

Sugárkémiai szennyvízkezelés gyakorlata és lehetőségei

PÁLFI Tamás, FÖLDEVÁRY Csilla, TAKÁCS Erzsébet* és WOJNÁROVITS László

MTA Izotópkutató Intézet Sugárhatáskémiai Osztálya, 1525 Budapest, Pf. 77

Bevezetés

A természetben található élővizek, talajvizek fokozatos elszennyeződése, az egyre nagyobb méretű ipari és mezőgazdasági termelés sajnálatos következménye. Az emberi tevékenység következtében egyre újabb olyan szennyező anyagok jutnak ki környezetünkbe, melyek lebomlása lassú, ártalmatlanításuk hagyományos módszerekkel esetleg nehézkes, vagy nem megoldható. Tipikusan ilyen szennyező anyagok a szénfeldolgozó üzemek szennyvizében található aromás vegyületek, a fenolok, színezékek, vagy egyes növényvédő szerek. Ezek elpusztítják azokat a mikroorganizmusokat, amelyek lebontásukban szerepet játszhatnak. Több hagyományos szennyvíztisztítási eljárásnál a szennyező vegyületeket egyszerűen egyik közegből a másikba viszik át. Ilyen például az adszorpciós eljárás, vagy a levegőztetési eljárás. A vízszennyeződés csökkentéséhez, vagy az elszennyeződés folyamatának megfordításához új technológiákra, a különféle eljárások kombinálására van szükség. Az utóbbi két évtizedben egy sor új eljárás kifejlesztése kezdődött el, melyeket összefoglalóan nagyhatékonyságú oxidatív eljárásoknak (angolul: advanced oxidation processes) neveznek. Közös jellemzőjük, hogy a szerves vegyületek lebontásához rendkívül reaktív vegyületeket/köztitermékeket alkalmaznak, olyanokat, mint O_3 , H_2O_2 , $\cdot OH$, $H\cdot$, $HO_2\cdot$. Az eljárások általában szobahőmérsékletű reakciókon alapulnak, alkalmazásukkal a szerves szennyezők akár széndioxidig, vízig és ásványi sókig bonthatók le.

Nagyhatékonyságú oxidatív eljárások

Szerves szennyezők \longrightarrow CO_2 , H_2O , ásványi sók (1)

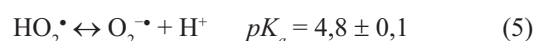
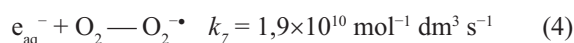
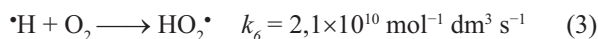
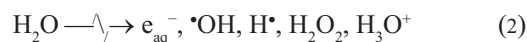
Ennek a nagyhatékonyságú oxidációs eljárás családnak a tagja az ionizáló sugárzásos kezelés is, melyet ipari méretekben gyakran egyéb eljárásokkal, például az ózonos kezeléssel együtt alkalmaznak.¹⁻⁴

A víz sugárkémiai átalakulása

Bár a szennyvíz gyakran nagymennyiségű szennyezőt tartalmaz, sugárkémiai szempontból mégis híg vizes oldatnak tekinthető, melynél a sugárzás energiáját gyakorlatilag 100%-nak vehető mértékben a vízmolekulák veszik át, a víz bomlásából keletkező köztitermékek pedig, szintén közel teljes mértékben, a vízben oldott anyagokkal reagálva tűnnek el az oldatból.¹ Ezt rendkívül fontos megemlítenünk, hiszen ezáltal a sugárzás hatása mintegy felnagyítódik, tehát viszonylag kis dózissal besugárzással nagy hatás érhető el. A másik fontos tényező, hogy nagyon gyakran az erősen toxikus molekulák kis átalakítással kevésbé toxikus vegyületekké alakíthatók át, melyek biológiai kezeléssel

könnyen lebonthatók. Példaként említjük meg a halogénezett szénhidrogének redukív dehalogénezését, vagy a fenolok átalakítását kinonokká. A technológiai alkalmazásokban gyakran csak a bomlás első lépéseinek nagyhatékonyságú oxidatív eljárásokkal történő iniciálására kerül sor, a mérgező vegyületeket olyan vegyületekké igyekeznek átalakítani, amelyek már a hagyományos módszerekkel is könnyen lebonthatók.

