket.



Ózon és ultraibolya sugárzás kombinációja

Az ózon nagy reakciókészségű, már önmagában is hatékony oxidálószer ($E^\circ = +2,07 \text{ eV}$). Képes szelektíven oxidálni a telítetlen kettős kötések és az aromás rendszereket. Oxidatív tulajdonsága megfelelő hullámhosszú fénnel történő besugárzással fokozható (2.2), a gerjesztett oxigén atom és a víz reakciójában hidroxilgyökök képződhetnek (2.3), amelyek még nagyobb oxidációs potenciállal ($E^\circ = +2,8 \text{ eV}$) rendelkeznek [21].



Vákuum-ultraibolya fotolízis

Az ultraibolya sugárzás 185 nm-nél kisebb hullámhosszú tartományát nevezzük vákuum-ultraibolyának. Az adott hullámhosszú fénnyel való besugárzás speciális fényforrást igényel, így az eljárás költséges. Az előzőekhez hasonlóan itt is oxidatív gyökök keletkeznek, melyek a szennyeződések mineralizációját okozzák. A módszer alkalmazásával akár gáz halmazállapotú szennyezőanyagok bontása is lehetséges [22].



Heterogén fotokatalízis

Kedvező tulajdonsága miatt napjainkban az egyik leginkább kutatott területe a nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak. Szakmai munkám során ezzel az eljárással foglalkoztam, elvi lényegét a következő fejezetben ismertetem.

2.4 Heterogén fotokatalízis

A szilárd és folyadék fázisból álló rendszerben lejátszódó reakciókra már az 1800-as években felfigyeltek, azonban csak 1955-ben sikerült helyesen értelmezni a tapasztaltakat. A reakciók gyakorlati alkalmazása alig pár évtizede kezdett fejlődésnek indulni párhuzamosan a félvezetőkkel folytatott kutatásokkal.

A félvezető részecskék jelenlétében, fény hatására a folyadékfázis molekuláinak lejátszódó reakcióit nevezzük heterogén fotokatalízisnek. Az ilyen rendszerben három féle folyamat valósulhat meg:

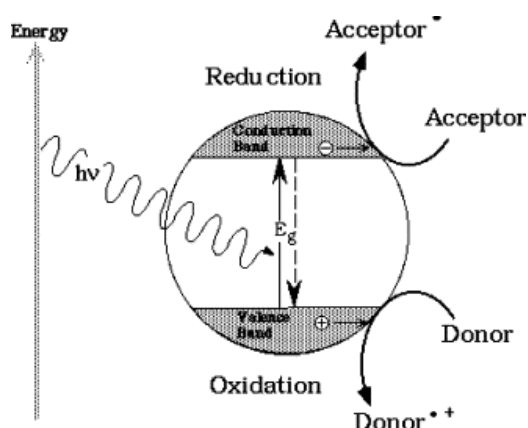
Katalizált fotokémiai reakció során az alapállapotú félvezető katalizátorként vesz részt a felületén adszorbeált gerjesztett molekula reakciójában.

Fotoindukált (érzékenyített) reakcióban a gerjesztett félvezető reagál a felületén adszorbeált alapállapotú molekulával.

Fotoindukált katalitikus reakció esetén az elsődleges fotokémiai reakcióban katalitikusan aktív részecske keletkezik [23].

A kisméretű félvezetők a heterogén fotokatalitikus rendszerek esszenciális komponensei. Jellemzőjük a telített vegyértéksáv (*valence band, vb*) és az üres vezetési sáv (*conduction band, cb*), valamint a közöttük található, anyagi minőségre jellemző energiaszélességű (E_g) tiltott sáv. A vezetési sávba elektron kerülhet a vegyértéksávból [24], azonban az elektronátmenet csak akkor valósul meg, ha a gerjesztő energia legalább akkora, mint a katalizátor tiltott sáv szélessége. Fénnyel történő gerjesztés során a foton energiájának ($h\nu$) nagyobbak kell lennie, mint E_g , és akkor elektron kerül a vezetési sávba, miközben a vegyértéksávban egy pozitív „lyuk”-at hagy hátra (2.3. ábra). Az így elkülönült töltések a részecske belsejében vagy annak

felületén is rekombináldhatnak, azaz mindkét töltéshordozó megszűnik, miközben energia szabadul fel [25]. Ha csak ez a folyamat játszódik le, a félvezető nem mutat fotoaktivitást. A rekombinációval a felületi töltésátviteli folyamatok versengenek. A vezetési sáv alsó energia szintje az elektron aktuális redukciós potenciálját, míg a vegyértéksáv felső energiaszintje a lyuk oxidáló képességét határozza meg. Az adszorbeált molekulát a vezetési sáv elektronja redukálhatja, ha a molekula redoxipotenciálja pozitívabb, mint a vezetési sáv potenciálja. A lyuk akkor oxidálhat (vehet fel elektront), ha negatívabb az adszorbeált anyag redoxipotenciálja, mint a vegyértéksáv potenciálja [23].



2.3. ábra: Félvezető szemcsében lejátszódó folyamatok [24].

1972-ben új fejezet nyílt a katalízisben, amikor *Fujishima és Honda* fotoelektrokémiai cellában fényenergia segítségével, TiO_2 felhasználásával sikeresen vizet bontott [26, 27]. A fotoelektrokémiai cellában anódként TiO_2 -ot, katódként Pt elektródot alkalmaztak, s az anódot fénnel gerjesztve oxigén és hidrogén fejlődését tapasztalták. Ez a felfedezés felkeltette az érdeklődést a heterogén fotokatalitikus reakciók iránt, ami napjainkban is egy intenzíven kutatott területe a fotokémiának.

A szennyvízben számos olyan ártalmas anyag található, melyek mennyisége ózonizációs bontással nem minden esetben csökkenthető a megengedett egészségügyi határérték alá. Fotokémiai módszerrel azonban a károsanyagtartalom tovább csökkenthető, így jelentős kutatások zajlanak ennek nagyléptékű megvalósítása érdekében [23].

2.4.1 A katalizátor

A félvezető anyagok szerkezetükből eredően a környezeti paraméterek alapján viselkedhetnek szigetelőként és vezetőként is. A vezetés történhet a pozitív lyukak vándorlásával (NiO , Cr_2O_3 , Cu_2O), ezeket a vegyületeket *p*-típusú vezetőnek hívjuk, vagy

megvalósulhat a vezetés elektronvándorlás révén is (TiO_2 , ZnO , CdS , SrTiO_3 , SnO_2), ez esetben *n*-típusú félvezetőről beszélhetünk [25].

Fontos, hogy a katalizátorként alkalmazandó félvezető fotokatalitikusan aktív, kémiai és biológiailag inert, könnyen gyártható és nem utolsó sorban olcsó legyen.

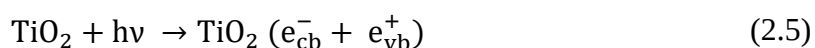
Az eddigi kutatások alapján a vizsgált félvezető katalizátorok (pl.: ZnO , CdS , WO_3 , Fe_2O_3 , TiO_2) közül a TiO_2 bizonyult a leghatékonyabbnak, azonban más félvezető oxidok (pl. ZnO , Cu_2O , MoO_3) és szulfidok (pl. PbS , CdS) fotokatalizátorként történő alkalmazhatóságára is folynak laboratóriumi vizsgálatok [28].

A TiO_2 -ot számos területen alkalmazzák, így megtalálható kozmetikai termékekben, naptejekben (véd az UV-A és az UV-B sugárzástól), fogkrémekben, festékekben, napelemekben. Fontos megemlíteni egészségügyi szempontból káros hatását is. A vegyület finom pora képes bediffundálni a szövetekbe, és ott elősegíti a szabadgyökök képződését, amelyek DNS károsodást okoznak [29].

A TiO_2 -nak három módosulata fordul elő a természetben: a rombos brookit, a tetragonális kristályszerkezetű anatáz és rutil. Termodinamikailag ez utóbbi a legstabilabb, a másik két módosulat hevítés hatására rutillá alakul. A brookit előállítás költséges, ezért fotokémiai vizsgálatokhoz általában csak az anatázt és a rutilt használják. Az anatáz gerjesztéséhez szükséges energia 3,2 eV, ami körülbelül a 384 nm-es foton energiájának felel meg, rutil esetén ez az energia 3,0 eV ($\lambda=411$ nm) [30]. Általában az anatáz valamivel nagyobb fotoaktivitást mutat, mint a rutil, de a reakciókörülményektől függően eltérő fotoaktivitások tapasztalhatók. A katalízis hatékonysága jelentősen függ a szilárd fázis és a folyadék fázis között lejátszódó elektronátmenettől, azaz ebből következően a félvezető részecske méretétől és fajlagos felületének nagyságától [27], de fontos paraméter a reakcióelegy pH-ja, illetve a besugárzó fény intenzitása is.

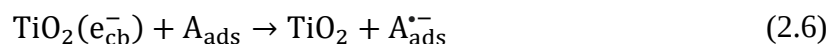
Környezetvédelmi technológiákban általában a rutil és az anatáz 1:4 arányú keverékét alkalmazzák, mivel ez nagyobb hatékonyságot mutat, mint a tiszta komponensek. Laboratóriumban az úgynevezett Degussa P25 TiO_2 katalizátort használjuk, mely $76,3 \pm 1,5\%$ anatázt, $10,6 \pm 0,3\%$ rutilt és $13,0 \pm 1,5\%$ amorf fázist tartalmaz [25].

Gerjesztés során az alábbi reakciók játszódnak le:

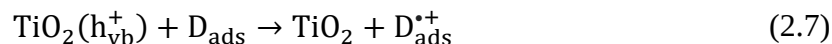


A keletkezett részecskepár rekombinálódhat, illetve a rekombinációval versengenek a felületi töltésátviteli folyamatok.

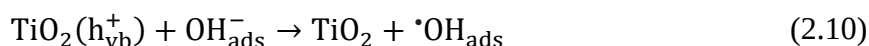
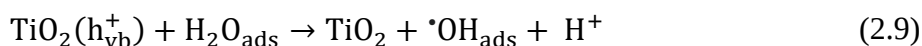
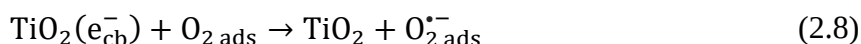
Az elektron képes redukálni egy, a félvezető szemcse felületén adszorbeálódott akceptor molekulát:



A vegyértéksávban maradt „lyuk” egy donor molekulától képes elektront felvenni:



Vizes közegben, oxigén jelenlétében a következő reakciók játszódhatnak le:



2.4.2 Lehetséges alkalmazási területek

Számos kutatás bizonyítja, hogy a napenergia hasznosítása révén az eddig csupán extrém körülmények között bontható ártalmas anyagok jelentős része is átalakítható fotokémiai reakciók segítségével – klórozott alifás, illetve aromás szénhidrogének, alkoholok, aminok, szerves savak, fenolok – egyszerű szervetlen vegyületekké (kloridokká, nitrátokká), vízzé és szén-dioxiddá, azaz mineralizálhatók [31]. A hatékonyság természetesen függ a katalizátor aktivitásától és mennyiségétől, a bevilágítási időtől, az oxigén koncentrációjától, valamint a szennyezőanyag minőségétől és mennyiségétől. Az ipari megvalósítást nehezíti az a tény, hogy a szuszpendált katalizátor visszanyerése a folyadékfázisból szűrés, mosás és regenerálás útján jelentősen növeli a technológiával járó költségeket. Ennek kiküszöbölésére a katalizátort célszerű egy erre alkalmas felülethez rögzíteni [32].

A nagyvárosok egyik legfontosabb problémája a levegő tisztán tartása. Ma már több olyan légtisztító berendezést is használnak – akár kórtermekben vagy műtőkben –, melyek a fotokatalízis elvén működnek. A levegőt TiO_2 szemcsék között átáramoltatva a káros anyagok (pl. NO_x , SO_x , CO , CH_2O , kórokozók) adszorbeálódnak a katalizátor felületén, majd UV fény hatására a reaktív részecskék oxidálják a szennyezőket, melyek kevésbé ártalmas vegyületekké alakulnak (pl. CO_2 és H_2O) [33]. A TiO_2 alkalmas a növények által termelt érést elősegítő etilén bontására is, így szabályozható vele a gyümölcsök érése, vagy épp a virágzás.

Ha egy felületet – legyen az textil, csempe, beton vagy üveg – TiO_2 -dal módosítunk, akkor olyan tulajdonságú anyaghoz juthatunk, amely akár önmagától is megtisztulhat. Az öntisztuló felületek hatékony megoldást jelenthetnek a fertőtlenítésre, amire így a járványok közepette igen nagy szükség van az egészségügyben. Az eljárás elve, hogy 5-10 nm átmérőjű ezüst és titán-dioxid részecskékből kolloid nanodiszperzitet készítenek, mely alkalmas arra, hogy különböző felületekre rögzítve UV fény hatására elpusztítsa a felületre tapadó szennyeződések. Katalizátort tartalmazó réteg vihető fel házfalakra, üvegekre, közlekedési eszközökre, de még útburkolatba is keverhetők a félvezető szemcsék, így akár közvetlenül a kibocsátás helyén megsemmisíthetők a szennyező vegyületek [34]. Ezek a termékek már megtalálhatóak a kereskedelemben, és folyamatosan bővül a kínálat.

2.4.3 Fotokatalitikus megoldások a szennyvíztisztításban

A fotokatalitikus tisztítási módokat igyekeznek beépíteni a végső, a szennyvízkibocsátás előtti utolsó lépésbe. Számos kezelés bizonyítottan hatékony a szennyező anyagok teljes mineralizációjában, vagy akár kevésbé káros melléktermékekké történő átalakításában. Ilyen leginkább tanulmányozott módszer az ultraibolya sugárzás ózonnal ($\text{UV} + \text{O}_3$) vagy H_2O_2 -dal kombinált változata, a Fenton reakció-alapú folyamatok, valamint a heterogén fotokatalízis [35].

Sarria és munkatársai 5-amino-6-metil-2-benzimidazol (AMBI) vegyületet tartalmazó ipari szennyvíz tisztításakor a fotokémiai és a biológiai kezelést együttesen alkalmazták [36]. Az AMBI vegyületeket festékek gyártásához használják, melyek biológiailag nem, vagy csak nehezen bonthatók. Vizsgálták a szennyezőanyagok aktuális koncentrációjának alakulását, a reakcióelegy szerves széntartalmának változását, a toxicitást és a biológiai lebonthatóságot is. Eredményeik alapján a korszerű fotooxidációs folyamat – foto-Fenton – hatásos előkezelésnek bizonyult. *Jamila és munkatársai* papírgyártás során keletkező, magas toxicitású szennyvíz tisztíthatóságát tanulmányozták [37]. A biológiai kezelés után még viszonylag magas kémiai oxigénigényt és nagy toxicitást mértek. Utókezelésként $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ -os eljárást, Fenton és foto-Fenton módszert alkalmaztak. A fotokémiai eljárásokkal jelentősen tudták fokozni a KOI-t növelő szennyeződések eltávolítási hatásfokát, a legjobb tisztítási megoldásnak a foto-Fenton módszert találták. *Oller és munkatársai*, valamint *Rizzo* textilipari, szeszipari szennyvizek kezelését $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV , foto-Fenton módszerekkel és a biológiai eljárás együttes alkalmazásával végezték el. Az ő tapasztalataik szerint is előnyös a biológia+fotokémia kombináció bizonyos szennyezések mineralizálásában [38, 39].

