

XXI. SZÁZADI VÍZGAZDÁLKODÁS A TUDOMÁNYOK METSZÉSPONTJÁBAN

II. Víz tudományi Nemzetközi Konferencia

Konferencia kötet

Szarvas, 2019. március 22.

Kiadó:

Szent István Egyetem Agrár- és Gazdaságtudományi Kar
5540 Szarvas, Szabadság út 1-3.
honlap: www.gk.szie.hu

Felelős kiadó:

Dr. Futó Zoltán
egyetemi docens, Szent István Egyetem Agrár- és Gazdaságtudományi
Karának megbízott dékánja

Rácz Istvánné dr.
főiskolai tanár, szakmai vezető EFOP 3.6.1-16-2016-00016 projekt

Szerkesztette:

Dr. Jakab Gusztáv – Csengeri Erzsébet

A kiadvány megjelenését támogatta:

Az EFOP 3.6.1-16-2016-00016 számú, SZIE Szarvasi Campusának kutatási és képzési
profiljának specializálása intelligens szakosodással: mezőgazdasági vízgazdálkodás,
hidrokultúrás növénytermesztés, alternatív szántóföldi növénytermesztés, ehhez
kapcsolódó precíziós gépkezelés fejlesztése című ESZA által finanszírozott EU projekt.

Nyomda:

Digitális Kalamáris Kiadó és Gyorsnyomda
5540 Szarvas, Fűzfa u. 27.

ISBN 978-963-269-808-3

Szarvas, 2019

A konferencia tudományos és lektori bizottsága:

Rácz Istvánné dr. főiskolai tanár, EFOP szakmai vezető, SZIE AGK Víz- és Környezetgazdálkodási Intézet

Prof. Dr. Helyes Lajos egyetemi tanár, intézetigazgató, SZIE MKK Kertészeti Intézet

Dr. Skutai Julianna egyetemi docens, SZIE MKK Természetvédelmi és Tájgazdálkodási Intézet

Dr. Jakab Gusztáv egyetemi docens, mb intézetigazgató, SZIE AGK Víz- és Környezetgazdálkodási Intézet

Dr. Jakabné Dr. Sándor Zsuzsanna tudományos főmunkatárs, NAIK Halászati Kutató Intézet

Dr. Gombos Béla főiskolai docens, SZIE AGK Víz- és Környezetgazdálkodási Intézet

Dr. Virág Sándor főiskolai tanár, SZIE AGK Víz- és Környezetgazdálkodási Intézet

Dr. Mészáros Miklós főiskolai docens, SZIE AGK Víz- és Környezetgazdálkodási Intézet

Dr. Tirczka Imre egyetemi docens - SZIE MKK Természetvédelmi és Tájgazdálkodási Intézet

Dr. Centeri Csaba egyetemi docens, intézetigazgató, SZIE MKK Természetvédelmi és Tájgazdálkodási Intézet

Dr. Bodnár Károly főiskolai tanár, SZIE AGK Agrártudományi és Vidékfejlesztési Intézet

Dr. Egri Zoltán főiskolai docens SZIE AGK Agrártudományi és Vidékfejlesztési Intézet

Dr. Grónás Viktor egyetemi docens, SZIE MKK Természetvédelmi és Tájgazdálkodási Intézet

MIKROHULLÁMMAL INTENZIFIKÁLT FENTON-ELJÁRÁS ALKALMAZÁSA SZENNYVÍZKEZELÉSRE

JÁKÓI Zoltán^{1*} - HODÚR Cecilia¹ - LÁSZLÓ Zsuzsanna¹ - SZALAY Dóra² -
BESZÉDES Sándor¹

¹Szegedi Tudományegyetem, Mérnöki Kar, Folyamatmérnöki Intézet, 6725 Szeged,
Moszkvai krt. 9, *jakoiz@mk.u-szeged.hu

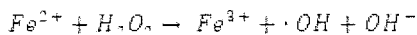
²Soproni Egyetem, Erdőmérnöki Kar, Erdészeti-műszaki és Környezettechnika Intézet,
9400 Sopron, Bajcsy-Zsilinszky u.4

