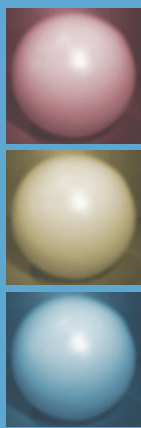


Életünk
a víz

.....
Tematikus
lapszám



MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

A MAGYAR KÉMIKUSOK EGYESÜLETE HAVONTA MEGJELENŐ FOLYÓIRATA • LXX. ÉVFOLYAM • 2015. NOVEMBER • ÁRA: 850 FT



nka A lap megjelenését
a Nemzeti Kulturális Alap
támogatja
Nemzeti Kulturális Alap

A kiadvány
a Magyar Tudományos
Akadémia támogatásával
készült



MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

HUNGARIAN CHEMICAL JOURNAL

LXX. évf., 11. szám, 2015. november



A Magyar Kémikusok Egyesületének
– a MTESZ tagjának –
tudományos ismeretterjesztő
folyóirata és hivatalos lapja

Szerkesztőség:

Felelős szerkesztő: KISS TAMÁS
Olvasószerkesztő: SILBERER VERA
Tervezőszerkesztő: HORVÁTH IMRE

Szerkesztők:

ANDROSITS BEÁTA, BANAI ENDRE,
JANÁKY CSABA, LENTE GÁBOR,
NAGY GÁBOR, PAP JÓZSEF SÁNDOR,
ZÉKÁNY ANDRÁS

Szerkesztőségi titkár: SÜLI ERIKA

Szerkesztőbizottság:

SZÉPVÖLGYI JÁNOS,
a szerkesztőbizottság elnöke,
[SZEKERES GÁBOR] örökös főszerkesztő,
ANTUS SÁNDOR, BECK MIHÁLY,
BIACS PÉTER, BUZÁS ILONA,
HANCSÓK JENŐ, JANÁKY CSABA,
JUHÁSZ JENŐNÉ, KALÁSZ HUBA,
KEGLEVICH GYÖRGY, KOVÁCS ATTILA,
KÖRTVÉLYESI ZSOLT,
KÖRTVÉLYESSY GYULA,
LIPTAY GYÖRGY, MIZSEY PÉTER,
MÜLLER TIBOR, NEMES ANDRÁS,
RÁCZ LÁSZLÓ, SZABÓ ILONA,
TÖMPE PÉTER, ZÉKÁNY ANDRÁS

Kapják az Egyesület tagjai és a megrendelőik

A szerkesztésért felel: KISS TAMÁS

Szerkesztőség: 1015 Budapest, Hattyú u. 16.

Tel.: 36-1-225-8777, 36-1-201-6883

Fax: 36-1-201-8056

Email: mkl@mke.org.hu

Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete

Felelős kiadó: ANDROSITS BEÁTA

Nyomdai előkészítés: Planta-2000 Bt.

Nyomás és kötés: Mester Nyomda

Felelős vezető: ANDERLE LAMBERT

Tel./fax: 36-1-455-5050

Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete

Az előfizetési díjak befizethetők a CIB Bank

10700024-24764207-51100005 sz.

számlájára „MKL” megjelöléssel

Előfizetési díj egy évre 10 200 Ft

Egy szám ára: 850 Ft. Külföldön terjeszti

a Batthyany Kultur-Press Kft.,

H-1014 Budapest, Szentháromság tér 6.

1251 Budapest, Postafiók 30.

Tel./fax: 36-1-201-8891, tel.: 36-1-212-5303

Hirdetések-Anzeigen-Advertisements:

SÜLI ERIKA

Magyar Kémikusok Egyesülete,

1015 Budapest, Hattyú u. 16.

Tel.: 36-1-201-6883, fax: 36-1-201-8056,

e-mail: mkl@mke.org.hu

Aktuális számaink tartalma,

az összefoglalók és egyesületi híreink,

illetve archivált számaink honlapunkon

(www.mkl.mke.org.hu) olvashatók

Index: 25 541

HU ISSN 0025-0163 (nyomtatott)

HU ISSN 1588-1199 (online)



A vízmolekula a maga sajátos fizikai-kémiai tulajdonságaival a földi élet egyik meghatározó alkotója. A víz életteret nyújt az óceánok, tengerek, folyók és állóvizek élőlény-közösségeinek, a szárazföldön alapvető építőeleme a növények, állatok és emberek biológiai rendszerének. Értelemszerűen nélkülözhetetlen az emberiség mezőgazdasági és ipari igényeinek kielégítése, továbbá a fenntartható fejlődés szempontjából.