A víz sugárbombálása során rendkívül reakcióképes redukáló (hidratált elektron (e_{aq}^-) és hidrogénatom ($H\cdot$)), illetve oxidáló tulajdonságú (hidroxilgyök ($\cdot OH$)) köztitermékek keletkeznek. A sugárkémiai viszonyok jellemzésére a G értéket használják, melyen az 1 Joule energiaelnyelés hatására képződő, vagy eltűnő anyagmennyiséget értik. Az említett köztitermékek hozamai: $G(e_{aq}^-) = 0,28 \mu mol J^{-1}$, $G(H\cdot) = 0,062 \mu mol J^{-1}$, $G(\cdot OH) = 0,28 \mu mol J^{-1}$. Vizes közegben a végbemenő kémiai változásokat ezen köztitermékek reakciói indukálják.^{1,2}



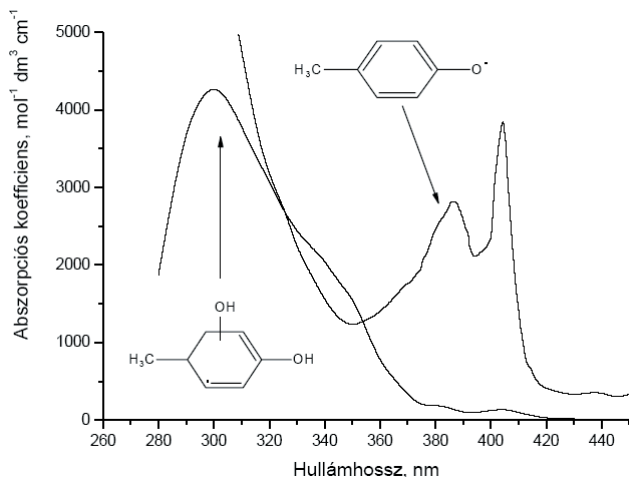
Amennyiben az oldatban oldott oxigén található, versengés van a $H\cdot$ atomok és a hidratált elektronok az elroncsolandó anyagokkal és az oxigénnel bekövetkező reakciói között. Az oxigénnel végbemenő reakcióban keletkező perhidroxilgyök/szuperoxid anion páros $pK_a = 4,8 \pm 0,1$ értékkel kölcsönösen egymásba alakulhat át. Bár gyökökről van szó, a páros reaktivitása meglehetősen kicsi. Gyök addíciós reakcióba ritkán lépnek. Jellemző inkább az elektron-átviteli reakció.

Fenol típusú vegyületek sugárkémiai bomlása

A fenol típusú vegyületek nagy sebességgel együtthatóval reagálnak $\cdot OH$ -gyökökkel ($k \approx 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$): az egymáshoz diffundált részecskék reakciójának valószínűsége 1. A hidroxilgyök reakciókészsége a fenolos H atommal kicsi és így a közvetlen fenoxil gyök keletkezés nem valószínű. A gyök a gyűrűre ül rá miközben ciklohexadienil típusú gyök keletkezik. A ciklohexadienil típusú gyök és az annak átalakulásával keletkező fenoxil típusú gyök impulzusradiolízis módszerrel megállapított fényelnyelési szinképeit a p -krezol példáján mutatjuk be az 1. ábrán.^{5,6}

* Főszerző. Tel.: 1 392 2612; fax: 1 392 2548; e-mail: takacs@iki.kfki.hu

A ciklohexadienil típusú gyökök jellegzetes fényelnyelési sávval rendelkeznek az UV tartományban, a fényelnyelés maximumai 310 és 340 nm táján találhatóak. A gyökök egymásközi dimerizáció, illetve diszproporciós reakcióban vehetnek részt. Ezek a reakciók oldott oxigéntől mentes, semleges pH-jú közegben, és viszonylag nagy gyökkoncentráció esetén jellemzőek. A ciklohexadienil típusú gyök sav, illetve lúg katalizált reakcióban, víz molekula eliminációjával alakul át fenoxil gyökké. Az egyszerűbb, mono- és diszubsztituált fenoxil gyökök 400 nm körül 3-4 átfedő sáv eredőjének megfelelő intenzív elnyelést mutatnak.