2.4.4 Természetes szerves anyagok heterogén fotokatalitikus reakciói

A kidolgozandó szennyvíztisztítási eljárás adszorbense az alginit természetes eredetű szerves anyagokat (*Natural Organic Matter* - *NOM*) tartalmaz, amelyek a humin és a fulvosavak kategóriájába tartoznak. Dolgozatom következő részében az ilyen anyagok fotokatalitikus lebontásával foglalkozó kutatások eredményeit mutatom be röviden.

Vassal adalékolt titán-dioxidot alkalmaztak gömbalakú aktív szén hordozón huminsavak fotokatalitikus lebontására [40]. 0,6 tömeg% vas mellett tapasztalták a legjobb hatékonyságot 315-400 nm-es besugárzásnál. Cériummal adagolt ZnO-ot is vizsgáltak huminsavak fotokatalitikus lebontása céljából [41]. Megállapították, hogy a katalizátor ígéretes, de a kísérleti eredmények értékelését megfelelő óvatossággal és alaposággal kell végezni a megbízható következtetések levonásához. Huminsavak fotokatalitikus lebontását Fe^{3+} és Zn^{2+} ionokkal adagolt titán-dioxiddal is vizsgálták [42]. A legjobb lebontási teljesítményt 3:2 Fe:Zn aránynál érték el. A pH és különböző szerves ionok jelenléte is befolyásolta a hatékonyságot: pH=2-nél mutatott maximumot, pH=6-nál minimumot. Míg a karbonát és a kloridionok jelenléte csökkentette, addig a szulfát ionoké enyhén növelte a hatékonyságot. Makromolekuláris természetes szerves anyagok fotokatalitikus lebontását ózonizálással növelték ivóvíz tisztításakor [43]. Szinergikus hatást tapasztaltak. Az ózon mennyiségének és a tartózkodási időnek a növelése is emelte a mineralizáció hatékonyságát. Ugyancsak ivóvízben vizsgálták az ózonizálás hatását huminsavak fotokatalitikus lebontására alumíniummal és vassal adagolt TiO_2 nanocsövek jelenlétében [44]. 3:1 Fe:Al esetén volt a legjobb a különböző paraméterek együttes hatásának eredményeként.

A témakörrel foglalkozó publikációkban található olyan eredmény is, amikor a természetes szerves anyagok jelenléte hátráltatta az antropogén eredetű szennyezők lebontását [45], de olyan is, amely azt mutatja, hogy a NOM érzékenyítőként viselkedve elősegítette a szennyezők bomlását. Fontos azt is figyelembe venni, hogy a természetes szerves anyagok jelenléte hogyan befolyásolja az antropogén eredetű szennyezők lebontását.

Tekintettel arra, hogy a természetes szerves anyagok elektrondonorként az antropogén eredetű szerves szennyezőkhöz hasonlóan reagálnak a fotogerjesztett félvezetőkkel, jelenlétükben visszaszorult a klórozott aromás szénhidrogén származékok lebontása TiO_2 nanocsövek, mint fotokatalizátorok alkalmazásakor [46]. Ez a hatás savas pH-n volt jellemző, lúgos pH-n a gátló hatás megszűnt. A karbamazepin gyógyszerhatóanyag titán-dioxid alapú fotokatalitikus lebontásánál is vizsgálták a NOM hatását négy különböző TiO_2 :NOM arány mellett [47]. Megállapították, hogy kis mennyiségű NOM növelte a lebontás hatékonyságát –

valószínűleg a szubsztrát adszorpciójának elősegítése révén –, míg a nagyobb koncentráció esetén ellenkező hatást állapítottak meg [48]. Különböző mezőgazdasági antibiotikumok fotokatalitikus bontásakor is tanulmányozták a NOM szerepét [49]. A hagyományos Degussa P25 és 365 nm-es UV-LED-del működő fotoreaktor használatakor kapott eredmények szerint a NOM hatása szubsztrát-specifikus: gátló és segítő is lehet. Elektronakceptor adalék (O_2 vagy H_2O_2) hozzáadása növelte a lebontás hatásosságát. Különösen kis koncentrációjú peroxid bizonyult költséghatékonyak [49].

Sok közlemény foglalkozik annak vizsgálatával, hogy a természetes szerves anyagok hogyan befolyásolják az aromás vegyületek, poliaromás szénhidrogének (*polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH) degradációját.

Platinával módosított TiO_2 - SiO_2 kombináció esetén UV fényt alkalmazva megvizsgálták, hogy milyen korreláció mutatható ki a PAH-ok szerkezete és fotokatalitikus lebonthatósága között vizes rendszerben [50]. Kimutatták, hogy nagyobb molekulatömeg esetén a katalizátor jelenléte jelentősen gyorsítja a lebomlást, míg kisebb tömegeknél gátolja, vagyis az utóbbi esetben csak fotolízis révén hatékony a bomlás.

Titán-dioxid alapú fotokatalízist és ózonizálást hasonlítottak össze hatékonyság szempontjából a PAH-ok lebontására vonatkozólag [51]. Megállapították, hogy vizes oldatban az ózonizálás, míg talajmintán a fotokatalízis a hatékonyabb. Más szennyezőkkel szerzett tapasztalatok alapján várható, hogy a két módszer együttes alkalmazása szinergikus hatást eredményez. Egy másik munkában a PAH-ok lebontását sós vízben vizsgálták titán-dioxid alapú fotokatalízissel UV sugárzás mellett [52]. A tanulmány célja annak kiderítése volt, miként hatnak a tengervíz természetes mátrix-komponensei a lebontásra, ugyanis a PAH szennyezés jelentős mértékben azokban a vizekben lép fel, melyek tengeri olajfűrótornyokkal vannak kapcsolatban. A PAH-ok bontását azok az aromás vegyületek csökkentették, melyek belső szűrőhatásuk révén az UV sugárzás jelentős hányadát elnyelték [52]. Fenantrén lebontására titán-dioxid katalizátorral reaktort terveztek, az eredmények alapján a módszert ipari alkalmazásra ígéretesnek minősítették [53]. Vassal adalékolt TiO_2 -ot látható tartományú besugárzással alkalmaztak PAH-ok fotokatalitikus lebontására talajmintán [54]. Az adalékolás növelte a fajlagos felületet is. Bázikus közegben nőtt a PAH-ok adszorpciója és bomlásuk mértéke is. A bomlási mechanizmus hidroxileződési, gyűrűbomlási és átrendeződési reakciókat tartalmazott. A fő köztitermékeket is meghatározták, egyik sem volt aromás.

3 Célkitűzés

Egyre nagyobb az igény a környezeti terhelés csökkentésére, melynek elérése érdekében egyre szigorúbb szabályozások lépnek életbe. Életminőségünk megóvása, és egy későbbiekben is élhető környezet biztosítása generációnk számára minden embert érintő feladat.

A Pannon Egyetem kutatói hatékony, korszerű és gazdaságos kémiai víztisztítási módszer fejlesztését, kidolgozását tűzték ki célul, melyben szorbensként a környezetbarát olajpalát alkalmazzák. Az új technológia utolsó egysége egy oxidációs eljárás, amely a tisztítási sor végén megakadályozza az alginitből kioldódó természetes szerves anyagok, vagy az esetleg lemosódott bomlástermékek kikerülését a rendszerből.

A Környezeti és Szervetlen Fotokémiai Kutatócsoport tagjai évek óta foglalkoznak a heterogén fotokatalitikus módszerek kidolgozásával, fejlesztésével. A munkába bekapcsolódva, feladatom az oxidációs eljárás optimalizálása volt.

Szakmai munkám során célom volt Degussa P25 TiO₂ katalizátor jelenlétében, UV fénnel történő bevilágítás mellett megvizsgálni az alginitből kioldódó természetes szervesanyagok degradációját. A bomlás hatékonyságának növelése érdekében a kombinált oxidációs módszerek (pl. H₂O₂ adagolása, illetve ózon átvezetése a bevilágítandó szuszpenzió) tanulmányozását is fontosnak tartottam.

Mivel az adszorbensként alkalmazott olajpala, az alginit különböző mikroorganizmusokat tartalmaz, ezért célszerűnek ítélttem megvizsgálni és összehasonlítani a különböző időpontokban készült alginit felülúszó minták szervesanyag-tartalmát és fotokémiai bonthatóságát.

Vizsgálni kívántuk a biológiai kezelés és a fotooxidáció kombinálhatóságát. A modellvegyületként alkalmazott *p*-nitrofenol az alginittel történő érintkeztetés során bonthatónak bizonyult. Felmerülő kérdés: A biológiai kezelés után kapott oldat TOC értékének csökkentése megvalósítható-e fotokatalitikus oxidáció alkalmazásával?

Az alginites vizsgálatok során adódott olyan vegyület is, például a Supragil WP, amely a biológiai kezelés alatt nem bomlott. Felmerülő kérdés: Megoldást jelent-e, ha megfordítjuk a folyamatok sorrendjét: először fotooxidációval degradáljuk a modellvegyületet – különböző ideig világítom be a Supragil WP oldatát –, majd a bomlástermékeket is tartalmazó oldatot érintkeztetjük az olajpalával?

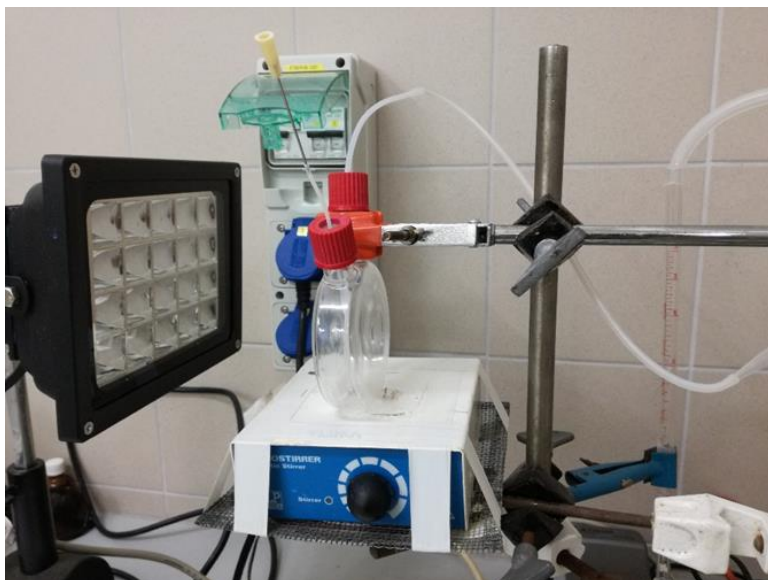
4 Kísérleti rész

4.1 Felhasznált anyagok

A fotokatalitikus reakciók elvégzése során az alábbi vegyszereket használtam: Titán-dioxid (Degussa P25 TiO_2 , Oxálsav $((\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30 % Scharlab Mo. Kft., at), Vas(III)klorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Reanal, a.r.), Kénsav (H_2SO_4 , Reanal, a.r.), 1,10-fenantrolin ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Reanal, a.r.), Nátrium-acetát (CH_3COONa , Reanal, a.r.), Kálium-oxalát ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Reanal, a.r.), Ecetsav (CH_3COOH , Reanal, a.r.), Nátrium-karbonát (Na_2CO_3 , Reanal, a.r.), Kálium-hidrogén-ftalát ($\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{COOK}$, Reanal, a.r.), p-nitrofenol (Reanal a.r.), illetve Nátrium-hidrogén-karbonát (NaHCO_3 , Reanal, a.r.). Oldatkészítéshez Millipore Milli-Q víztisztítóval tisztított vizet használtam.

4.2 A reaktor

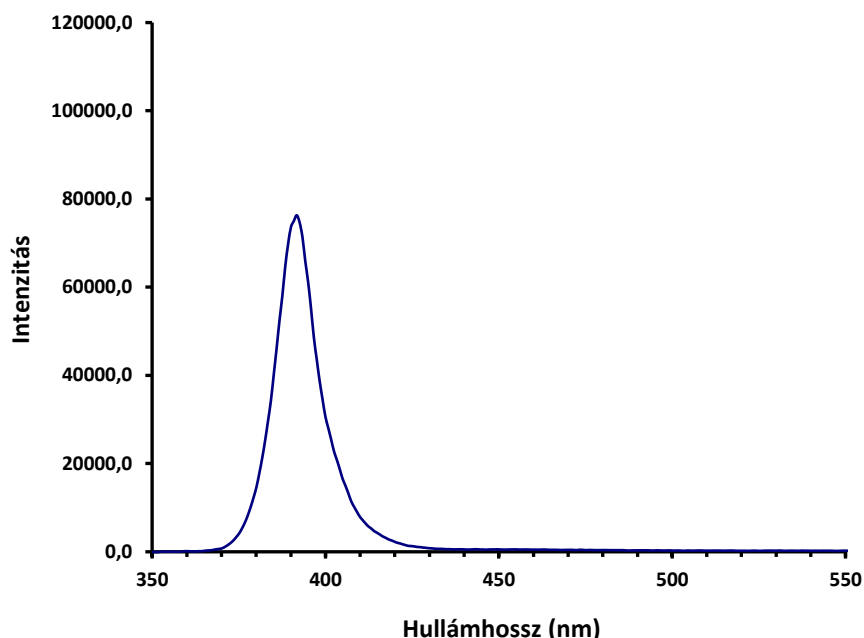
A bevilágításokat egy 100 cm^3 térfogatú, 2 cm szélességű reaktorban hajtottam végre, amelyet a fényforrástól 6 cm-re helyeztem el (4.1. ábra). A szeptummal ellátott csomók egyikén vezettem be a levegőt $10 \text{ dm}^3/\text{h}$ sebességgel. A betáplált levegő egyrészt a folyamatos keveredést, másrészt a folyamathoz szükséges oxigént biztosította. A másik csomkon keresztül végeztem a mintavételt, illetve itt távozott a levegő. A szuszpenzió további homogenizálását mágneses kevertetéssel biztosítottam.



4.1. ábra: A kísérletek elvégzésére szolgáló berendezés.

A bevilágítást UV-LED ($\lambda_{\text{max}}=389 \text{ nm}$) fényforrással végeztem, melynek kisugárzási szinképét a 4.2. ábrán mutatom be. A vizsgálatokhoz szükséges a LED fényintenzitásának

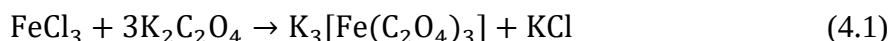
ismerete, melyet kémiai aktinometrálassal határoztam meg. A reakcióelegy hőmérséklete a bevilágítások folyamán nem változott szignifikánsan, mindösszesen 2-3 °C-kal emelkedett, amely nem befolyásolta jelentősen az eredményt, azaz az adszorpciós-deszorpciós viszonyokat, illetve a folyamatok sebességét.



4.2. ábra: A fényforrás (UV-LED) kisugárzási színekepe.