Sajnos, mind a mezőgazdasági, mind az ipari termelés során jelentős mennyiségű szennyezőanyag jut felszíni vizeinkbe, amelyek veszélyeztetik ivóvízbázisainkat is. A világ számos országában, így hazánkban is a kommunális és az ipari szennyvíztisztítás a tápanyag-eltávolítás szempontjából már megfelelő szinten áll, de a biológiaiilag aktív szerves mikroszennyezők (például gyógyszermaradványok, kozmetikai és tisztítószerek) csekély biológiai lebonthatóságuk miatt a felszíni vizekbe jutnak, eddig még ismeretlen hosszú távú hatást gyakorolva a vízi ökológiai rendszerre.

Ráadásul a növekvő átlagéletkor miatt növekvő gyógyszerfogyasztással és a várható életszínvonal-emelkedés miatt egyre nagyobb detergens- és kozmetikaiszer-felhasználással számolhatunk. Ezért európai projektek indulnak a szennyvíztisztító művek fejlesztésére a mechanikai és a biológiai tisztítást követő oxidációs és/vagy adszorpciós elven működő utótisztítási fokozat bevezetésére. Felszíni vizeink vonatkozásában ez a lépés a Víz Keretirányelv szerinti „jó” minőségi és mennyiségi állapot elérését és megőrzését célozza.

Termál- és gyógyvizeink kémiai összetételüknek köszönhetően már évszázadok óta az európai fürdő kultúra egyik elismert helyszínévé tették hazánkat. Napjainkban is érezhetjük a gyógyturizmus jelentős fejlődését, amely az egészségipar meghatározó elemévé vált.

A klímaváltozás következményeként a víz körforgásában is előnytelen változásokkal kell számolnunk, amelyek szélsőséges csapadékképződéssel és hosszabb aszályos időszakok kialakulásával jellemezhetők. Ezért sürgős teendőink vannak az árvizek és a belvizek megelőzése, a vizek visszatartása és szabályozott távozása, valamint az öntözött területek művelése, azaz a vízgazdálkodás területén.

Vízépítő mérnökök és technológusok, kémikusok, biológusok, hidrológusok és ökológusok összefogására, továbbá jelentős anyagi erőforrásra van szükség a Föld lakosságának egészséges ivóvízzel való ellátásához, a felszíni vizek szennyezőforrásainak csökkentéséhez és a klímaváltozás által befolyásolt biodiverzitás megőrzéséhez.

Záray Gyula

egyetemi tanár

az ELTE Környezettudományi Kooperációs Kutatóközpont

igazgatója

TARTALOM

Baranyai András: Elméleti módszerek a víz fizikai kémiájában	342
Weidinger Tamás, Tasnádi Péter: Víz a légkörben	344
Lévai Zsuzsa, Mézes Gábor: A parti szűrés szerepe az ivóvízellátásban	350
Vargha Márta: Ivóvízminőség és -szabályozás Magyarországon	353
Bánffi István, Szabó István: A magyarországi szikvízgyártás múltja és jelene. A palackba zárt szellem	358
Mádliné Szőnyi Judit, Erőss Anita: Budapest langyos és termál forrásai: hasznosításuk története	361
Alapi Tünde, Dombi András, László Zsuzsanna, Schrantz Krisztina: Kémiai oxidációs eljárások a vízkezelésben	367
Pap Zsolt, Hernádi Klára: Heterogén katalizátorok a víztisztításban. Kitekintés a jövő víztisztító technológiai tükrében	370
Ács Éva, Borics Gábor, Boda Pál, Csányi Béla, Duleba Mónika, Engloner Attila, Erős Tibor, Földi Angéla, Grigorszky István, György Ágnes Irma, Kiss Keve Tihamér, K. Szilágyi Enikő, Lukács Balázs András, Nagy-László Zsolt, Pozderka Virág, Sály Péter, Szalóky Zoltán, Szekeres József, Trábert Zsuzsa, Várbíró Gábor: Magyarország felszíni vizeinek ökológiai állapotértékelő módszerei	374