1. Ábra. *p*-Krezol és hidroxilgyök reakciójában keletkező köztitermek fényelnyelési színepei.^{5,6}

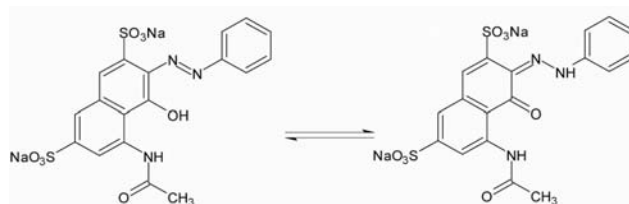
Amennyiben a rendszerben oldott oxigén van jelen, az O₂ nagy sebességgel reagál a köztitermek ciklohexadienil típusú gyökkel alkil peroxigyököt képezve. A peroxilgyökök nagyszámú, szerteágazó reakcióban vehetnek részt, mint például átalakulás kinon típusú vegyületekké, illetve a gyűrű felnyílása. Végül is a nehezen megbontható aromás gyűrű átalakul, ennek során további reakciókra könnyen képes vegyületek jönnek létre.⁷

Avíz bomlásából származó hidrogénatomok szintén reagálnak az aromás gyűrűvel, de reakciósebességi együtthatójuk 2-3 nagyságrenddel kisebb a hidroxilgyökökéénél. A hidratált elektronok az aromás gyűrűre csak akkor ülnek rá, ha ahhoz erősen elektronszívó csoportok kapcsolódnak. Mint már említettük oldott oxigént tartalmazó vízben H[•] atomok és a hidratált elektronok HO₂[•]/O₂⁻ párossá alakulnak át. A perhidroxilgyök és a szuperoxid anion reakcióképessége aromás vegyületekkel meglehetősen kicsi, egymásközi reakcióikban azonban hidrogénperoxid keletkezik, amely a hidroxilgyökök által már megkezdett átalakítások folytatásában jelentős szerepet játszhat.

Azoszínezékek lebontása

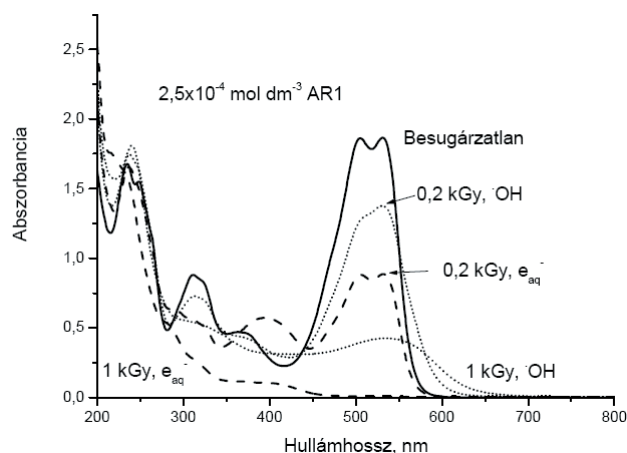
A textiliparban nagyon elterjedt azoszínezékek nem fakulnak ki a napfény látható/UV sugárzása hatására, ellenállóak az agresszív mosószerekkel és a mikrobák támadásával szemben. Ezek a jó tulajdonságok ugyanakkor hátrányként jelentkeznek akkor, amikor lebontásukról, a színezéket tartalmazó szennyvíz tisztításáról van szó. Természetes

körülmények között lebontásuk rendkívül lassú, bomlásuk során toxikus aromás amin vegyületek keletkeznek.³ Az egyik legegyszerűbb azoszínezék, az Acid Red 1 (AR1) szerkezeti képletét a 2. ábrán mutatjuk be.⁸



2. Ábra. Az Acid Red 1 szerkezeti képlete, azo-hidrazon átalakulás.

A víz sugárzással indukált bomlásából származó mindhárom reaktív köztitermek nagy, a diffúzió által korlátozott sebességgel reagál festékmolekulákkal. e_{aq}⁻ és H[•] az azokötésre támad, és közvetlenül elszíntelenedést okoz. A hatékonyság közel 100%-os, azaz egy hidratált elektron, vagy hidrogénatom hatására közelítően egy molekula szint okozó, összefüggő konjugált elektronrendszerének megbontására kerül sor. A e_{aq}⁻ és H[•] reakciókészsége a festékek elsődleges átalakításából származó termékekkel kisebb, mint a kiinduló molekuláké. Ennek megfelelően az elszíntelenedés dóziszfüggése lineáris.^{3,9,10}



3. Ábra. 2,5×10⁻⁴ mol dm⁻³ besugárzatlan és 0,2, illetve 1 kGy dózissal, oxigén kizárásával besugárzott oldatokban felvett fényelnyelési színepek. Adalékokkal az oldatösszetételt úgy állítottuk be, hogy a reagáló partner a hidratált elektron, illetve a hidroxilgyök legyen.