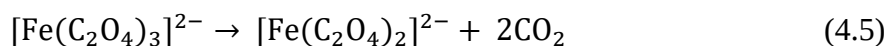
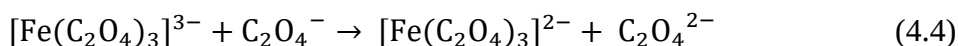
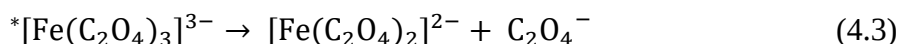
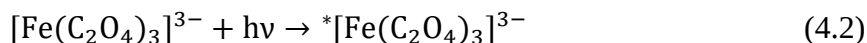
4.3 Aktinometria

Fotokémiai folyamatok jellemzéséhez szükséges tudni az időegység alatt a reaktor térfogategységébe jutó fotonok mennyiségét. Erre kémiai aktinométereket lehet alkalmazni, leggyakoribb eljárás a ferrioxalát-aktinometria. Az ehhez szükséges kálium-[trioxalát-ferrát(III)] komplexet laboratóriumban állítottam elő:



A számított mennyiségű $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ból 20 %-os oldatot készítettem, majd keverés közben $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 30 %-os oldatához adagoltam. Az elegyet 10-15 °C-ra hűtöttem, a kivált kristályokról az anyalúgot leszűrtem. Az átkristályosítás forró vízből történt. Az oldat lehűtése után a kristályokat szívótölcséren szűrtem, néhány cm^3 jeges vízzel mostam, végül levegőn szárítottam. A képződött élénkzöld színű kristályok fényérzékenyek, ezért sötét üvegben tároltam felhasználásig.

A trioxaláto-ferrát(III) kénsavval megsavanyított vizes oldata látható és ultraibolya fénnel történő besugárzás hatására fotoindukált redoxi reakciókban átalakul vas(II)oxaláttá:



A vas(III)komplex fényelnyelése mellett elhanyagolható a vas(II)komplex fényelnyelése, ezért a reakció alatt tekinthetjük úgy, hogy csak a trioxalato-ferrát(III) nyeli el a belépő fotonokat. A keletkező vas(II)ionok koncentrációját az 1,10-fenantrolinnal képzett vas(II)komplex, a trisz-fenantrolin-ferrát(II)komplex fényelnyelése alapján határozzuk meg (M-1. melléklet).

A lámpa bekapcsolását követően 20 percet vártam, hogy a fényintenzitás és a lámpa hőmérséklete állandósuljon. Ezután 60 cm³ savas ferrioxalát oldatot világítottam be, miközben 20 másodpercenként 3 cm³ mintát vettem, amelyből 0,5 cm³-t 25 cm³-es normállombikba adagoltam. Kevés vízzel hígítottam, majd 5 cm³ acetát pufferrel beállítottam az oldat pH-ját, 2 cm³ fenantrolin reagenssel a vas(II)ionokat trisz-fenantrolin komplex formába hoztam. Az oldatot 25 cm³-re töltöttem desztillált vízzel, ezután sötétben állni hagytam kb. 20 percen át. A keletkezett vörös komplex elnyelési sávjának maximuma 510 nm-nél figyelhető meg, így az 510 nm-en leolvasható abszorbancia értékeket ábrázoltam a besugárzási idő függvényében (M-2. melléklet).

A mérési pontokra egyenest illesztettem (4.3. ábra) és az egyenes meredekségéből a Lambert-Beer törvény segítségével számítottam a vas(II) koncentrációjának időbeni változását:

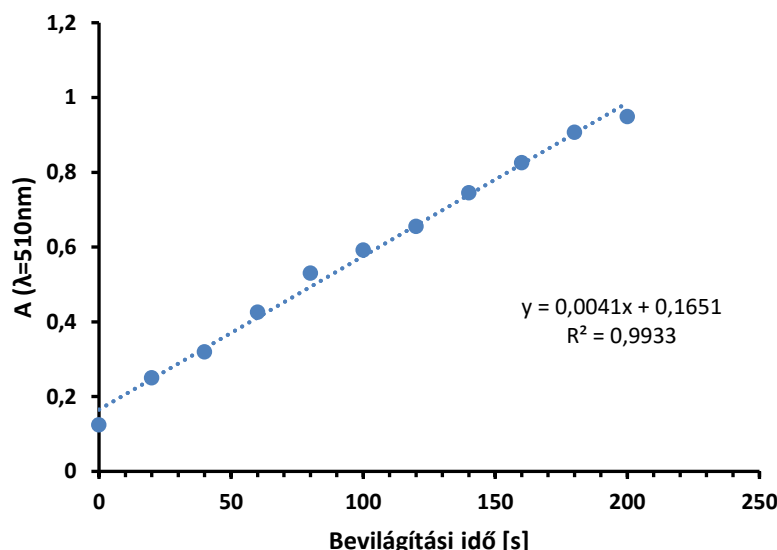
$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = \frac{1}{l \cdot \varepsilon} \left(\frac{dA}{dt} \right) \quad (4.6)$$

Az alkalmazott hígítás (h=12,5), a használt küvetta optikai hossza (l=1cm) és a fenantrolin-komplex moláris fényelnyelési együtthatójának ($\varepsilon=11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\lambda=510 \text{ nm}$ -en), valamint a vas(II) kvantumhasznosítási tényezőjének (389 nm-en $\Phi_{\text{Fe(II)}}=1,21$) figyelembevételével számítottam, hogy egységnyi idő alatt mennyi foton nyelődött el a rendszerben:

$$\Phi_{\text{Fe(II)}} = \frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} \cdot \frac{1}{I_a} \quad (4.7)$$

A képletekbe behelyettesítve a fényáramsűrűség:

$$I(\text{UV-LED } \lambda=389 \text{ nm}) = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ M} \frac{\text{foton}}{\text{s}}$$



4.3. ábra: Abszorbancia értékek időbeli változása 510 nm-en.

4.4 A minták kezelése

A kísérleti körülmények minden esetben azonosak voltak: 60 cm³ mintát töltöttem a reaktorba, melyhez 60 mg TiO₂ katalizátort adagoltam. A rendszer homogenitását mágneses kevertetéssel biztosítottam. A reakcióelegyen folyamatosan 10 dm³/h sebességgel levegőt buborékolttam át. Az adszorpciós-deszorpciós egyensúly elérése érdekében 30 percig kevertettem a szuszpenziót fénytől elzárva, sötétben a bevilágítás előtt. Ez idő alatt a lámpát is bekapcsoltam, hogy elérje a stabil működési intenzitását.

A mintavételezés időtartama az aktuális vizsgálat jellegétől függött. A szuszpenzió szilárd részét a folyadéktól Millipore Millex-LCR típusú 0,45 µm-es szűrővel választottam el.

4.5 Minták analízise

A pH méréséhez SEN Tix 41 típusú elektródot használtam, amely WTW pH 9 típusú készülékhez csatlakozott. A pH mérőt minden mérés előtt 7,0 és 4,0 pH-jú pufferoldatokkal kalibráltam.

A vizsgálatok során a bevilágított oldatok színeképeinek felvételét a laboratóriumban található SCINCO S-3100-as spektrofotométer segítségével, a gerjesztési és kisugárzási színeképek felvételét Perkin Elmer LS50/B típusú fluoriméterrel végeztem, 10 mm optikai úthosszú kvarcküvetta használatával.

A minták szervesanyag-tartalmának változását Thermo Electron Corporation TOC TN 1200 berendezéssel mértük. A készülékkel a minta előkészítésétől függően TC (összes széntartalom), IC (szervetlen széntartalom), NPOC (nitrogén tartalom) mérhető. A TOC (összes szerves

széntartalom) a TC és az IC különbsége. A TC méréskor a vizsgálandó elegy magas hőmérsékletű kemencében szén-dioxiddá ég el, a képződő szén-dioxid gáz mennyiségét egy ún. nem-diszperzív infravörös (NDIR) detektor méri. IC mérésekor a mintát közvetlenül a 10 %-os foszforsav-oldatot tartalmazó gázmosóba adagoljuk, a felszabaduló gáz mennyiségét az NDIR detektor érzékeli. A TOC mérések adatgyűjtése és feldolgozása Thermo Euroglas Software-rel történt. A kalibráló oldatokat a TC mérésekhez kálium-hidrogén-ftalát törzsoldatából, míg az IC mérésekhez azonos koncentrációjú Na_2CO_3 -ot és NaHCO_3 -ot tartalmazó törzsoldatból készítettem (M-3. és M-4. melléklet). Az elemzések során 100 μl térfogatú minták, három párhuzamos mérésének átlagából kaptuk meg az aktuális széntartalmat.

4.6 Alginit szervesanyag-tartalmának kioldása

A Puláról származó, előzetesen tisztított alginitet a kutatás időtartama alatt egy zsákban tárolták a projekt munkatársai. A vizsgálataimhoz szükséges oldatokat több alkalommal készítettük el a következő módon: 40 g alginit mintát bemértünk egy 720 ml-es zárható üvegedénybe, majd 40 ml desztillált vizet adagoltunk hozzá. Másnap a duzzasztott alginitre 400 ml desztillált vizet öntöttünk és rázattuk. 24 óra letelte után a felülúszót az alginittől centrifugálással választottuk el (fordulatszám: 6000 1/perc, időtartam: 20 percen). A folyadékfázist zárható üvegedénybe öntöttük és hűtőben, $+4\text{ }^\circ\text{C}$ -on tároltuk.

A minták és az elvégzett kísérletek könnyebb azonosíthatósága, nyomon követhetősége érdekében a 4.1. táblázatban feltüntetett jelöléseket alkalmazom a továbbiakban.

4.1. táblázat: Minták azonosítása és kezdeti paraméterei.

Minta neve		Elvégzett kísérletek	Kezdeti pH	Kezdeti TOC [mg/l]
AF1	1	$\text{TiO}_2 + \text{UV}$	7,40	83,5
	2	$\text{TiO}_2 + \text{UV}$	7,28	86,2
	3	$\text{TiO}_2 + \text{UV}$	7,36	88,5
AF2	1	$\text{TiO}_2 + \text{UV}$	7,39	98,5
	2	$\text{TiO}_2 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$	7,31	92,3
	3	$\text{TiO}_2 + \text{UV} + \text{O}_3$	7,53	93,4
AF3		$\text{TiO}_2 + \text{UV}$	7,50	106,9
AF4		$\text{TiO}_2 + \text{UV}$	7,59	129,4

5 Kísérleti eredmények

5.1 Az oldatok stabilitása

Az alginitből kioldódó természetes szerves anyagokat tartalmazó felülúszót felhasználásig hűtőben tároltuk, ez adott esetben több napot is jelentett. A kísérletek elvégzése előtt minden egyes alkalommal mértem az oldat pH-ját és szerves széntartalmát (5.1 táblázat).

5.1. táblázat: A kiindulási oldat stabilitásának vizsgálata.

	TOC [mg/l]	pH
AF1.1	83,5	7,40
AF1.2	86,2	7,28
AF1.3	88,5	7,36

Bár a TOC értékek növekvő tendenciát mutatnak, azonban az egyes eredmények eltérése csak 2-6 % közötti, ami körülbelül azonos a TOC mérés 4-6 %-os hibájával. A közel semleges oldat pH értékének változása is elhanyagolható. Mindezeket figyelembe véve megállapítottuk, hogy az oldat hűtőben tárolható, de azért igyekeztünk az elkészült mintát minél előbb felhasználni.

5.2 Az alginit felülúszó heterokatalitikus bontása

Szakmai munkám során az alginitből vízzel kioldható szerves anyagok degradációját vizsgáltam először heterogén fotokatalízissel (AF1 és AF2), majd kombinálva a fotokémiai módszert oxidálószeres adagolásával (AF2).

5.2.1 AF1 minta vizsgálata

Első lépésként az AF1 minta bonthatóságát tanulmányoztam egyszerű heterogén fotokatalízis alkalmazásával. A kísérletet háromszor végeztem el, hogy ellenőrizzem a módszer és a mérési körülmények reprodukálhatóságát, az eredményeket dolgozatomban ezen részében mutatom be.

A fotooxidációs kísérletekhez a vizsgálandó felülúszót a 4.6. fejezetben leírtak szerint készítettük el. A bevilágításokhoz a hűtőben tárolt oldat 60 cm³ térfogatnyi mennyiségét használtam (4.4. fejezet), melyhez minden esetben 60 mg Degussa P25 TiO₂ katalizátort adagoltam (katalizátor-koncentráció: 1 g/dm³). A szuszpenziót 30 percig keverttem

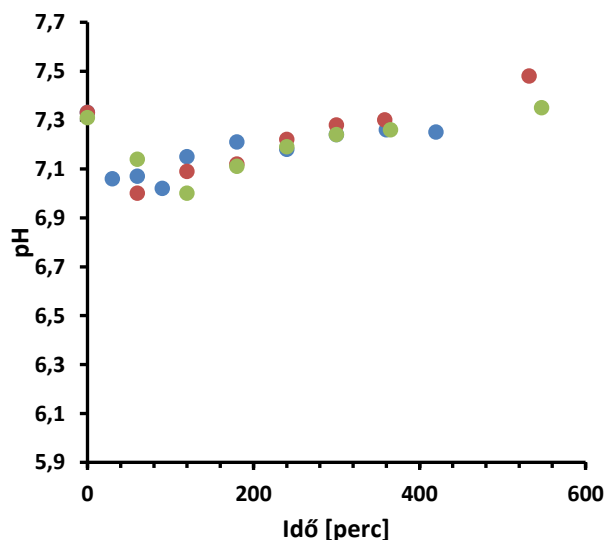
bevilágítás nélkül az adszorpciós-deszorpciós egyensúly elérése céljából, majd mintavétel után megkezdtem a bevilágítást. TOC mérésel meghatároztam a katalizátor felületén adszorbeálódott anyag szerves széntartalmát (5.2. táblázat).

5.2. táblázat: Az alginit felülúszójának adszorpciója TiO_2 -on.

	Kiindulási TOC érték [mg/l]	Adszorbeálódott anyag TOC tartalma [mg/l]	A TOC-tartalom %-os megkötődése
AF1.1	83,5	11,9	14,2
AF1.2	86,2	11,8	13,7
AF1.3	88,5	12,3	13,9

A reakcióelegy szerves széntartalmának egyrésze, átlagosan 13,9 %-a adszorbeálódott a katalizátor felületén (5.2 táblázat). Ez viszonylag nagy adszorpciós érték. Bár a heterogén fotokatalízisről szóló cikkek egyértelműen hangsúlyozzák, hogy a folyamat hatékonysága és az adszorpció között nincs szoros összefüggés, de a bontandó vegyületek felületi megkötődése elősegíti a töltésátviteli folyamatok lejárását.

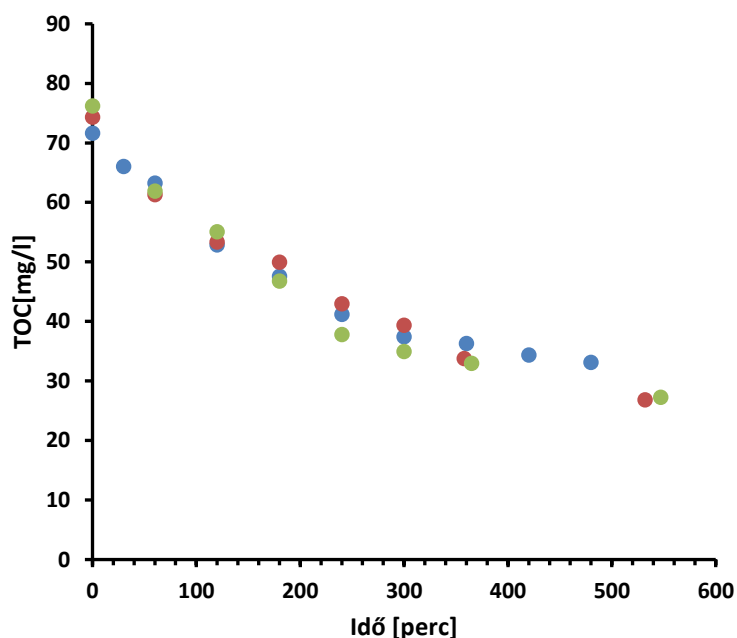
A mintaoldathoz katalizátort adva annak pH-ja 1-2 századdal csökkent csak az adszorpciós-deszorpciós szakasz során, ami nem jelentős, akár mérési pontatlanság is lehet. A bevilágítások alatt a mérés indításától számított első 60 percben nagyobb mértékben csökkent az oldatfázis pH-ja: a kiindulási 7,3-as értékről kb. 7,0-es értékre, majd kismértékű növekedést figyeltem meg (5.1 ábra). A kísérletek megismétlése során a pH-változás azonos mértékű volt mindhárom esetben.