Címlap:
Árvíz 2009-ben
(Schäffer László
felvétele)



Alapi Tünde¹ – Dombi András² – László Zsuzsanna³ – Schrantz Krisztina¹

¹ SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

² SZTE TTIK professor emeritus

³ SZTE Mérnöki Kar, Folyamatmérnöki Intézet

Kémiai oxidációs eljárások a vízkezelésben

Vízeink számos összetevője elengedhetetlen ahhoz, hogy bennük élet legyen, ugyanakkor bizonyos komponensek éppen ezt az életet veszélyeztetik mind a felszíni, mind a felszín alatti vizeinkben. A szennyvizek szinte kivétel nélkül tartalmaznak olyan összetevőket, amelyeket változatlan formában nem lehet kijuttatni a befogadóba. Ezek lehetnek biológiai eredetűek és élettelen anyagok, melyek mennyiségének csökkentéséről, átalakításáról vagy eltávolításáról gondoskodni kell. Az esetek jelentős hányadában fizikai és biológiai módszereket alkalmaznak. Vannak azonban olyan esetek, amikor kémiai módszerek bevetése szükséges. A kémiai módszerektől való idegenkedést a szakmában többnyire a költségek növekedése szokta kiváltani. Vízkezelések során az oxidációt nagyon nagy gyakorisággal alkalmazzák. Több eltávolítandó komponens a felszín alatti víztartókban kialakuló redukzív viszonyok vagy a talajban bekövetkező áramlás során redukált állapotú lesz. Kevés kivételtől eltekintve egy adott komponens redukált állapotú vegyülete vízben jól, oxidált állapotú vegyülete viszont rosszul oldódik. Az egyszerűnek tekinthető szilárd-folyadék fázisátváltásra tehát az adott komponens oxidált állapotú formája alkalmas. A patogén és nem patogén mikroorganizmusok egyedszámának szabályozására (fertőtlenítés) csaknem kivétel nélkül oxidációt alkalmazunk. Redukcióval való víz-tisztítás alkalmazására ritkán kerül sor. Ilyen eset a mikrobiológiai úton megvalósított nitrát eltávolítás, melynek során a denitrifikáló mikroorganizmusok a nitrát ionokat nitrogén gázzá redukálják.

A vízkezelésben a lényeges áttörést a 20. század elején a klórozás bevezetése jelentette, fertőtlenítési céllal. Hatására megszűntek azok a tömeges járványok és fertőzések, amelyek addig a vízellátásnak voltak betudhatóak. A gondolat persze nem volt teljesen újszerű, elég csak Semmelweis Ignácra („az anyák megmentőjére”) gondolnunk, aki már a 19. század közepén a gyermekágyi láz valószínűségének csökkentésére alkalmazott klóros vizet fertőtlenítésre. A 20. század elejére azonban az ipar fejlődése (kősó elektrolízise) elérhetővé tette a klór- és klórszármazékokat és azok tömeges alkalmazását.

A klórnak és származékainak elsődleges funkciója a fertőtlenítés. Természetesen egyéb fontos szerepe van még az íz- és szaganyagok eltávolításában, az algaképződés megakadályozásában, a koagulálás növelésében, a szűrők tisztántartásában, vas és mangán eltávolításban, az arzén és szulfid oxidációjában, és nem utolsósorban a vízhálózatok fertőtlenítésében.

Nagyon sokáig, kb. a 70-es évek elejéig igazán nem volt nagyobb probléma a klóralapú fertőtlenítéssel. Az analitikai módszerek fejlődése és szélesebb körű alkalmazása azonban rámutatott arra, hogy a klóros fertőtlenítésnél, különösen akkor, ha a ke-

zelendő víz szerves anyag tartalma sem elhanyagolható, klórozott szerves anyagok is keletkeznek, amelyek részben karcinogén, részben mutagén hatásúak. Tekintettel a jelen lévő szerves komponensek sokféleségére, minden komponens kimutatása nehézkes, de a szinte mindig képződő trihalometánok (THMs) jó indikátorai a folyamatnak, az analízisük is viszonylag egyszerű és nem különösebben eszközigényes. Több országban már kötelező, míg máshol ajánlott az analízisük (pl. hazánkban is, megengedett értékük max. 50 µg/l).