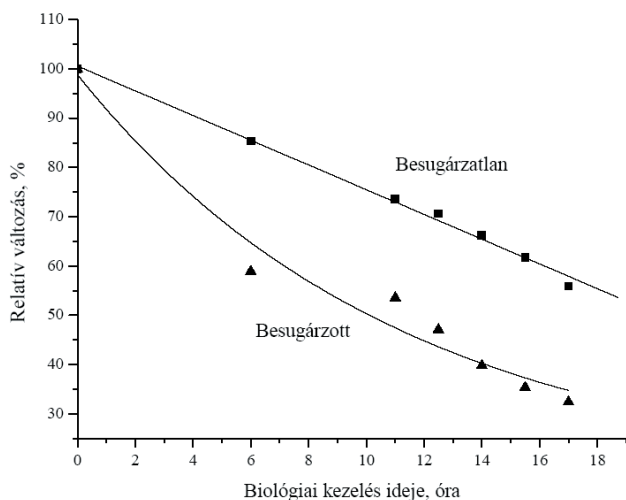
Alapvetően eltérő a helyzet a •OH-gyökök reakcióikor. A hidroxilgyökök a gyűrűre támadnak és a fenol vegyületek kapcsán már említett ciklohexadienil típusú gyökök keletkeznek, mely gyökök az említett tipikus reakciókban vesznek részt. A diszproporciós reakcióban egy részlegesen telített gyűrűjű molekula, valamint egy helyreállított aromás rendszerű molekula keletkezik. Az utóbbi molekula azonban egy a hidroxilgyökből származó OH-csoportot is tartalmaz. Ennek megfelelően fényelnyelési színepe a hosszabb hullámhosszak felé tolódik el. A hidroxilgyökök nagy sebességi együtthatójú reakciókban reagálnak mind a kiinduló színezékmolekulákkal, mind a belőlük képzett termékekkel. A gyökök által okozott elszíntelenedés hatékonysága mindössze 30-50%-os. A dóziszfüggés exponenciális lefutást mutat.^{3,9,10}

A 3. ábrában az AR1 színezék nem-besugárzott oldatban, illetve levegőmentesített, 0,2, vagy 1 kGy elnyelt dózissal

besugárzott oldataiban felvett fényelnyelési spektrumait mutatjuk be. A körülményeket, a sugárkémia gyakorlatának megfelelően úgy alakítottuk, hogy az AR1-el reagáló partner a hidratált elektron (N_2 -vel telített, 1 mol dm^{-3} *tert*-butanol tartalmazó oldat), illetve a hidroxilgyök (N_2O -val telített oldat) legyen.¹¹⁻¹³ Az ábra is mutatja a korábban már említett megállapítást, hogy a hidratált elektronok (és a hidrogénatomok reakciói) besugárzás során a színezéket tartalmazó oldat gyors elszíntelenedését okozzák. A gyakorlatban azonban oxigén a besugárzáskor mindig jelen van, sőt a technológiai alkalmazás során olyan körülményeket igyekeznek megvalósítani, hogy a besugárzás során az oldat intenzíven érintkezzen a levegő oxigénjével. Ilyen körülmények között e_{aq}^- és H^\bullet a (2) és (3) reakciókban HO_2^\bullet/O_2^\bullet párossá alakul át. A páros gyakorlatilag a színezék molekulákkal sem reagál. Ugyanakkor festékek lebontásában a kisebb stabilitású átmeneti termékek, például kinonok reakcióiban feltételezhetően jelentős szerepet játszanak. Az oxigén jelenléte azért fontos, mert a besugárzás célja nem egyszerűen a szennyvíz elszíntelenítése (tehát a színt adó összefüggő elektronkonjugált rendszer megbontása), hanem olyan kémiai átalakulások előidézése (pl. az aromás gyűrűk megbontása) melyek hatására a sugárkezelést követő biológiai lebontás ideje jelentősen lerövidül. A lebontás oxidatív lebontás, melynek során fokozatosan egyre nagyobb O/C aránnyal rendelkező termékek keletkeznek.

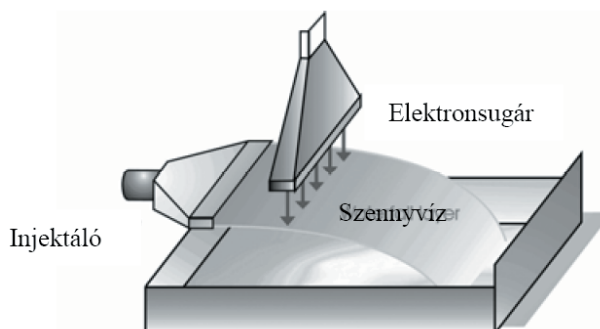
Ipari alkalmazások

Aromás vegyületek viszonylag nagy koncentrációban több iparág szennyvízeiben megtalálhatók. Így a gumigyárak szennyvize gyakran különféle izobutil-naftalin szulfonát izomerekkel szennyezett, melyeket emulgeáló szerként alkalmaznak. $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációban teljes lebontásuk kb. 300 kGy elnyelt dózist igényel. Ilyen, 2000 m^3/nap kapacitású tisztítómű működik Voronyezs gumigyárában (Orosz Federáció). Mivel az eredetileg biológiai úton nem lebontható molekula a besugárzás során könnyebben lebontható naftalin szulfonáttá, alkil naftalinná és naftalinná alakul át, a tényleges dózisirány csupán töredéke az említettnek.⁷