Bevezetés

Az élelmiszeripari gyakorlatban jelentős mennyiségben, a húsfeldolgozás, tisztítási és működtetési folyamatok során keletkező húsiipari szennyvizek számottevő szerves- és szervesetlenanyag-tartalommal rendelkeznek. A feldolgozástechnológiától és az alapanyagoktól függően a keletkező húsiipari szennyvíz mennyiségi és minőségi jellemzői - különösen tekintettel a környezetre is veszélyes toxikus anyagokra és szennyezőkre - nagyban változhatnak, pontos előrejelzésük gyakran nem is lehetséges. Emiatt a csatornarendszerbe, esetleg környezetbe való kihelyezésük előtt a szennyvizeket ártalmatlanítani szükséges megfelelő szennyvízkezelési eljárások alkalmazásával. Számos korábbi tudományos kutatás igazolta, hogy bizonyos, oxidoreduktív reakciókon alapuló vegyi folyamatokkal a szennyvizek és iszapok szerves szennyezőanyag-tartalma eredményesen lecsökkenthető. Ezek közül a napjainkban egyre nagyobb figyelmet kapó Fenton- és Fenton-típusú reakciók tekinthetők az egyre legeredményesebb és leghatékonyabb alternatívának, köszönhetően az alacsony anyag- és működtetési költségeknek, valamint az ipari szinten is egyszerű kivitelezhetőségük miatt.

Irodalmi áttekintés

A Fenton-reakciók során használt reagens H_2O_2 és egy disszociációra képes $Fe(II)$ ion tartalmú vegyület adott arányú oldata, amely felhasználható szerves komponensek és egyéb szennyezőanyagok oxidálására. A Fenton és foto-Fenton-reakciók egyik legfőbb előnye, hogy kémiai-fizikai tulajdonságaikból adódóan felhasználhatók csökkentett energetikai igény mellett a víz- és szennyvízkezelésben, szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomás mellett is. A lejátszódó reakció általános sémáját a következő egyenlet írja le (Turney, 1995):



A Fenton-típusú reakciók másik előnye, hogy - például az ózonalapú előkezelésekkel szemben - a reakció során képződő szabad hidroxil-gyökök képesek a hidrofíl és hidrofób szerves szennyezők degradálására is (Jung et al., 2016). A Fenton-reakció alkalmazásakor sok anyag és/vagy berendezés esetében a hosszú tartózkodási idő nem előnyös. A reakcióidő lecsökkentése tehát az ipari gyakorlatban is gyakran megoldandó feladat. Számos korábbi kutatás foglalkozott a mikrohullámú energiaközlés, mint intenzifikáló eljárás alkalmazásával. A mikrohullámú (MW) sugárzás bizonyítottan felhasználható különböző környezettechnológiai és tisztítási folyamatokban, mint

például extrakciós műveleteknél (Prevot et al., 2001), radioaktív hulladékok remediációjában (Wicks & Schulz, 1999) és kémiai katalízisekben (Zhang et al., 2005), illetve biológiai hasznosíthatóság fokozásában (Ahn, 2009 és Yang et al., 2013).

A szennyvízkezelésben a mikrohullám, mint önálló kezelési eljárás is hatékonyan alkalmazható (Lin et al., 2009), ugyanakkor a legfrissebb tudományos eredmények alapján a mikrohullámú energiaközlés kombinálása más folyamatokkal vagy anyagokkal (pl. oxidálószerekkel, híg savval/lúggal, fotokatalitikus folyamatokkal) tűnik a leghatékonyabb megoldások egyikének. A mikrohullámú hőkeltés speciális tulajdonságai miatt alkalmas a katalitikus degradációs hatások növelésére (Jones et al., 2002). Az önállóan alkalmazott Fenton-reakcióhoz képest a mikrohullámú kombinációban használt folyamat jobb tisztítási hatásfokot eredményezett metilénkék színezőanyag eltávolításakor (Liu et al., 2013). Továbbá a gyógyszergyári szennyvizek szervesanyag terhelésének csökkentésére is hatékonynak bizonyult (Yang et al., 2009).

A mikrohullámú sugárzás anyaggal való kölcsönhatásának jellemzésére szolgál a dielektromos állandó, illetve a dielektromos veszteségi tényező. A veszteségi tényező és a dielektromos állandó hányadosa adja az úgynevezett veszteségi szög tangensét ($\tan\delta$) (Clark et al., 2000). Egy adott frekvencián a dielektromos paraméterek értéke függ az anyag hőmérsékletétől és fizikokémiai struktúrájától, ezáltal alkalmasak egyes fizikai és kémiai változások detektálására is (Kovács et al., 2018).