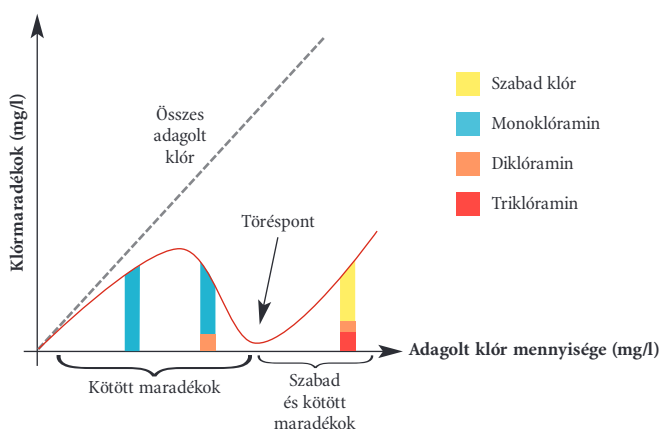
A klórozott szerves vegyületek képződése új fertőtlenítési módszerek keresését indította el. Ezek egyike a klór-dioxid, aminek alkalmazása ugyan csökkentette a THMs-képződést, viszont más problémákat (pl. kloritium megjelenését a kezelt vizekben) vetett fel. A klór-dioxidot elsődleges és másodlagos fertőtlenítőszerként, íz- és szaganyag-eltávolítónak, vas(II)- és mangán(II)-ionok oxidálására, szulfid- és fenoleltávolításra használják.

Lehetséges megoldásnak látszik az ózon alkalmazása, ami erőlyes fertőtlenítőszer, noha a hálózatban nem marad tartós a hatása. Ezért aztán előkezelésre használják, mert az ózon blokkolja azokat az aktív helyeket a szerves molekulákban, ahol a klór és származékai is támadnának. Érdeemes megemlíteni, hogy az ózon növeli a biológiai lebonthatóságot (a biológiai oxigénigényt) is.

Az elmondott fertőtlenítőszerokről, hatásukról és összehasonlításukról az Amerikai Környezetvédelmi Ügynökség (US EPA) honlapján nagyon jó összeállítás található, ami a téma iránt érdeklődőknek ajánlott olvasmány [1].

A klórszármazékok egyik fontos oxidációs reakciója a vízkezelésben az ammóniumionnal való reakció. A fertőtlenítés kapcsán ezt törésponti klórozásnak nevezik (**1. ábra**). Lényege, hogy

1. ábra. A törésponti klórozás vázlata





ammóniumion jelenlétében klórszármazékok adagolásával a szabad klór mennyisége csökken, így a megfelelő szabad klórtartalom csak az ammóniumionok „elfogyása” (töréspont) után adagolt klórral biztosítható. Ez összességében a $2\text{NH}_4^+ + 3\text{HOCl} \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$ bruttó reakciónak köszönhető. Megjegyzendő, hogy ez egyike azon ritka reakciósornak, ahol a nitrogén negatív oxidációs száma 0-ra növelhető.

A vizek fertőtlenítésére vonatkozó módszerek fejlesztése, természetesen, folyamatos. Régóta ismertek fizikai módszerek (pl. ibolyántúli sugárzás (UV), vagy ultraszűrés), de a kémiai kutatások sem elhanyagolhatók. Érdeemes megemlíteni a Fe(VI) használatát, aminek vizsgálatában [2] és alkalmazásában [3] magyar kutatók is jelentős eredményeket értek el. A kémiai oxidálószer mindegyikéről elmondható, hogy fertőtlenítő hatásúak is. Nem szabad megfeledkezni a heterogén fotokatalitikus módszerekről sem [4], amelyeknek (különösen a napsugárzással gerjeszthető katalizátorok esetében) a fejlődő országokban várhatóan különleges jelentőségük lehet.

A fertőtlenítés témájáról publikációk sokaságát olvashatjuk, a fentieknek csak a kémiai oxidálószer, mint fertőtlenítőszer fontosságának hangsúlyozása miatt említettük meg.