4. Ábra. Biológiai szennyvízkezelés hatékonyságának változása 2 kGy elnyelt dózis hatására.¹⁴

A színezékek gyors lebontása területén folytatott intenzív kutatások a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség támogatásával Dél-Koreában először egy 1000 m^3/nap kapacitású kísérleti üzemi (1998), majd egy 10000 m^3/nap nagyüzemi (2006) sugárzásos szennyvíztisztító üzem létrehozásához vezettek.⁷ A 4. ábrán a dél-koreai telepen, ipari körülmények között végzett kísérletek eredményeit mutatjuk be.⁷ Az intenzív keveredést az 5. ábrán sematikus módon bemutatott rendszer segítségével valósítják meg.



5. Ábra. Kifolyós rendszerű sugárkezelés sematikus ábrázolása.

A sugárzásos szennyvízkezelés több, félüzemi-, illetve üzemi méretben megvalósított alkalmazása bizonyította az eljárás hatékonyságát és gazdaságosságát is. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, köztük az ionizáló sugárzást alkalmazó eljárások is a jövő meghatározó ipari szennyvíztisztítási lépésévé válnak. Nagy az igény a gyógyszergyári, erősen toxikus, biológiai úton nehezen lebontható gyógyszerekkel és gyógyszer intermedierekkel szennyezett vizek, valamint a petrokémiai iparból származó szennyvizek ártalmatlanítására. Hazai és nemzetközi kutatások is erre mozdulnak el.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik az OTKA támogatását (K60096).

Hivatkozások

1. Woods, R. J., Pikaev, A. K., *Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing*. Wiley & Sons: New York, 1994
2. Wojnárovits L., *Sugárkémia*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2007.
3. Wojnárovits, L.; Takács, E., *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, *77*, 225-274.
4. Emmi S. S., Takács, E., 2008, *In Radiation Chemistry, From Basics to Applications in Material and Life Sciences*, Spothem-Maurizot, M. Mostafavi, M., Douki, T., Belloni J.; EDP Sciences: Paris, pp. 87-95.
5. Wojnárovits L.; Kovács, A.; Földiák, G. *Radiat. Phys. Chem.* **1997**, *50*, 377-379.
6. Wojnárovits, L.; Földiák, G.; D'Angelantonio, M.; Emmi S.S. *Res. Chem. Intermed.* **2002**, *28*, 373-386.
7. Haji-Saeid, M., *Radiation Processing: Environmental Applications*, International Atomic Energy Agency: Vienna, 2007
8. Földváry, M. Cs.; Wónárovits, L. *Radiat. Phys. Chem.* **2007**, *76*, 1275-1279.
9. Takács, E.; Wojnárovits, L.; Pálfi, T. *Nukleonika* **2007**, *59*, 69-75.

10. Wojnárovits, L.; Pálfi, T.; Takács, E. *Radiat. Phys. Chem.* **2007**, *76*, 1497-1501.
11. Pálfi, T.; Takács, E.; Wojnárovits, L. *Water Res.* **2007**, *41*, 25333-2540.
12. Wojnárovits L.; Pálfi T.; Takács E. *Res. Chem. Intermed.* **2005**, *31*, 679-69.
13. Wojnárovits, L.; Pálfi T.; Takács E.; Emmi S.S. *Radiat. Phys. Chem.* **2005**, *74*, 239-246.
14. Han, B.; Magánközlés. (Bumsoo Han, EB-TECH CO., LTD. Republic of Korea, E-mail: bshan@eb-tech.com)

Wastewater treatment by irradiation: practical applications and challenges

Recently intensive research is conducted in many advanced laboratories for establishing new technologies for destruction of harmful, non-biodegradable organic molecules, one of these

prospective technologies is the irradiation treatment. The paper shows the chemical background of these technologies on the example of degradation of simple aromatic molecules and azo dyes during irradiation of their aqueous solutions.