5.1. ábra: A pH-változások összehasonlítása.

● – AF1.1 ● – AF1.2 ● – AF1.3

A fotokatalízis során végbemenő változásokat nyomon követtem a folyadékfázis szerves széntartalmának (TOC) mérésével is (5.2. ábra). A TOC értékének időbeni alakulása két szakaszra bontható: a kísérlet első 4 órájában a kiindulási kb. 75 mg/l értékről kb. 43 mg/l értékre csökkent, majd ezt követően már lassabban változott. A bevilágítás utolsó 5 órájában mindösszesen 16 mg/l a csökkenés. A TOC csökkenésének kezdeti sebességét a TOC-idő grafikon pontjaira (0-120 perc) történő polinom illesztéssel határoztam meg. A polinom fokszámát úgy választottam meg, hogy az illesztett görbe elsőrendű tagjának együtthatója 5-6 %-ban megegyezzen bármely nagyobb fokszámú polinom elsőfokú tagjának együtthatójával (5.3. táblázat). Az eredményeket átlagolva az alginitből kioldódó természetes szerves anyagok bomlási, azaz kezdeti TOC csökkenési sebessége: $0,187 \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$.



5.2. ábra: A TOC-változás összehasonlítása.

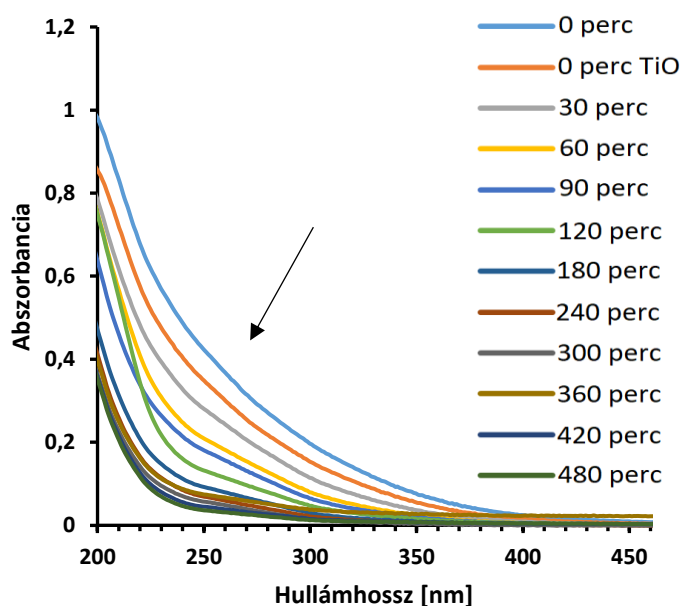
● – AF1.1 ● – AF1.2 ● – AF1.3

5.3. táblázat: A degradáció mértékét kifejező TOC csökkenési sebességek.

	TOC kezdeti csökkenési sebessége [mg dm ⁻³ min ⁻¹]
AF1.1	0,175
AF1.2	0,195
AF1.3	0,194

Jól látható, hogy a bomlás mértéke a megismételt besugárzások során közel azonos, ezért a három mérés eredményeit átlagoltam (M-5. melléklet), a továbbiakban ezt vetem össze a későbbi méréseim eredményeivel.

Az alginit felülúszójának degradációját a bevilágított minták fényelnyelési színeképének rögzítésével is vizsgáltam (5.3. ábra). A 200-370 nm tartományban mérhető fényelnyelés az UV tartományban fokozatosan csökken, azaz csökken a fényelnyelést mutató anyagok koncentrációja, s olyan termékekké bomlanak, amelyek már nem mutatnak fényelnyelést.



5.3. ábra: A fényelnyelés változása az AF1.2 minta bevilágításakor, küvettahossz: 2 mm.

5.2.2 AF2 minta vizsgálata

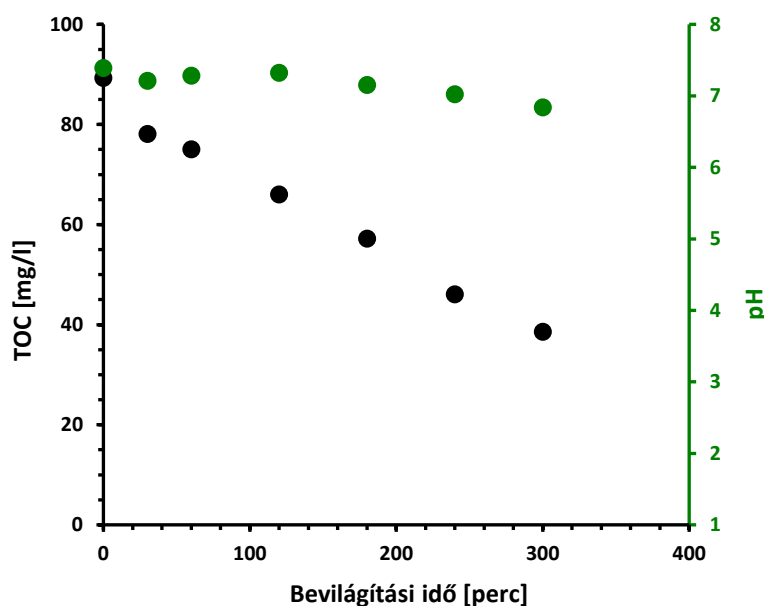
Az eddigi eredmények azt mutatták, hogy heterogén fotokatalízissel az alginitből kioldódó természetes szerves anyagok eltávolíthatók, de szeretnénk volna a folyamat hatékonyságát növelni, ezért hidrogén-peroxid adagolásával, illetve ózon áramoltatásával kombináltuk az eljárást.

5.2.2.1 Heterogén fotokatalízis: Degussa P25 TiO₂ + UV

A további kísérletek során az AF2 jelű mintával dolgoztam. A jobb összehasonlíthatóság érdekében az AF2 felülúszó degradációját is elvégeztem az előzőekkel azonos körülmények között, TiO₂ jelenlétében UV fénnel történő bevilágítás mellett (5.4. ábra), azaz egyszerű heterogén fotokatalízissel is, majd az eredményt összehasonlítottam az AF1 mintára kapottal.

Az AF1 és az AF2 felülúszó elkészítése között kb. három hónap telt el, s jól látható (4.1. táblázat), hogy az azonos kísérleti körülmények ellenére is jelentősen különbözik a két felülúszó kezdeti szervesanyag-tartalma: $\text{TOC}(\text{AF1-átl.})=86,1 \text{ mg/l}$, míg $\text{TOC}(\text{AF2.1})=98,5 \text{ mg/l}$.

A 30 perces adszorpciós-deszorpciós szakaszban bekövetkező kb. 10 %-os felületi megkötődés után a szerves széntartalom a bevilágítás 5 órája alatt gyorsan csökken, miközben a folyadékfázis pH-ja alig változik (5.4. ábra).



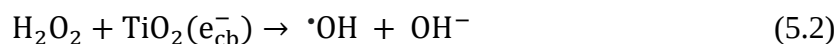
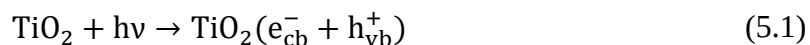
5.4. ábra: AF2.1 minta TOC és pH változása a bevilágítási idő függvényében.

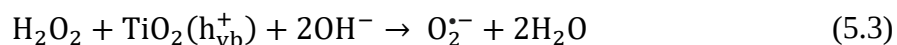
A TOC-idő grafikon alapján meghatározott kezdeti TOC csökkenési sebesség $0,193 \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ érték, míg az AF1 mintákra $0,187 \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ (átlagolva).

Az elvégzett heterogén fotokatalitikus kísérletek eredményei jól mutatják, hogy az alginitből kioldódó természetes szerves anyagok ezzel az oxidációs módszerrel mineralizálhatók.

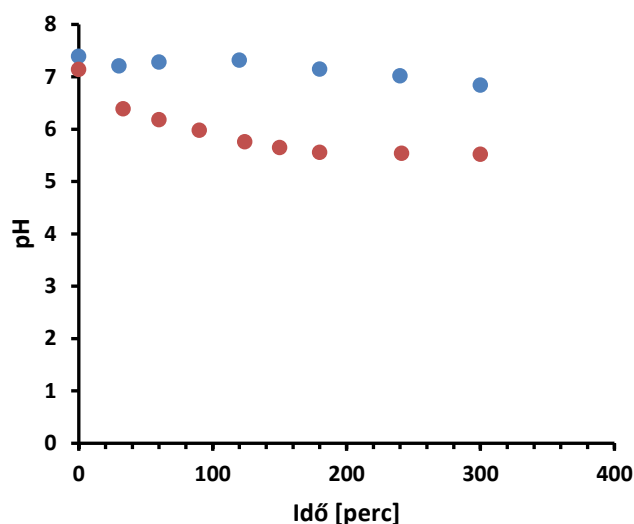
5.2.2.2 Kombinált eljárás: heterogén fotokatalízis + H_2O_2

A hidrogén-peroxid önmagában is erélyes oxidálószer, de a katalizátor gerjesztésekor keletkező részecskepár mindkét tagjával reagálva növeli az aktív gyökök, a hidroxilgyökök és a szuperoxid-gyökanionok mennyiségét:





A kísérletek elvégzésekor a 30 perc adszorpciós idő letelte után 2 cm³ 30 %-os H₂O₂-oldatot adagoltam a reakcióelegyhez. 5 perc kevertetés után mintát vettem, majd megkezdtem a bevilágítást. Minden mintavétel után (30 percenként) további 0,5 cm³ H₂O₂-oldatot adagoltam a szuszpenzióhoz.



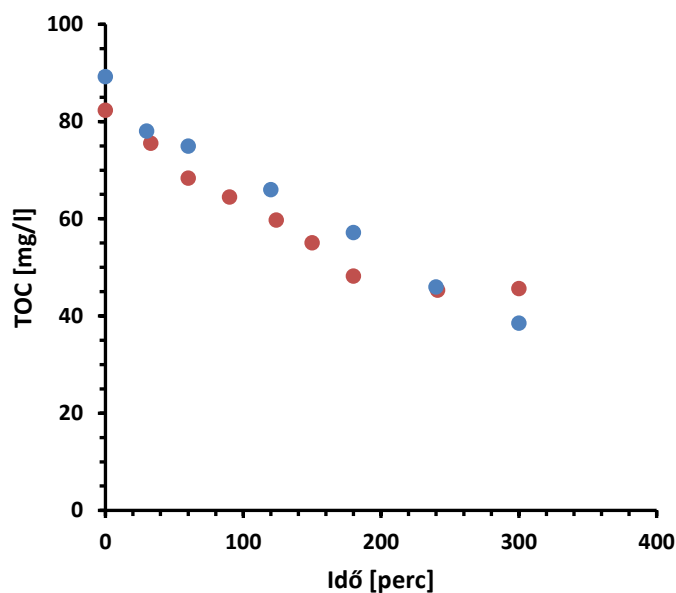
5.5. ábra: A reakcióelegy pH-változásának összehasonlítása.

• – AF2.1(TiO₂ + UV) • – AF2.2(TiO₂ + UV + H₂O₂)

A hidrogén-peroxid adagolásával kombinált fotokatalízis során kapott eredményeket az 5.5. és az 5.6. ábrákon hasonlítottam össze az egyszerű fotokatalitikus vizsgálattal.

Az 5.5. ábrán jól látszik, hogy hidrogén-peroxid adagolása esetén jelentősen csökken a reakcióelegy pH-ja. A kezdeti közel semleges tartományból (pH=7,14) az enyhén savas értékek felé tolódik, a 300 percig besugárzott minta folyadék fázisának pH értéke 5,5.

Az 5.6. ábrán tüntettem fel a szerves széntartalom változását a besugárzási idő függvényében. Az enyhén savas közeg csak kismértékben növelte meg a bomlási folyamatok hatékonyságát. A meghatározott kezdeti TOC csökkenési sebességek: AF2.1(TiO₂+UV): 0,193 mg dm⁻³ min⁻¹, AF2.2(TiO₂+UV+H₂O₂): 0,235 mg dm⁻³ min⁻¹. Adott kísérleti körülmények között H₂O₂ adagolásával körülbelül 20 %-os hatékonyság növekedést sikerült elérnünk. Talán a H₂O₂ mennyiségének optimalizálásával még tovább növelhető lenne a bomlási folyamat hatékonysága, de sajnos időhiányában az ilyen jellegű kísérletek elvégzésére nem került sor.



5.6. ábra: A TOC-változás összehasonlítása a különböző kísérleti körülmények között.

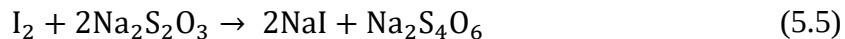
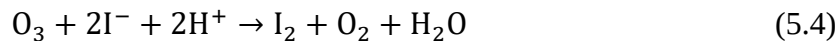
● – AF2.1(TiO₂+UV) ● – AF2.2(TiO₂+UV+H₂O₂)

Ez esetben is rögzítettem a bevilágított minták fényelnyelését, de sajnos a színekben a hidrogén-peroxid fényelnyelése „eltakarja” az alginit felülúszójában a degradáció során bekövetkező színekpi változásokat.

5.2.2.3 Heterogén fotokatalízis és az ózonizálás kombinációja

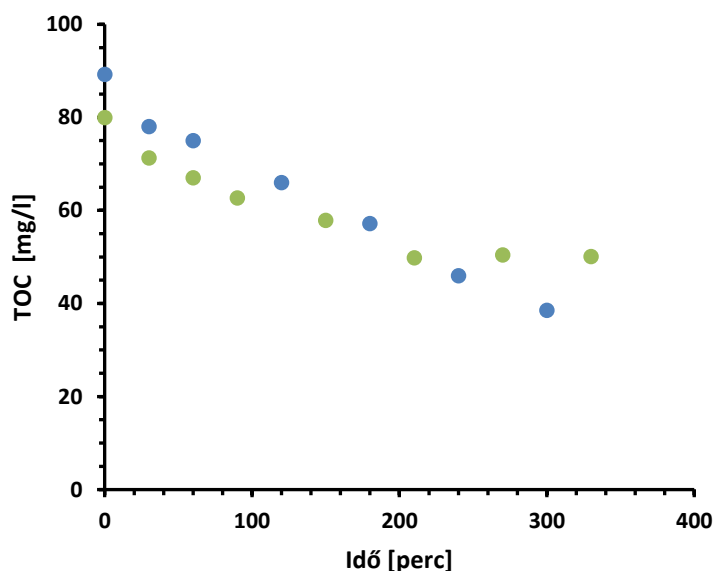
Az ózon standard hőmérsékleten és nyomáson halványkék gáz, -112°C alatt sötétkék folyadék, -193°C alatt sötétkék kristály. Az oxigén három izotópja (¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O) közül mindössze kettőt (¹⁶O, ¹⁸O) tartalmaz. Ütésre, jelentős nyomásingadozásra és oxidálható anyagokkal érintkezve már kis hőmérsékleten is robbanásszerűen bomlik. Az ózon vízben jól oldódik, oldhatóságát és az oldott ózon stabilitását befolyásolja a víz pH-ja, hőmérséklete [55]. Bár az ózon önmagában is erős oxidálószer, a technológiai alkalmazások során a meghatározó kémiai kölcsönhatás mégis a szennyező anyag és az ózon bomlásakor keletkező gyökök között jön létre.