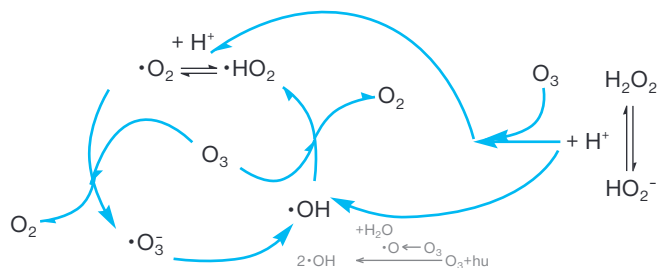
A kémiai oxidálószer leggyyszerűbbike a vízkezelésben a molekuláris oxigén. Néhány komponens eltávolítására (pl. vas(II) és mangán(II)) előszeretettel alkalmazzák napjainkban is, azonban az oxigén vízben való oldásánál (is) körülményes kell eljárni, mert esetenként az élőlények (főleg mikroorganizmusok) robbanásszerű elszaporodásával járhat. A fentiekben ismertetett fertőtlenítőszer természetesen kémiai oxidálószer is.

A vízkezelésben, különösen a szennyvízkezelésben, a nemkívánatos szennyezők lebontására az esetek nagy részében biológiai módszereket alkalmaznak hatékonyságuk és alacsony áruk miatt. A biológiai módszerek lényege, hogy a mikroorganizmusok, életfunkcióik fenntartásához, a vizekben lévő szennyezőket használják fel.

Vannak azonban anyagok, amelyeket a mikroorganizmusok alig vagy egyáltalán nem bontanak le, sőt bizonyos esetekben számukra mérgező hatásúak és így veszélyeztetik a biotechnológia hatékonyságát. Emellett például nagy tisztaságú vizek előállításánál (mikroelektronika, gyógyszeripar, gyógyászat stb.) a biotechnológiai módszerek nem alkalmasak az óhatatlanul visszamaradó szerves nyomszennyezők miatt. Annak ellenére, hogy a kommunális, az ipari, illetve a mezőgazdasági eredetű szennyvizek nagy része hatékonyan tisztítható a biológiai, illetve fizikai-kémiai szennyvízkezelési eljárásokkal, az élővizekbe azonban még mindig jelentős mennyiségben jutnak olyan toxikus (elsősorban ipari eredetű) anyagok, amelyek nem távolíthatók el a hagyományos technológiákkal; ilyenek például a növényvédő szerek (peszticidek), gyógyszermaradványok, illetve metabolitjaik. Mindezek hatékonyabb tisztítási technológiák kifejlesztését tették szükségessé. Ezek a módszerek kémiai szempontból a biotechnológiai módszerekhez hasonló feladatot jelentenek, azaz a szennyezők „elégetését”, azonban az ember által kifejlesztett módszerek sokkal körülményesebbek, nehezezebbek, mint a természet nagyon egyszerű, elegáns „technológiái”.

Az új eljárások esetében szempont, hogy csak korlátozott számú és mennyiségű anyagot, illetve természetes anyaggá bomló kémiai adalékokat használnak fel. További nagyon fontos elvárás az is, hogy a módszerek kis energiaszükséglet mellett a szennyezők széles skálájával szemben eredményesen alkalmazhatók legyenek.

A vázolt feltételeknek elvileg elegendő tesznek a reaktív gyökök generálásán alapuló módszerek, amelyeket összefoglaló néven