Jelenlegi kutatásunk a húsipari szennyvizekben jelenlévő szervesanyag-tartalom csökkentésének mikrohullámmal kombinált Fenton-típusú reakcióval történő lehetőségét célozta, illetve a szerves anyagok eltávolításának nyomon követhetőségét a dielektromos jellemzők mérésével.

Anyagok és módszerek

A kísérleteinkhez helyi üzemből származó húsipari szennyvizet használtunk fel. A szennyvíz főbb jellemzőit - kémiai oxigénigény (KOI), össz. szilárd anyag tartalom (TS) és biológiai oxigénigény (BOI₅) és pH. – az 1. táblázat foglalja össze. A kémiai oxigénigény spektrofotometriás-, az ötnapos biológiai oxigénigényt respirometriás módszerrel mértük.

1. táblázat A felhasznált szennyvíz főbb jellemzői

Jellemző	Érték	Mértékegység
KOI	1570 ± 36	mgO ₂ /L
TS	2,3 ± 0,1	w%
BOI ₅	407 ± 53	mgO ₂ /L
pH	6,8 ± 0,2	-

Table 1 Main characteristics of the wastewater

A mikrohullámú kezeléseket egy 2,45 GHz frekvenciájú magnetronnal ellátott Labotron 500 típusú berendezésben végeztük két teljesítménylépcsőben (500 W és 250 W). A Fenton-típusú oxidációs folyamathoz 30%-os H₂O₂ (VWR, Magyarország) és 88%-os FeSO₄ (VWR, Magyarország) különböző arányú keverékét használtuk fel. Az oxidációs kísérleteknél a minták pH-ját előzetesen 3,0 értékre állítottuk. A közölt összes mikrohullámú energiát a kezelési idő [s] és a mikrohullámú teljesítmény [W] szorzatával adtuk meg, a kísérleti beállításokat a 2. táblázat foglalja össze:

2. táblázat A közölt összes MW energia a teljesítmény és kezelési idő függvényében

MW teljesítmény [W]	MW energia [kJ]			
	30	45	60	75
250	120 s	180 s	240 s	300 s
500	60 s	90 s	120 s	150 s

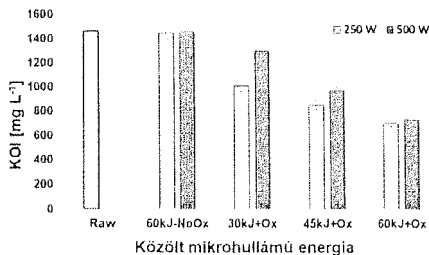
Table 2 The irradiated MW energy into the function of power and treatment time

A különböző kísérleti beállítások során rendre 100 cm³ térfogatú szennyvízmintákat használtunk fel. A mikrohullámú kezelések után közvetlenül a mintákat 25°C-s hőmérsékletre hűtöttük le, majd a KOI és dielektromos mérésekhez 120 perc után vettük le a mintákat. A dielektromos paraméterek mérését egy DAK-3.5 (SPEAG, Svájc) típusú dielektromos szenzorhoz kapcsolt ZVL3 (Rhode&Schwarz, Németország) vektor hálózati analízátorral végeztük 200 MHz és 2400 MHz közötti frekvenciaintervallumon.

Eredmények és értékelésük

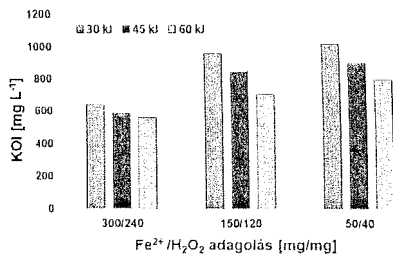
A kísérletek során meg kívántuk határozni, hogy a mikrohullámú energiaközlés milyen hatással bír a Fenton-reakció hatékonyságára a szennyvízminták kezelése során. Megállapítható, hogy a mikrohullámú kezelés önmagában nem okozott számottevő csökkenést a kémiai oxigénigény mértékében (i.e. nem csökkentette szignifikánsan a minták szervesanyag-tartalmát), azonban a Fenton-típusú oxidációs reakció hatékonyságát megnövelte a KOI-csökkenést tekintve. Rögzített Fe²⁺/H₂O₂ dózis (rendre 150/120 mg/mg) esetében az MW energia növelése rendre magasabb KOI-érték csökkenést eredményezett. A kombinált folyamatban a mikrohullámú teljesítmény szervesanyag-tartalom csökkenésre gyakorolt hatása a besugárzott MW energiától függött; azonos közölt energiamennyiségnél a nagyobb (500 W) teljesítménylépcső magasabb KOI értéket eredményezett, így a kisebb, 250 W-os teljesítmény alkalmazása bizonyult az előnyösebbnek (1. ábra).