A továbbiakban ózon bevezetése mellett folytattuk a vizsgálatokat. Vegyifülke alatt a reakcióelegyen ózon gázt vezettünk át, melyet LAB2B típusú ózongenerátorral állítottunk elő. Az ózon koncentrációját a gáz kálium-jodid oldatban történő elnyelésével határoztuk meg. A keletkező jód mennyiségét nátrium-tioszulfát oldattal titráltam meg. A vizsgálataink során az ózon áramlási sebessége 0,35 mM min⁻¹ volt.



Mivel az ózon erélyes oxidálószer, ezért először tanulmányoztuk, hogy mi történik, ha az ózont önmagában alkalmazzuk bevilágítás nélkül, illetve UV fénnel megvilágítva, de katalizátor nélkül. Mindkét esetben a reakcióelegy pH értéke jelentősen csökkent, de a reakcióelegy szerves széntartalma a kísérletek 6 órája alatt alig változott, mindösszesen csak 10 %-kal csökkent. Az UV fénnel történő bevilágítás sem növelte meg az alginiből kioldódó természetes szerves anyagok bomlási sebességét ózon jelenlétében.

Katalizátort is tartalmazó kísérletekben az átvezetett gáz hatására jelentősen lecsökkentett a reakcióelegy pH értéke a kiindulási közel semleges értékről az erősen savas tartományba (pH=2-3). Az ózonizálással kombinált heterogén fotokatalízis során mért szerves széntartalom változását az 5.7. ábrán hasonlítom össze az AF2.1-es minta (TiO_2 +UV) esetében mért értékekkel.



5.7. ábra: A TOC-változás összehasonlítása különböző kísérleti körülmények között.

• – AF2.1(TiO_2 +UV) • – AF2.3(TiO_2 +UV+ O_3)

A TOC-idő görbe alapján meghatározott kezdeti TOC csökkenési sebesség értéke $0,20 \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ AF2.3(TiO_2 +UV+ O_3) esetében, azaz gyakorlatilag azonos az egyszerű fotokatalízisnél kapott $0,193 \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ (AF2.1(TiO_2 +UV) eredménnyel. Valószínűsíthető, hogy az erősen savas közeg nem kedvez a természetes szerves anyagok fotokatalitikus degradációjának.

A fényelnyelési színeképeken a természetes szerves anyagokra jellemző 240-340 nm-es tartományban a fényelnyelés csökken (M-6. melléklet), míg a 190-240 nm-es tartományban nő. A növekedés oka a kísérlet során beoldódó ózon és bomlástermékeinek fényelnyelése.

A kísérleti eredményeket összegezve (5.4. táblázat) megállapítható, hogy az alginiből kioldódó természetes szerves anyagok heterogén fotokatalízissel bonthatók, de a módszer hatékonyságát egyik kombinációval sem sikerült jelentősen megnövelni.

5.4. táblázat: AF2 minták degradációjának mértékét kifejező TOC csökkenési sebességek.

	Elvégzett kísérletek	TOC csökkenés sebessége [mg dm ⁻³ min ⁻¹]
AF2.1	TiO ₂ +UV	0,193
AF2.2	TiO ₂ +UV+H ₂ O ₂	0,235
AF2.3	TiO ₂ +UV+O ₃	0,203

5.2.3 AF3 és AF4 minta vizsgálata

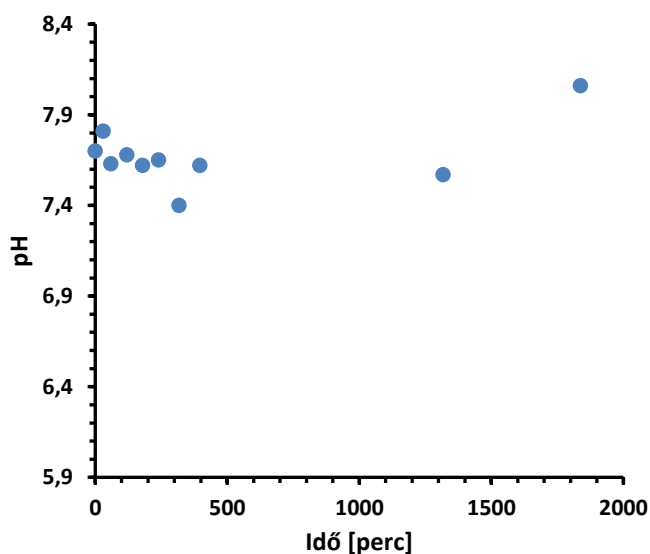
Szakmai munkámat az aktuális járványügyi helyzet miatt csak kisebb-nagyobb megszakításokkal tudtam végezni. Az újbóli kísérletezések előtt mindig új mintaoldatot készítettünk, azaz újból elvégeztük az alginit duzzasztását a 4.6. fejezetben leírtak szerint. A különböző időpontokban készített mintaoldatok TOC eredményei érdekes tendenciát mutatnak (4.1. táblázat). Míg az először készült AF1 minta átlagos TOC értéke: 86 mg/l, addig az AF3 mintáé 106,9 mg/l, míg a még később készült AF4 mintáé 129,4 mg/l. Feltételezhetően a levegővel érintkező alginitben a tárolás során olyan kémiai átalakulás ment végbe (mállás vagy oxidációs folyamat), mely során az alginiből vízzel kioldható természetes szervesanyag-tartalom fokozatosan nőtt.

Felmerült bennünk a kérdés, hogy a TOC növekedése hogyan befolyásolja a degradáció mértékét.

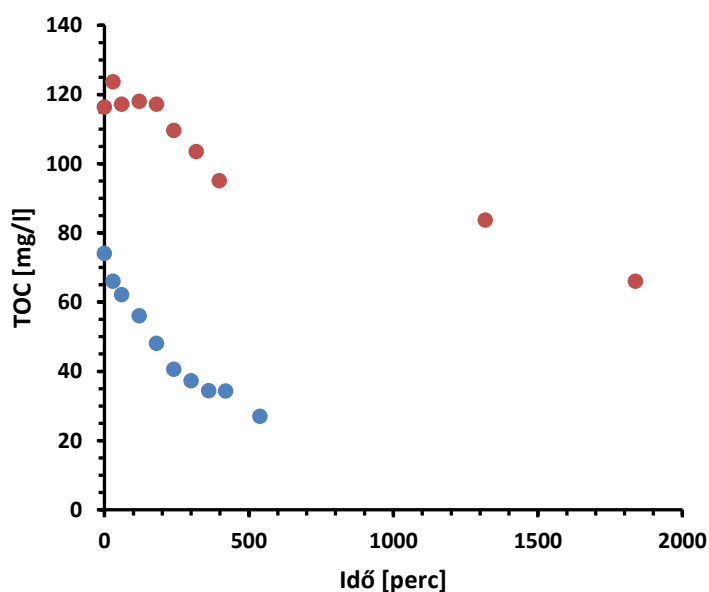
Elvégeztem az AF3 és az AF4 minták heterogén fotokatalitikus bontását is, dolgozatomban az AF4 felülúszóra kapott eredményeket mutatom be.

A folyadékfázis pH értéke (kiindulási 7,7) a bevilágítás során 22 óráig alig változott, majd a kísérlet végére (30,5 óra) 8,06-ra nőtt (5.8. ábra). A szerves széntartalom változását az 5.9. ábrán tüntettem fel. Jól látható, hogy a kísérlet első három órájában a TOC értéke gyakorlatilag nem változott, majd a következő 3,5 félórán kb. 117 mg/l értékről 95 mg/l

értékre csökkent. A kísérletet tovább folytattam, 15 óra elteltével (1318 perc) mintát vettem, a TOC értéke 83,7 mg/l volt, azaz nagyon lassú volt a mineralizáció. Újabb 8,5 óra elteltével (1838 perc) már 66 mg/l-ra csökkent a szerves széntartalom.



5.8. ábra: pH-változás az idő függvényében az AF4 minta bevilágításakor.



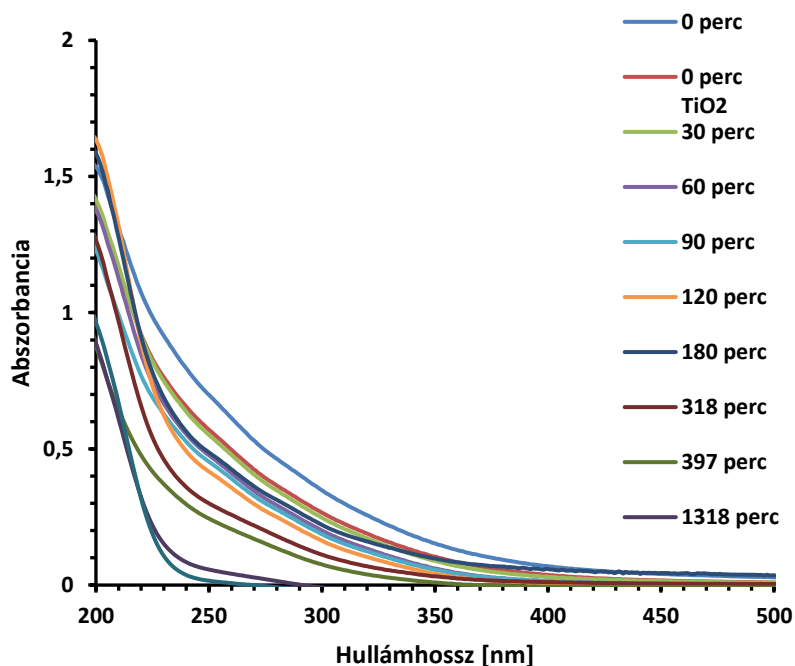
5.9. ábra: A TOC-értékek változása a bevilágítási idő függvényében.

• – AF1(átlag) • – AF4

A TOC-idő grafikon alapján elmondható, hogy a kezdeti lassú szakasz után fokozatosan felgyorsult az átalakulás, azaz olyan folyamatok játszódtak le, amelyek a széntartalom csökkenéséhez vezettek, miközben párhuzamosan CO₂ keletkezett. Az 5.9. ábrán összehasonlítás céljából feltüntetésre kerültek a korábbi AF1-es minta(átlag) fotokatalitikus

vizsgálatakor mérhető TOC-értékek is. Jól látható a kezdeti értékek közötti jelentős különbség, illetve a lebonthatóság mértékének csökkenése is megfigyelhető.

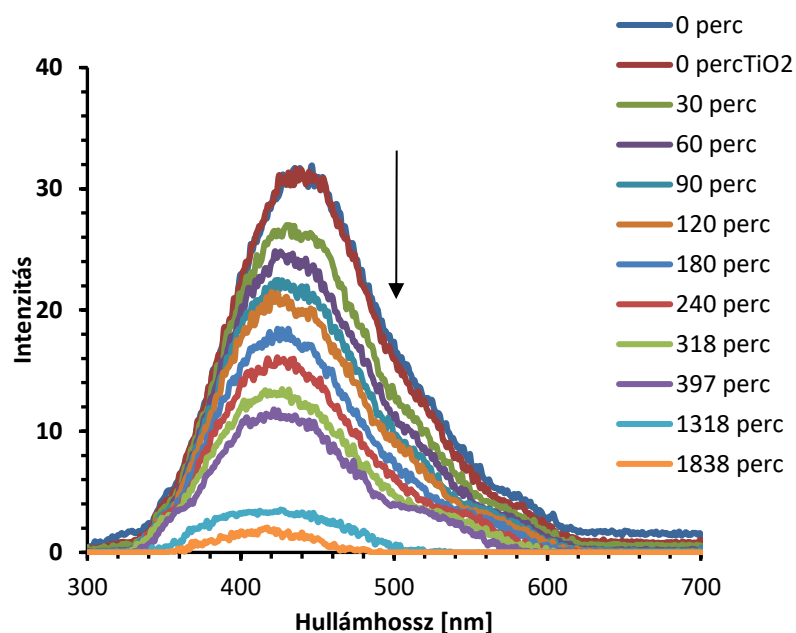
Mi történik a bevilágítás első néhány órájában, amikor a szerves széntartalom még nem változik? Erre a kérdésre a fényelnyelési (5.10. ábra) és az emissziós (5.11. ábra) színeképek elemzésével adható meg a válasz.



5.10. ábra: A fényelnyelés változása az AF4 minta bevilágításakor (küvetthossz: 2 mm).

A fényelnyelés a 200-350 nm hullámhossz tartományban a jelentős mértékű adszorpció után csak nagyon lassan csökken, majd a bevilágítás előrehaladtával már jelentősebb a fényelnyelést mutató vegyületek koncentrációjának csökkenése.

Az emissziós színeképek elemzésekor jól látható, hogy a kísérlet első 3 órájában is jelentős átalakulások történtek a vegyületekkel a fotokatalízis során – az emisszió gyorsan csökken, az emissziós sáv maximuma a kisebb hullámhosszak felé tolódik: 442 nm-ről 418 nm-re –, de ezek a folyamatok még nem vezettek a szerves széntartalom csökkenéséhez (5.9. ábra).



5.11. ábra: Emissziós színekép: gerjesztés 265 nm-en; résszélesség 5,0; sebesség 300 nm/min; a minták 800 μl -ét 5 cm^3 -re hígítva vizsgáltuk, küvettahossz: 1 cm.

Az elvégzett kísérlet eredményei igazolják feltevésünket, azaz az alginin állása során összetettebb, nehezebben bontható vegyületek keletkeztek. Az alginittel való munka során mindezt figyelembe kell venni, azaz a tárolására nagy gondot kell fordítani, hogy megakadályozzuk a nem kívánatos folyamatok lejátékozódását.

5.3 Az alginiten történő biológiai bontás és a fotokatalitikus oxidáció kombinációja

A kidolgozandó szennyvíztisztítási eljárás során – az eredeti elképzelések szerint – a szennyezőanyagot tartalmazó vizet először az alginittel érintkeztetjük több napon keresztül. Ez idő alatt több folyamat játszódik le párhuzamosan: megtörténik az alginitből vízzel kioldható természetes szerves anyagok kioldódása, illetve a szennyező anyag (*p*-nitrofenol) biológiai bomlása az olajpala mikroorganizmusai által, azaz a folyamat (több nap után) végén egy összetett oldatot kapunk. Előfordulhat, hogy a TOC illetve KOI értékek csökkentése érdekében még szükséges lehet egy utókezelés, ami esetünkben a heterogén fotokatalízis.