2. ábra. Az ózon gyökös bomlásának vázlata

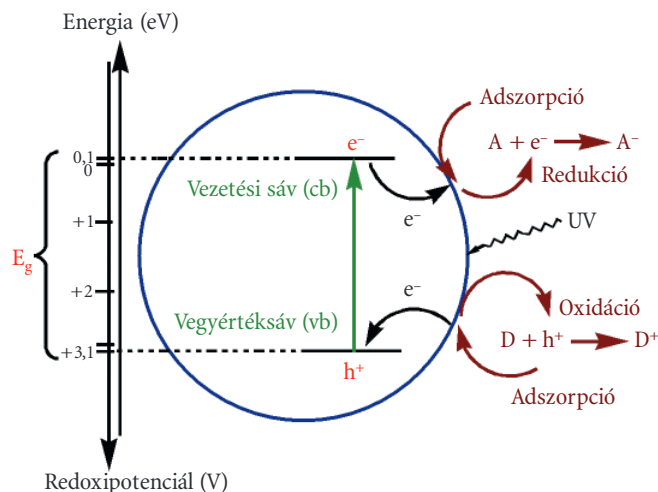
nagy hatékonyságú oxidációs eljárásoknak [5] („Advanced Oxidation Processes”, AOPs) nevezzük. Ezek katalitikus, illetve fotokémiai reakciókkal képesek a vízben jelen lévő oldott vagy diszpergált szerves komponenseket oxidatív úton eltávolítani. A nagy hatékonyságú oxidációs eljárások olyan oxidációs kémiai reakciókon alapulnak, amelyek során a szennyezőkből szerves gyökök képződnek, és ezek soklépéses kémiai folyamatokban alakulnak át. A képződött átmeneti gyökök a vízben jelen levő oxigénnel reagálva peroxilgyökök, illetve peroxidok formájában vezetnek a szerves szennyezők részleges vagy teljes mineralizációjához. Mondhatjuk nyugodtan, hogy a nagy hatékonyságú oxidációs eljárások zömében az oxigén aktiválása a cél. Az aktivált oxigén képes a nagyon kicsiny koncentrációban lévő szennyezéseket környezeti körülmények között (hőmérséklet, nyomás) a víz alatt „elégetni”. Mindezen folyamatokat az esetek nagy részében OH-gyök generálásával érik el. A nagy hatékonyságú oxidációs eljárások környezetvédelmi alkalmazásáról e lap hasábjain már korábban írtunk [6].

A vízkezelésben a téma azért is érdekes, mert az EU 2013/39 irányelveiben módosította a vizekben megengedhető elsődlegesen szennyezőnek minősülő anyagok listáját [7]. Az ezekre előírt határértékek jellemzően nagyon kicsiny értékek, és ezeket általában nem lehet biztosítani a hagyományos víztisztítási módszerekkel, csak nagy hatékonyságú oxidációs eljárásokkal. A direktíva által felsorolt (priority) lista több csoportba sorolja az anyagokat. A legterjedelmesebb helyet a peszticidek (szinte minden típusuk) foglalják el, ezt követi a gyógyszermaradványok némelyike, a szerves ónvegyületek, brómozott dodekánok és difeniléterek, a policiklikus aromások (PAHs), a dioxinok és a dioxin típusúak, a szerves oldószerek, és néhány ipari anyag (diethyl-hexil-ftalát, perfluoro-oktán-szulfonsav és származékai, nonil- és oktilfenol-izomerek).

A javasolt nagy hatékonyságú oxidációs eljárások [8] az i) UV fotolízis és hidrogén-peroxid adagolása, ii) hidrogén-peroxid és vas-sók alkalmazása (Fenton-reakció, esetleg UV sugárzás vagy elektrokémiai módszerek kombinációjával), iii) ózon, továbbá UV sugárzás, illetve hidrogén-peroxid alkalmazása, iv) heterogén fotokatalízis, v) egyéb fizikai módszerek (pl. nagy energiájú sugárzás).

UV fotolíziskor az aktív gyökök a $C + h\nu = C^*$ gerjesztési folyamatban képződő energiadús köztitermékek és a környezetben szinte mindenhol jelen lévő oxigén közötti $C^* + O_2 = C^+ + O_2^-$ elektronátviteli reakcióban képződnek (fotokémiai úton esetenként az oxigénmolekula is kiváltható), vagy homolitikus $AB + h\nu = A + B$ kötésfelszakítás révén.

A hidrogén-peroxid lúgos oldatban, a $H_2O_2 + HO_2^- = O_2^- + OH + H_2O$ dizmutációs reakcióban szuper-oxid-gyökök és hidroxilgyökök, illetve UV sugárzás hatására hidroxilgyökökre, $H_2O_2 + h\nu = 2 \cdot OH$, esik szét. A deprotonált hidrogén-peroxid-ion UV-fénnyel való megvilágítás hatására a $HO_2^- + h\nu = OH + O$ reakciókban szintén gyököket képes generálni. A hidrogén-peroxid



3. ábra. A heterogén fotokatalízis folyamatának vázlata

moláris abszorbanciájánál ($\epsilon = 18,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) több mint egy nagyságrenddel nagyobb ($\epsilon = 240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) a hidrogén-peroxid-ionénál a gyakran használt kis nyomású higanygőz lámpák emissziós maximumánál ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$). Figyelembe véve a hidrogén-peroxid disszociációs állandóját ($\text{pK} = 11,6$), már $\text{pH} \approx 10$ oldatban közel megegyező a hidrogén-peroxid és a peroxidion fotolízisének sebessége.