Adott mértékű (30 kJ, 45 kJ, 60 kJ) besugárzott mikrohullámú energia esetében a szervesanyag-tartalom csökkenés mértéke észrevehetően függött az adagolt Fe²⁺/H₂O₂ aránytól. Magas koncentrációban (300/240 mg/mg) alkalmazott Fe²⁺/H₂O₂ reagens esetén a közölt MW energiától függetlenül kisebb volt a mért kémiai oxigénigény a folyamat végén, mint a kisebb koncentrációk esetén, vagyis az oxidációs folyamat hatékonyságának szempontjából a magasabb koncentrációk alkalmazása bizonyult az előnyösebbnek. Ugyanakkor a közölt MW energia megnövelésével megközelítőleg azonos KOI érték érhető el úgy is, ha az adagolt Fe²⁺/H₂O₂ koncentrációt lecsökkentjük, vagyis a mikrohullámú kezeléssel a folyamathoz szükséges reagens mennyisége számottevően redukálható (2. ábra).



1. ábra A KOI érték változása a közölt energia függvényében

Figure 1 COD in the function of irradiated MW energy



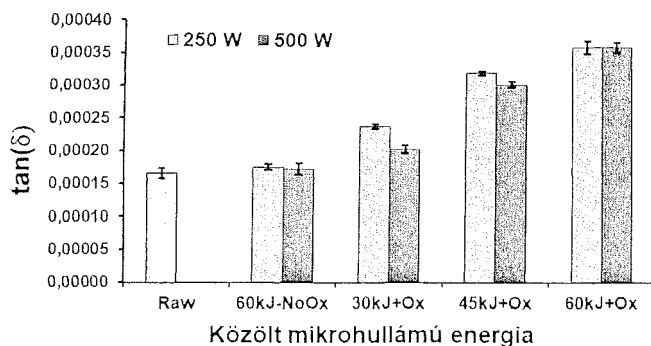
2. ábra A KOI érték változása az alkalmazott Fe²⁺/H₂O₂ arány függvényében

Figure 2 COD in the function of Fe²⁺/H₂O₂ ratio

Korábbi kutatásaink során igazoltuk, hogy szennyvíziszapok mikrohullámmal történő kezelése során a lebontási hatékonyság a dielektromos paraméterek mérésével nyomon követhetővé válik (Lemmer et al., 2017). A különböző anyagok dielektromos viselkedésére hatással van a frekvencia, a hőmérséklet és az alapanyagmátrix fizikokémiai tulajdonságai (Jha et al., 2011). Amikor valamilyen kémiai és/vagy termikus kezelés során a szennyvíz oldhatatlan formájú szerves anyagai vízoldható formába kerülnek, akkor a dielektromos jellemzők megváltozását várjuk. Ennek igazolására, illetve hogy a dielektromos jellemzők és a szervesanyag-tartalom csökkenés között korreláció van, a mikrohullámmal kombinált Fenton-típusú reakció után ellenőriztük a minták dielektromos veszteségi szög tangensét (tan δ).

A dielektromos paraméterek mérések a 200-2400 MHz frekvenciaintervallum került végigpásztázásra. Nyugvó közegű és 25°C-on rögzített mintahőmérsékletű mérés esetén a nagyobb különbség a különböző minták dielektromos paramétereit között az alacsonyabb frekvenciatarományban adódott. A dielektromos tulajdonságok (dielektromos állandó, veszteségi tényező, veszteségi szögtangens, reflexiók együttható, stb.) közül a veszteségi szög tangense bizonyult a legmegfelelőbbnek a kezelt szennyvíz szervesanyag-koncentráció változásának a meghatározására. Ezen megfigyeléseink alapján a veszteségi szögtangens (tan δ) értékeit 200 MHz-en mértük a kezeléseket után.