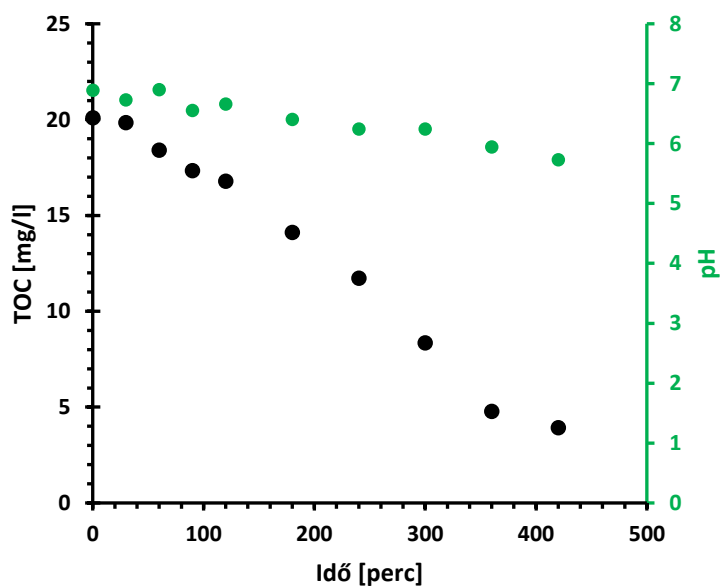
A különböző modellvegyületekkel végzett vizsgálatok során azonban talákoztunk olyan vegyülettel is (Supragil WP), amely az alginites kezelés alatt nem bomlott. Ez esetben azzal a megoldással próbálkoztunk, hogy megfordítjuk a folyamatok sorrendjét: először fotooksidációval degradáljuk a modellvegyületet, majd ezt követően a bomlástermékeket is

tartalmazó oldatot érintkeztetjük az alginittel. Dolgozatom következő részében ezeket az eredményeket mutatom be.

5.3.1 Biológiai bontás után fotooxidáció

A projekt munkatársai az alginites kezelés tanulmányozásakor az egyik modellvegyületként a *p*-nitrofenolt választották. A kísérletek során sikeresen megvalósították a vegyület biológiai bontását, HPLC-analízissel mennyisége már a kimutathatósági határérték alá csökkent az oldatban a több napos érintkeztetés után. A feladatom az adszorpció utáni oldat fotokatalitikus oxidációjának vizsgálata volt. Ezt megelőzően azonban elvégeztem a kiindulási oldat (*p*-nitrofenol: 350 $\mu\text{mol/l}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0,01M) fotokatalitikus bonthatóságának vizsgálatát.

A modellvegyület oldatának 60 cm^3 térfogatához 60 mg TiO_2 katalizátort adagoltam, a kísérletet a korábbiakban leírt módon végeztem el. A 30 perces adszorpció alatt az alginittel végzett mérésektől eltérően a *p*-nitrofenol oldatának TOC értéke minimálisan csökkent, kb. 1 %-kal. Ez azt jelenti, hogy a *p*-nitrofenol kevésbé kötődik meg a katalizátor felületén, mint az alginitből kioldódó természetes szerves anyagok (kb. 10-13 %-os megkötődés).

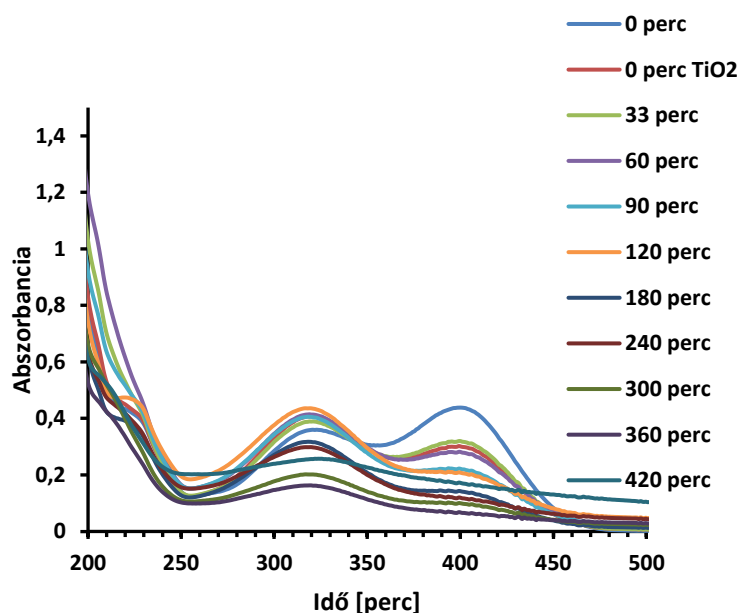


5.12. ábra: A *p*-nitrofenol oldatának fotooxidációját kísérő változások a bevilágítási idő függvényében.

A besugárzás során az oldat pH-ja fokozatosan csökkent: a kiindulási 6,89-ről 6,42-re (5.12. ábra). A szerves széntartalom kezdeti csökkenési sebessége 0,042 $\text{mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$. Összehasonlítva ezt az eredményt az alginitből kioldódó természetes szerves anyagokra meghatározott értékkel (pl. AF1(átlag): 0,187 $\text{mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$), megállapítható, hogy az aromás gyűrűt tartalmazó *p*-nitrofenol fotokatalikusan ugyan bontható, de bomlási sebessége kicsi.

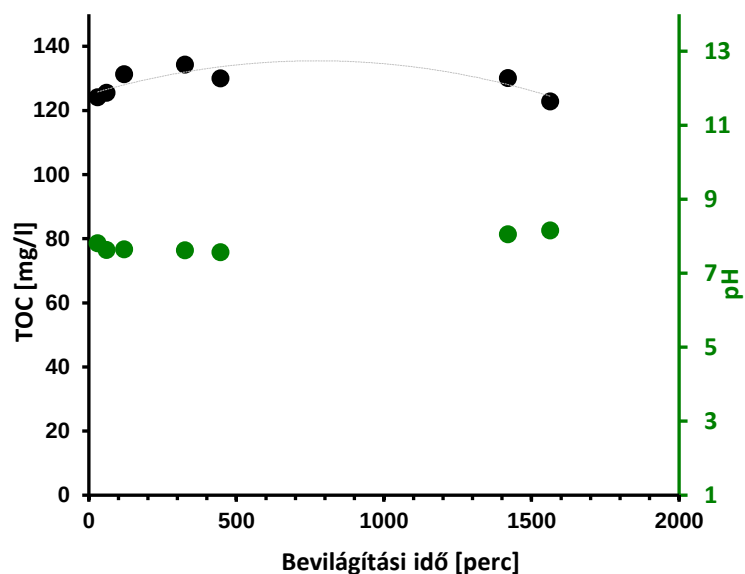
Ennek egyik oka lehet, hogy a kiindulási oldat viszonylag nagy koncentrációban tartalmazott szervetlen vegyületet, CaCl_2 -ot (0,01M). Részletesen ugyan nem vizsgáltuk a hatását, de számos fotokémiával foglalkozó cikk számol be a szervetlen vegyületek fotooxidációs sebességet gátló hatásáról.

A degradáció során bekövetkező változásokat a fényelnyelési színeképek rögzítésével is nyomon követtük (5.13. ábra). A *p*-nitrofenol színeképében két abszorpciós sávot találunk, melyek maximumai: $\lambda_1=320$ nm és $\lambda_2=402$ nm. A besugárzás hatására 320 nm-en kezdetben nő a fényelnyelés, majd a 120 perces maximumot követően csökken. 402 nm-en mindvégig csökken a fényelnyelés mértéke.

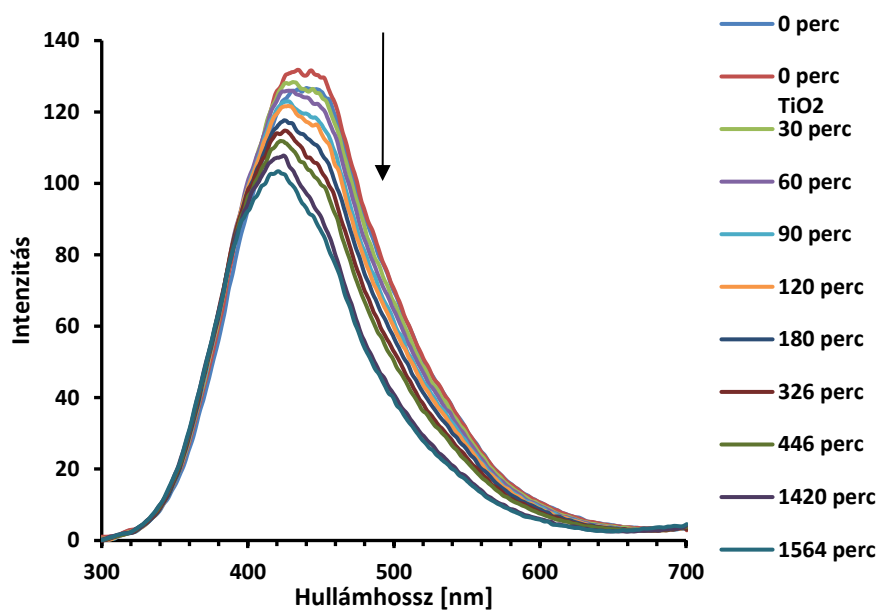


5.13. ábra: Az abszorbancia változása a bevilágítási idő függvényében, 2 mm-es kűvetta

Következő lépésként az alginites biológiai kezelés utáni oldat fotokatalitikus bonthatóságát vizsgáltuk. A *p*-nitrofenol bomlástermékeit és az alginitből kioldódó természetes szerves anyagokat tartalmazó oldat 60 cm³-éhez 60 mg Degussa P25 TiO_2 katalizátort adagoltam, majd 26 órán keresztül UV-LED-del bevilágítottam (5.14. ábra). A kiindulási oldat TOC értéke viszonylag magas volt kb. 125 mg/l. Sajnos a bevilágítás hatására a szervesanyag-tartalom nem csökkent, a TOC változása mérési hibán belüli. A folyadékfázis pH értéke minimálisan nőtt, a kiindulási 7,8-ről 8,2-re.



5.14. ábra: A *p*-nitrofenol oldatának alginites biológiai bontása utáni heterogén fotokatalitikus oxidációját kísérő TOC és pH értékek a bevilágítási idő függvényében.



5.15. ábra: Emissziós színek: gerjesztés 320 nm-en, 9,0 résszélesség mellett; 300 nm/min sebességgel; a minták 800 µl-ét 5 cm³-re hígítva vizsgáltuk, kuvetta hossza: 1 cm.

Ez esetben is rögzítettük a bevilágított oldatok emissziós színekét (5.15. ábra). Jól látható, hogy egyrészt az emisszió fokozatosan csökkent a fotokémiai kísérlet során, másrészt a 448 nm-es váll ellaposodott, míg a 433 nm-nél található kezdeti maximum 420 nm-re tolódott.

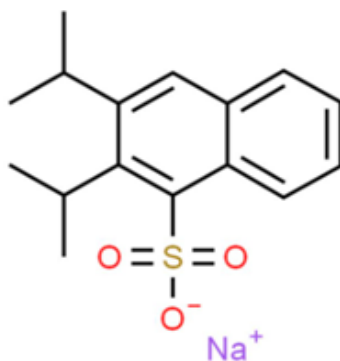
Az eredmények alapján megállapítható, hogy bár az alginites biológiai kezelés utáni oldat szerves széntartalma nem változik, a különböző komponensek fotooxidációja mégis

lejátszódik, de a kísérlet ideje alatt (26 óra) még nem zajlottak le olyan folyamatok, amelyek előidézték volna a vegyületek mineralizációját, azaz a TOC csökkenését.

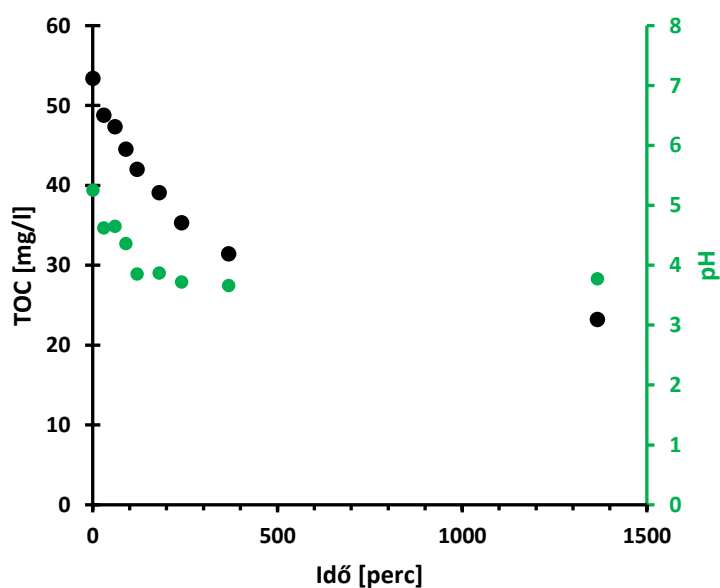
5.3.2 Fotokatalitikus bontás után alginites kezelés

Az alginites vizsgálatok másik modellvegyülete a Supragil WP (nátrium-diizopropil-naftil-szulfonát) (5.16. ábra) volt. Ez esetben azonban több napos érintkeztetés után sem történt meg a vegyület biológiai bomlása, HPLC analízissel meghatározott koncentrációja közel azonos volt a kiindulási értékkel. Ekkor merült fel annak lehetősége, hogy fordítsuk meg a folyamatok sorrendjét: először fotokatalitikus eljárással „kezdjük el” a modellvegyület bontását, majd ezt az oldatot érintkeztessük az alginittel.

Előzetesen megvizsgáltam a vegyület fotokatalitikus bonthatóságát. A kísérletekhez használt oldat összetétele: Supragil WP: 500 µM, CaCl₂·2H₂O: 0,01 M.

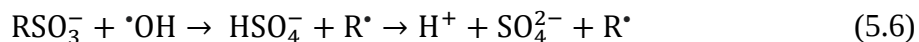


5.16. ábra: Supragil WP molekula szerkezeti képlete.

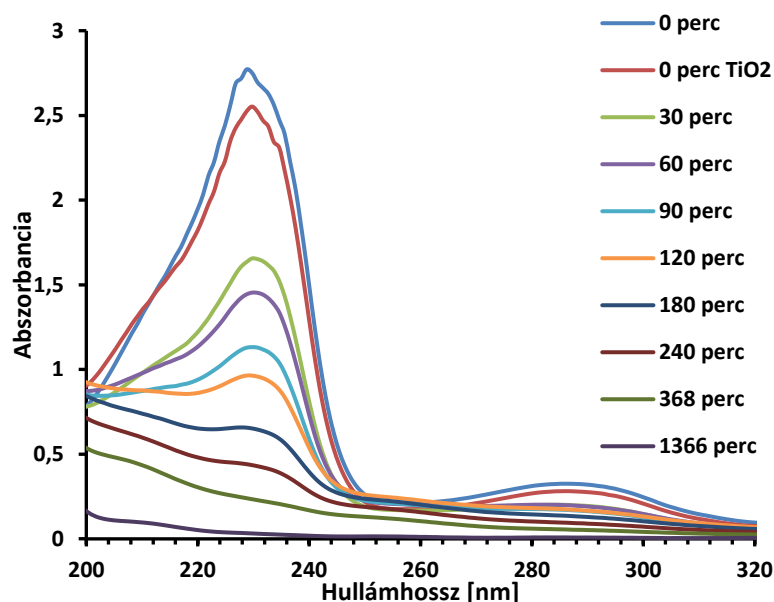


5.17. ábra: Supragil WP oldatának fotokatalitikus vizsgálatát kísérő változások.

A kísérlet alatt a folyadékfázis pH-ja jelentősen csökkent: a kiindulási 5,25-ről 3,77-re, azaz az oldat savasodik. Ennek oka, hogy a fotokatalízis során a szulfocsoportból erős sav, kénsav keletkezik:



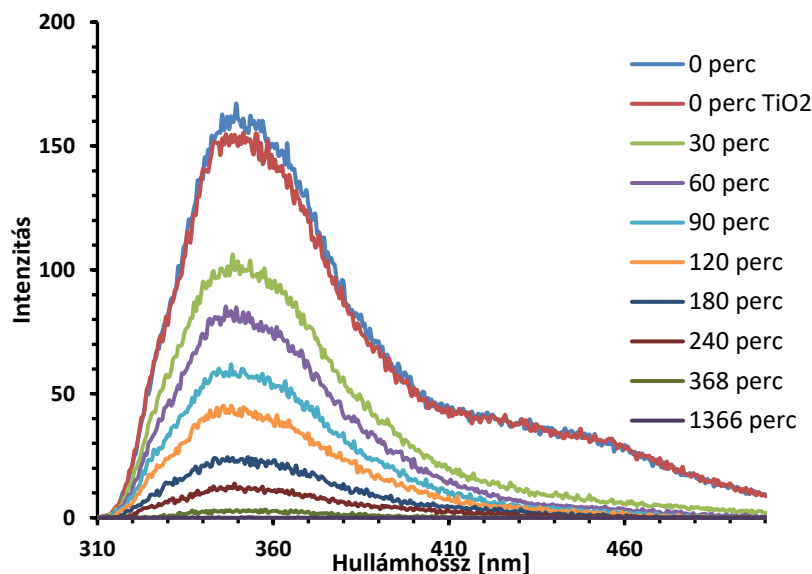
A TOC mérési eredmények értékelésekor meg kell jegyezni, hogy a kiindulási oldatra az elméleti 96 mg/l TOC érték helyett csak 60 mg/l-ot mértünk, ennek oka valószínűleg a rendelkezésre álló vegyület szennyezettsége. A 30 perces adszorpció során közel 7 mg/l-rel csökkent a TOC. A bevilágítás alatt a reakcióelegy szerves széntartalma gyorsan változott, a kezdeti csökkenési sebesség: $0,11 \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$.



5.18. ábra: Az abszorbanca változása a bevilágítási idő függvényében, kuvetta hossza: 2 mm

A fotokémiai bomlás folyamatát nyomon követtük a fényelnyelési (5.18. ábra) és az emissziós színeképek (5.19. ábra) felvételével is.

A Supragil fényelnyelési színeképében 228 és 285 nm-es sávokat találunk (5.18. ábra). Jól látható, hogy a bevilágított mintákban mindkét hullámhosszon gyorsan csökkent az abszorpció mértéke, azaz a vegyület olyan anyagokká bomlott, melyek már nem mutattak fényelnyelést. Az emissziós színeképeket is rögzítettem (5.19. ábra). 285 nm-es gerjesztés hatására a vegyület intenzív emissziót mutatott, melynek sávmaximuma 350 nm hullámhosszon található. Besugárzás hatására gyorsan csökkent az emisszió intenzitása.



5.19. ábra: Emissziós színekép: gerjesztés 285 nm-en; résszélesség 2,5; sebesség 300 nm/min, kűvetta hossza: 1 cm.

A Supragil heterogén fotokatalízissal hatékonyan bontható a fenti eredmények alapján. A következő kísérletsorozatban különböző ideig: 1, 3 és 6 óráig világítottam be a Supragil oldatát, szűrővel eltávolítottam a katalizátor részecskéket. Az így kapott folyadékfázist – kiindulási vegyületet és bomlási termékeket egyaránt tartalmazott – vizsgáltuk alginites kezeléssel. A mintaoldatban a Supragil koncentrációjának változását HPLC analízissel követtük nyomon.

A 60 perces fotokatalitikus kezelés hatására a kezdeti 500 $\mu\text{mol/l}$ -es koncentráció 180 $\mu\text{mol/l}$ -re csökkent, azaz az oldat már a degradáció során keletkezett azonosítatlan intermediereket is tartalmazott, TOC értéke: 44,5 mg/l volt (a kiindulási oldat a TiO_2 -don történő megkötődés után 52 mg/l). Az alginithez adagolás hatására a modellvegyület koncentrációja tovább csökkent az adszorpció következtében 135 $\mu\text{mol/l}$ -re. A biológiai bontást 80 napig folytattuk, ekkor a Supragil koncentrációját 110 $\mu\text{mol/l}$ -nek mértük. Látható, hogy a vegyület bomlása igen lassú folyamat.

A 180 perces fotokatalitikusan kezelt minta esetén a kezdeti 500 $\mu\text{mol/l}$ -es koncentráció 40 $\mu\text{mol/l}$ -re csökkent, a mért TOC tartalom 34,4 mg/l volt. Ez azt jelenti, hogy az oldat jelentős mennyiségű köztterméket is tartalmazott. Ezután a mintát az olajpalához adagolva az adszorpció következtében a Supragil koncentrációja 30 $\mu\text{mol/l}$ -re csökkent. A biológiai bontás 45-dik napjára a modellvegyület koncentrációja már nem érte el a kimutathatósági határt.

A fotokatalitikusan 360 percig kezelt minta Supragil koncentrációja a bevilágítási idő végére 3,7 $\mu\text{mol/l}$ -re csökkent a kezdeti 500 $\mu\text{mol/l}$ -ről, ami 99,3%-os bomlást jelent. TOC értéke

23,2 mg/l volt, azaz az oldat főként a vegyület bomlástermékeit tartalmazta. Az olajpalán történő szorpció hatására a koncentráció tovább csökkent 2,7 $\mu\text{mol/l}$ -re. A biológia bontás során 28 napig nem tapasztaltunk mérhető változást, azonban a 43. napon már nem volt jelen Supragil az oldatban. A lassú bomlás oka lehetett a fotokatalitikus bontás során keletkező intermedierek megkötődése az alginit felületén.

Feltételezhetően a fotokatalízist követően a megváltozott kémiai környezet (alacsonyabb pH és Supragil-koncentráció, köztitermékek jelenléte) az olajpalán élő mikroorganizmusok számára kedvezőbb volt, ennek következtében hatékonyabban tudták a vegyületet biológiailag bontani. Ezzel a kombinált módszerrel lehetőség nyílik a Supragil biológiai úton történő eltávolítására alginit jelenlétében.

6 Összefoglalás

A Környezeti és Szervetlen Fotokémiai Kutatócsoporttal végzett kutatómunkám során egy szennyvíztisztítással foglalkozó projektbe kapcsolódtam be. A Pannon Egyetem kutatói hatékony, korszerű és gazdaságos kémiai víztisztítási módszer megalkotását tűzték ki célul, melyben szorbensként a természetben előforduló olajpalakőzetet, az alginitet alkalmazzák. Az új technológia utolsó egysége egy oxidációs eljárás, amely a tisztítási sor végén megakadályozza az alginitből kioldódó természetes szerves anyagok, vagy az esetleg lemosódott bomlástermékek kikerülését a rendszerből.

Kutatómunkám során heterogén fotokatalízis alkalmazásával tanulmányoztam az alginitből kioldódó természetes szerves anyagok bomlását. Katalizátorként Degussa P25 titán-dioxidot használtam, párhuzamos vizsgálatokkal követtem nyomon a kísérletek reprodukálhatóságát. Megállapítottam, hogy a fotokémiai eljárás hatékonysága H_2O_2 hozzáadásával, valamint ózonizációval történő kombinálással jelentősen nem növelhető az adott kísérleti körülmények között.

Az alginitből kioldódó természetes szerves anyagok bonthatóságáról megállapítható, hogy friss kőzetminta esetén kielégítő hatékonysággal megvalósítható a folyamat heterogén fotokatalízis alkalmazásával. Azonban fontos szem előtt tartani az olajpala tárolását, hiszen a nem megfelelő körülmények között tárolt kőzet olyan átalakulásokon megy keresztül, melyek következményeként a kioldható szerves anyag mennyisége jelentősen nő, ezzel párhuzamosan pedig fotokémiai bonthatósága nagy mértékben lecsökken. A lezajló átalakulások még nem tisztázottak, így a későbbiekben érdemes lehet ezen folyamatok meghatározása.

Mindezek ellenére elmondható, hogy habár egy változatos összetételű kőzetről van szó, a felülúszó oldat – alginit vízzel történő duzzasztása során kioldódó természetes szerves anyagokat tartalmaz – kis eltérésekkel ugyan, de jól reprodukálható rövid időközzel készült mintákra nézve.

A modellvegyületként alkalmazott *p*-nitrofenol az alginittel történő érintkeztetés során bonthatónak bizonyult. A biológiai kezelés után kapott oldat TOC értékének csökkentése érdekében fotokatalitikus oxidációt alkalmaztam. Bár a szerves széntartalom alig változott, de a szerves anyagok további átalakulása megfigyelhető volt.

Az alginites vizsgálatok során adódott olyan vegyület is, például a Supragil, amely a biológiai kezelés alatt nem bomlott. Ez esetben azzal a megoldással próbálkoztunk, hogy megfordítottuk a folyamatok sorrendjét: először fotooxidációval degradáltuk a modellvegyületet – különböző ideig világítottam be a Supragil oldatát –, majd az így kapott,

már a bomlástermékeket is tartalmazó oldatot érintkeztettük az alginittel. A fotokatalízist követően a megváltozott kémiai környezet (alacsonyabb pH és Supragil-koncentráció, köztitermékek jelenléte) az olajpalán élő mikroorganizmusok számára kedvezőbb volt, ennek következtében megvalósult a Supragil biológiai úton történő eltávolítása olajpala jelenlétében.

Eredményeim alapján úgy vélem, hogy jelentős potenciál rejlik az alginit szennyezett vizek tisztítására történő eredményes alkalmazásában. A kutatási terület azonban még megannyi megválaszolatlan kérdést rejt. Fontosnak tartom a továbbiakban megvizsgálni, a nem megfelelően tárolt olajpalából vízzel kioldható szerves anyag szerkezetváltozását HPLC-MS technikával, valamint az átalakulás okát kideríteni.

Köszönetnyilvánítás

Hálásan köszönöm témavezetőmnek, Szabóné dr. Bárdos Erzsébetnek a fáradhatatlan munkáját, és azt a rendkívüli támogatást, amivel mindig arra ösztönzött, hogy tovább küzdjek. Köszönöm, hogy példaképet állított elém, azzal a rendkívüli elszántságával és szeretetével, ahogy a hivatásához viszonyul, és hogy ebből a rendíthetetlen energiából nekem is adott. Hálás vagyok, hogy nagy figyelmet szentelt rám, sokszor munkaidőn kívül is. Külön köszönet illeti, amiért ennyi időt és energiát nem sajnálva nemcsak, mint hallgatóval foglalkozott velem, de személyes törődést kaptam.

Köszönöm másik témavezetőmnek, Molnár Miklósnak a minták vizsgálata során nyújtott segítségét, valamint, hogy a HPLC mérések elvégzésével biztosította a Supragil minták koncentráció változásának nyomon követését. Továbbá köszönöm, hogy segítette ismereteim elmélyülését a kutatási témában.

Köszönöm a lehetőséget, hogy a Környezeti és Szervetlen Fotokémiai Kutatócsoport munkájába bekapcsolódhattam, így betekintést nyertem a kutatói munkába és megannyi szakmai tapasztalattal gazdagodtam.

Szeretném megköszönni Ringné Nyári Edinának a laboratóriumi munkában nyújtott segítségét, hasznos tanácsait, valamint a bevilágított minták TOC-tartalmának meghatározását. Továbbá szeretném megköszönni a kutatócsoport többi munkatársának is a laboratóriumi munkában nyújtott segítségüket.

Köszönöm családomnak, hogy mindig hittek bennem és erőn felül támogattak, bátorítottak. Külön köszönet Halász Gergely Lajosnak, aki minden nehéz pillanatban mellettem állt és tartotta bennem a lelket.

Irodalomjegyzék

- [1] K. Tian, L. Hu, L. Li, Q. Zheng, Y. Xin, G. Zhang: Recent advances in persulfate-based advanced oxidation processes for organic wastewater treatment, *Chinese Chemical Letters* **2021**
- [2] H. S. Weinberg: Drinking Water Quality for the 21st Century, *New Technologies for a New Era WATER RESOURCES QUALITY* **2002**
- [3] S. Nakkasunchia, N. J. Hewitta, C. Zoppib, C. Brandoni: A review of energy optimization modelling tools for the decarbonisation of wastewater treatment plants *Journal of Cleaner Production* **2021**
- [4] Dr Simándi P.: Szennyvíztisztítási technológiák I, Szent István egyetem, Gödöllő **2011**
- [5] Kárpáti Á.: Lakossági szennyvizek aerob tisztítása eleveniszapos és más módszerekkel, *Veszprémi Egyetem* **2002**
- [6] Fleit E., Oláh J., Mucsy Gy. Biotechnológiai szennyvízkezelés újabb irányzatai, *KGI Környezetvédelmi Tájékoztató* **1993**
- [7] Kárpáti Á., Vermes L.: Vízgazdálkodás – szennyvíztisztítás, *Környezetmérnöki tudástár 10. kötet, Pannon Egyetem, Veszprém* **2011**
- [8] Vishal V., P. Parag, R. G. Akash, P. Bhat Pushpito, K.Ghosh: Treatment of laundry wastewater containing residual surfactants using combined approaches based on ozone, catalyst and cavitation, *Separation and Purification Technology* **2020**
- [9] P. V. Nidheesha, Jaimy Scariaab, D. Syam Babuab, M. Suresh Kumara: An overview on combined electrocoagulation-degradation processes for the effective treatment of water and wastewater, *Chemosphere* **2021**
- [10] Dr. Solti G.: ALGINIT A Kiemelkedő Nemzeti Érték, Általános földtani és geofizikai ismeretek **2021**
- [11] Csirik György: A pulai pliocén maarkráter (Dunántúli-középhegység) tavi üledékeinek földtani viszonyai, *A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése*, **2004**
- [12] Sárainé Rauch R.: Az alginít szorpciós tulajdonságainak tanulmányozása szerves szennyezőanyagok eltávolítása céljából, *Pannon Egyetem, Veszprém* **2021**
- [13] Solti G.: Az év ásványi nyersanyaga, az alginít Honismeret **2018**
- [14] S. S. Ahmed, S. Hippmann, Q. Roode-Gutzmer, P. Fröhlich, M. Bertau: Alginite Rock as Effective Demulsifier to Separate Water from Various Crude Oil Emulsions, *Colloids and surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2020**
- [15] Soós I.: Az alginít - Az év nyersanyaga természetes környezetében, *Természet Búvár* **2018/2**
- [16] M. Molnár, A. Hoffer, J. Krisch, R. Földényi, R. Rauch és O. Horváth: Biodegradation of two persistent aromatic compounds by using oil shale, *Journal of Environmental Science and Health*, **2021**
- [17] Jianlong W., Run Z. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview, *Science of The Total Environment* **2020**
- [18] Railson O. R., Maria V. C. A., Wilton S. L., José T. S., Valderi D. L.: Degradation of indigo carmine by photo-Fenton, Fenton, H₂O₂/UV-C and direct UV-C: Comparison of pathways, products and kinetics. *Journal of Water Process Engineering* 39, **2020**
- [19] C. Yang, X. Wang, L. Zhang, W. Dong, C. Yang, X. Shi, Y. Fan, Y. Wang, H. Lv, W. Wang, Y. Zhao: Investigation of kinetics and mechanism for the degradation of antibiotic norfloxacin in wastewater by UV/H₂O₂ *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 115, **2020**
- [20] Hannig B.: „A TiO₂ a tiszta jövő megoldása” (diplomadolgozat) **2010**
- [21] B. Wang, H. Zhang, F. Wang, X. Xiong, K. Tian, Y. Sun, T. Yu : Application of Heterogeneous Catalytic Ozonation for Refractory Organics in Wastewater, *Catalysts* **2019**
- [22] Muyan Wu, Yingguang Zhang, Haibao Huang, Dennis Y.C. Leung: Mechanistic Study of Vacuum UV Catalytic Oxidation for Toluene Degradation over CeO₂ Nanorods, *Green Energy & Environment* **2020**
- [23] Horváth A.: Szervetlen fotokémia *Veszprémi Egyetemi Kiadó* **1998**
- [24] Detlef Bahnemann: Photocatalytic water treatment: solar energy applications, *Solar Energy* **2004**
- [25] Vörös Dániel: „Kiterjeszhető-e a TiO₂ fotoaktivitása a látható tartományba rézzel történő módosítással?” (szakdolgozat) **2019**
- [26] A. Fujishima, K. Honda: Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode *Nature* **1972**
- [27] Justh N.: „Fotokatalitikus szén nanoszerkezet/félvezetőoxid kompozitok előállítás atomi rétegleválással” (PhD értekezés) *Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék*, **2019**
- [28] Y. Bessekhoud, D. Robert J.-V. Weber Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions *Catalysis Today* **2005**
- [29] Dr. Kiss B. K.: A mikronizált titán-dioxid bőrön történő átjutásának és sejtekre gyakorolt hatásainak vizsgálata *Debrecen* **2009**