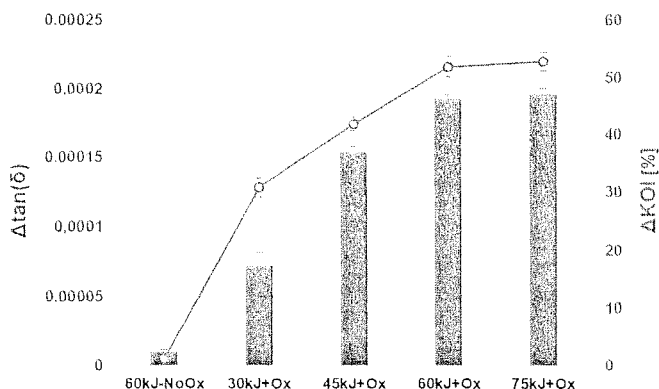
A dielektromos mérések igazolták, hogy a tan δ értéke alkalmas a mikrohullámú-oxidációs reakció által előidézett szervesanyag-tartalom csökkenés nyomon követésére. A KOI értékek csökkenésével a tan δ arányosan megnőtt, és a különböző kísérleti beállítások (közölt MW energia, reagens dózis, stb.) során kapott KOI értékek változásával hasonló tendenciát mutat.



3. ábra A veszteségi szögtangens értéke a közölt MW energia függvényében, fix $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ arány esetén

Figure 3 Loss tangent in the function of irradiated MW energy, at a fix $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ dosage ratio

A 4. ábra szemlélteti a dielektromos veszteségi szögtangens ($\Delta \tan(\delta)$), és az oxidációs folyamat alatt bekövetkező kémiai oxigénigény értékeinek változását (ΔKOI). Az ábrán látható, hogy a két vizsgált paraméternél a változási tendencia hasonló, így a kettő között (i.e. a dielektromos veszteségi szögtangens és a szervesanyag-tartalom csökkenés) feltételezett korreláció bizonyítható.



4. ábra A veszteségi szögtangens és a KOI változása a közölt MW energia függvényében

Figure 4 Change of loss tangent and COD in the function of irradiated MW energy

Következtetések

A kísérleti eredmények alapján igazolható, hogy a szennyvízkezelés során, annak szervesanyag-tartalmát csökkenteni igyekvő eljárások közül a Fenton-típusú reakció egy új és ígéretes alternatívának mutatkozik. A Fenton reakció során mikrohullámú energiaközlést alkalmazva, a kapcsolt eljárás szervesanyag eltávolítási hatékonysága tovább növekedett, lecsökkent műveleti időszükséglet mellett.

Magas közölt mikrohullámú energia esetében az alkalmazott $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ dózis lényegesen csökkenthető ugyanolyan mértékű KOI-csökkenés elérése mellett; a mikrohullámú teljesítmények közül pedig adott energiaszinten a kisebb (250 W) bizonyult az előnyösebbnek. A dielektromos paraméterek mérésével igazolni tudtuk, hogy a folyamatot legjobban jellemző veszteségi szögtangens és a KOI-értékek között korreláció van, így a szervesanyag-tartalom változása ezzel a módszerrel pontosan és egyszerűen nyomon követhető.

Összefoglalás

Kísérleteink során húsipari szennyvízminták szervesanyag-tartalmának csökkentésének lehetőségeit vizsgáltuk mikrohullámmal kombinált Fenton-típusú reakcióval. A kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a reakció hatékonyságának szempontjából a magasabb $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ koncentráció a kedvezőbb, ugyanakkor mikrohullámú energiaközléssel kombinálva ugyanolyan mértékű szervesanyag-bontáshoz – közölt energiától függően – szignifikánsan kevesebb mennyiségű reagens is elegendő. Az alkalmazott mikrohullámú kezelések esetében az alacsony teljesítményszint és a magas közölt összes MW energia bizonyult a leghatékonyabbnak a KOI-csökkenés szempontjából. A dielektromos mérések igazolták, hogy az eltávolítási hatékonyság pontosan nyomon követhető, az egyes dielektromos paraméterek közül pedig a veszteségi szögtangens bizonyult a legmegfelelőbbnek a folyamat leírásához.

Kulcsszavak: szennyvíz, Fenton-reakció, mikrohullám, dielektromos paraméterek

Köszönetnyilvánítás

A kutatócsoport köszönetet mond a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal - NKFIH, K115691, és Az EFOP-3.6.2-16-2017-00010 azonosító számú „Fenntartható nyersanyag-gazdálkodás tematikus hálózat fejlesztése – RING 2017 által nyújtott anyagi támogatásért.