- [30] Krautler B.; Bard A.J.; Heterogeneous photocatalytic decomposition of saturated carboxylic acids on titanium dioxide powder. Decarboxylative route to alkanes J. Am.. Chem. Soc **1978**
- [31] Kajitvichyanukul P.; Ananpattarachai J.; Pongpom, S.; Sol–gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photocatalytic reduction of chromium (VI) in photocatalysis process Sci. and Technol. of Adv. Mater., **2005**
- [32] Kun R.: Reaktív nanorészecskéket tartalmazó réteges szerkezetek és ultravékony filmek fotokatalitikus tulajdonságai, Doktori értekezés, Szegedi Tudományegyetem, Kolloidkémiai Tanszék, **2006**
- [33] Augugliaro, V., Loddo, V., Pagliaro, M., Palmisano, G., Palmisano, L.: Clean by light irradiation: Practical applications of supported TiO₂. Royal Society of Chemistry., **2010**
- [34] Alexandr P. Voznyakovskii V. P. Ponimatin, V. V. Timkin: Environmental problems of finely dispersed titanium dioxide production, Russian Journal of General Chemistry **2013**
- [35] J. Pesqueira, M. F. R. Pereira, A. M.. T. Silva: A life cycle assessment of solar-based treatments (H₂O₂, TiO₂ photocatalysis, circumneutral photo-Fenton) for the removal of organic micropollutants Science of The Total Environment **2020**
- [36] Sarria V., Parra S., Invernizzi M., Peringer P., Pulgarin C.: Photochemical-biological treatment of a real industrial biorecalcitrant wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone Water Sci. Technol., **2001**
- [37] Jamila T. S., Ghalyb M. Y., El-Seesyc I. E., Souayad E. R., Nasra R. A.: J. Hazard. Mater., **2010**
- [38] Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J. A.: Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review Sci. Tot. Env., **2010**
- [39] Rizzo L.: Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment Wat. Res., **2011**
- [40] M.-H. Baek, J.-S. Hong, J.-W. Yoon, J.-K. Suh, Photocatalytic Degradation of Humic Acid by Fe-TiO₂ Supported on Spherical Activated Carbon with Enhanced Activity, Int. J. Photoenerg., **2013**
- [41] N. C. Birben, M. C. Paganini, P. Calza, M. Bekbolet: Photocatalytic degradation of humic acid using a novel photocatalyst: Ce-doped ZnO Photochem. Photobiol. Sci., **2016**
- [42] R. Yuan, D. Liu, S. Wang, B. Zhou, F. Ma: Enhanced photocatalytic oxidation of humic acids using Fe³⁺-Zn²⁺ co-doped TiO₂: The effects of ions in aqueous solutions, Environ. Eng. Res., **2018**
- [43] P. Zhang, J. Chen, J. Liu: Photodegradation of perfluorooctanoic acid by 185 nm vacuum ultraviolet light Journal of Environmental Sciences, **2007**
- [44] R. Yuan, B. Zhoua, D. Hua, C. Shi: Catalytic Ozonation of Oxalate with a Cerium Supported Palladium Oxide: An Efficient Degradation Not Relying on Hydroxyl Radical Oxidation, J. Hazard. Mater., **2013**
- [45] M. Long, J. Brame, F. Qin, J. Bao, Q. Li, P. J. J. Alvarez: Phosphate changes effect of humic acids on TiO₂ photocatalysis: from inhibition to mitigation of electron–hole recombination, Environ. Sci. Technol., **2017**
- [46] Y. Ye, H. Bruning, W. Liu, H. Rijnaarts, D. Yntema: Effect of dissolved natural organic matter on the photocatalytic micropollutant removal performance of TiO₂ nanotube array, J. Photochem. Photobio. A: Chem., **2019**
- [47] M. Drosos, M. Ren, F. H. Frimmel: The effect of NOM to TiO₂ : interactions and photocatalytic behavior, Appl. Catal. B: Environ., **2015**
- [48] M. Ren: TiO₂: Application in Photocatalysis for the Degradation of Organic Pollutants and Aggregation Behavior in Aquatic Systems, PhD dissertation, Karlsruhe, **2015**
- [49] A.Y.S. Malkhasian, M. Izadifard, G. Achari, C. H. Langford: Recent Developments in the Photocatalytic Treatment of Cyanide Wastewater: An Approach to Remediation and Recovery of Metals, J. Env. Sci. Health,B, **2014**
- [50] Z.-h. Luo, C.-l. Wei, N.-n. He, Z.-g. Sun, H.-x. Li: Correlation between the Photocatalytic Degradability of PAHs over Pt/TiO₂-SiO₂ in Water and Their Quantitative Molecular Structure, D. Chen, J. Nanomater., **2015**
- [51] H. Y. Yip, S. W. Chiu, J. C. M. Yu, P. K. Wong: Comparison of Photocatalytic Oxidation and Ozonation in Degrading of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Human Ecol. Risk Assess., **2006**
- [52] B. Liu; B. Chen, B. Y. Zhang, L. Jing, H. Zhang, K. Lee:Removal of naphthalene from offshore produced water through immobilized nano-TiO₂ aided photo-oxidation, J. Environ. Eng. **2016**
- [53] C. N. Rani, S. Karthikeyan: Photocatalytic degradation of aqueous phenanthrene in a slurry photocatalytic reactor: optimization and modelling, Curr. Sci. **2018**
- [54] C. D. Theerakarunwong, S. Phanichphant: Visible-Light-Induced Photocatalytic Degradation of PAH-Contaminated Soil and Their Pathways by Fe-Doped TiO₂ Nanocatalyst, Water Air Soil Pollut., **2018**
- [55] Horváth M., Bilitzky L., Hüttner J.: Az ózon, Műszaki Könyvkiadó, Budapest **1976**

Mellékletek

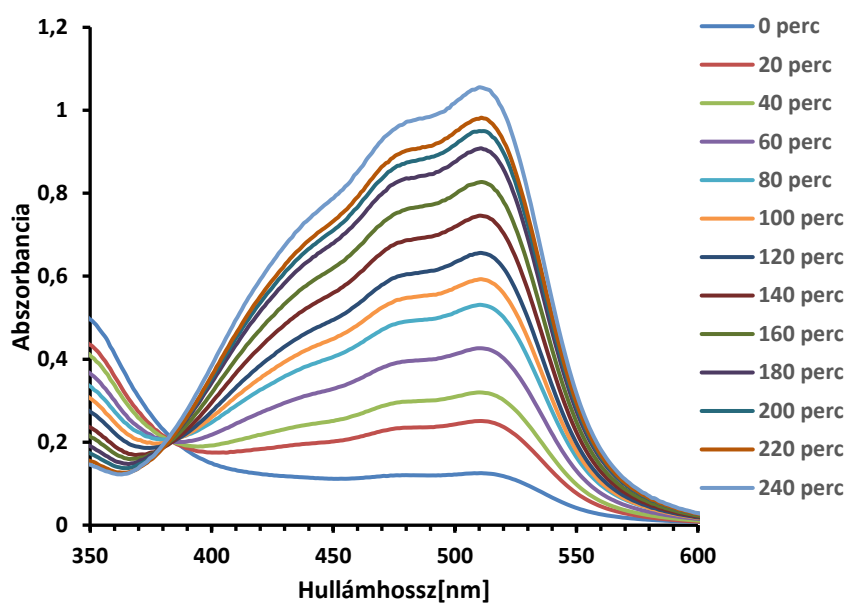
M-1. melléklet: Aktinometráláshoz szükséges oldatok

1. Ferrioxalát aktinométer oldat: $0,006 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oldat, savtartalma: $0,05 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$

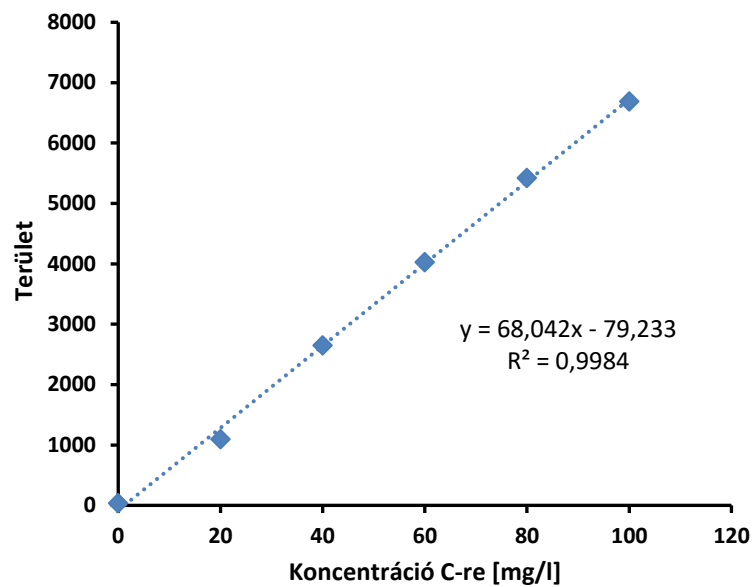
2. Fenantrolin oldat: 1,10-fenantrolin 0,1 % (m/m) vizes oldata

3. Nátrium-acetát-ecetsav puffer oldat: 600 cm^3 $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{COONa}$ és $10,0 \text{ cm}^3$ 20 % (m/m)-os H_2SO_4 oldat elegye 1 dm^3 -re hígítva desztillált vízzel.

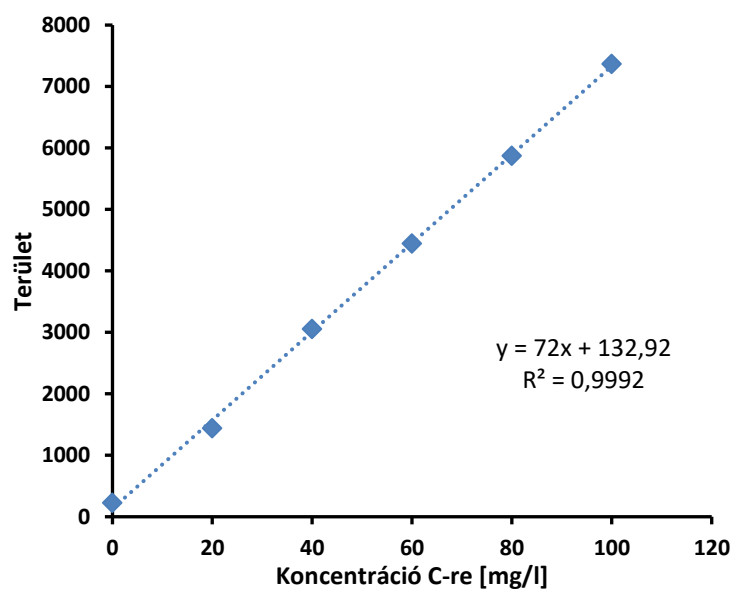
Az 1. és 2. oldatokat sötét üvegben tároltam, ugyanis fényérzékenyek.



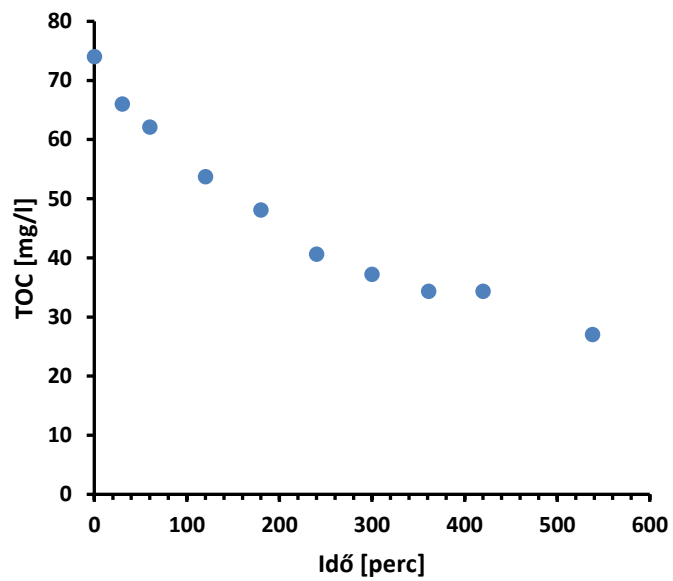
M-2. ábra: Vas(II)-komplex fényelnyelési színeképének változása.



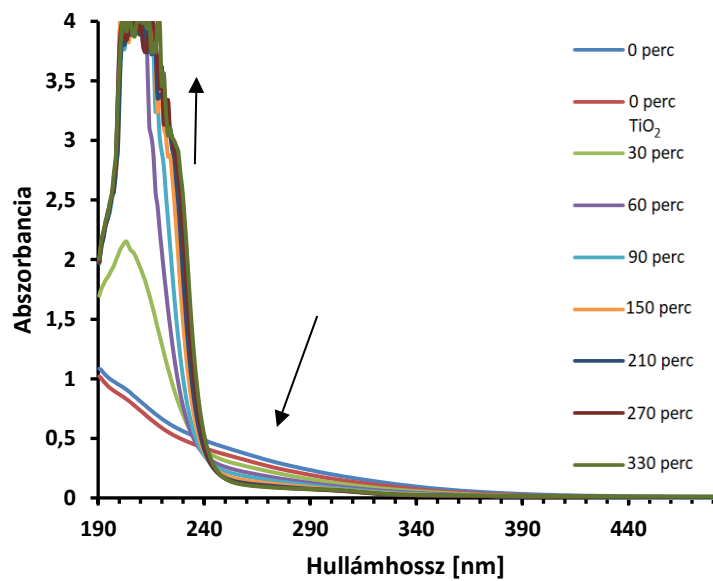
M-3.ábra: IC kalibrációs egyenes.



M-4. ábra: TC kalibrációs egyenes.



M-5. ábra: AF1 minták TOC változásainak átlaga a heterogén fotokatalitikus kísérletekben.



M-6. ábra: AF2.3 minta fényelnyelési színeképének változása a kombinált eljárás: $\text{TiO}_2 + \text{UV} + \text{O}_3$ során.