Régóta ismert továbbá, hogy bizonyos fémionok, illetve komplexek töltésátviteli (**Fenton-**) **reakcióban** hidroxilgyököket képesek generálni. A hidrogén-peroxid Fe^{3+} -ionok jelenlétében, savas oldatban sokkal erősebb oxidálószer, mint önmagában. A klasszikus elképzelés szerint ez azzal magyarázható, hogy a hidratált vas(III)ion a $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2 + \text{H}^+$ reakcióban redukálódik. A képződő vas(II)ion a $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ szintén gyökképződést eredményező, sokkal nagyobb sebességi együtthatójú Haber–Weiss-reakcióban viszonylag gyorsan oxidálódik, és ezért a katalitikus ciklus gyorsan záródik.

Régóta ismert tény az is, hogy a vas(III) komplexeinek vizes oldatában a komplex gyökképződés közben a $\text{Fe}^{3+}(\text{L}^-) + h\nu = \text{Fe}^{2+} + \text{L}^*$ lépésnek megfelelően elbomlik. Az ún. **foto-Fenton-rendszerek** döntően a vas(III)-komplexeiben a megvilágítás hatására a ligandumról a központi atomra való töltésátmeneten alapulnak, és csak kisebb szerepet játszik a hidrogén-peroxid már tárgyalt közvetlen fotolízise.

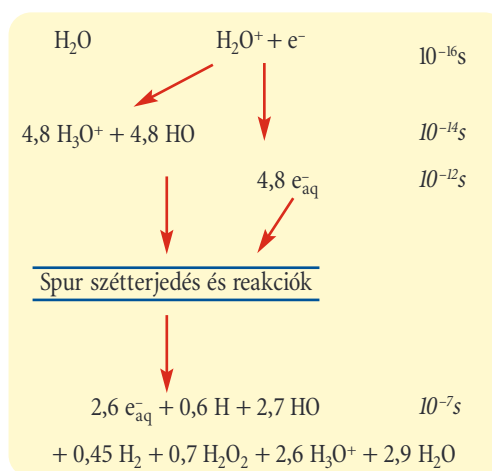
Röviden összefoglalva megállapítható, hogy a hidrogén-peroxid alkalmazásával végbemenő oxidációs reakciók technológiai alkalmazása mellett szól a módszer olcsósága, egyszerű üzemvitel, viszonylag könnyű szabályozhatósága és kicsiny beruházási igénye.

Az **ózon** önmagában az egyik legerősebb oxidálószer (normál redoxipotenciálja $+2,07 \text{ V}$). Hatása azonban fokozható, ha bomlását úgy vezetjük, hogy abból jelentős mennyiségben gyökök képződjenek [9]. Az ózon gyökös bomlását a hidroxidion mellett számos anyag elősegítheti (iniciálhatja), mint például a vas(II)-, a formiátion, a huminanyagok, továbbá az UV-sugárzás és a hidrogén-peroxid adagolása (mint ahogy a 2. ábra mutatja).

A **heterogén fotokatalízis** alapja az, hogy egy félvezető megfelelő hullámhosszúságú – a félvezető vegyérték- és vezetési sávjai energiaszintjeinek különbségénél (tiltott sáv) nagyobb energiájú – fénnel megvilágítva egy elektron a vegyértéksávból a vezetési sávba lép át, és egy pozitív töltésű hibahelyet (lyukat, h^+) hagy maga után [10]. Amennyiben az így kialakult katalizátor felületén van olyan elektrondonor és elektronakceptor, amely ké-

pes leadni, illetve felvenni elektront úgy, hogy a tiltott sáv energiája mindkét átalakulás energiaszükségletét fedezze, akkor ez kémiai átalakulások sorozatát indíthatja el. A 3. ábra az elmondott folyamatot szemlélteti. Ahhoz, hogy a gerjesztést követően redoxireakciók mehessenek végbe, teljesülni kell, hogy i) a félvezetőbeli vegyértéksáv potenciáljának pozitívabbnak, a vezetési sáv potenciáljának negatívabbnak kell lennie a redoxirendszer akceptor-, illetve donorszintje potenciáljánál, ii) a töltésátmenet sebességének versenyképesnek kell lennie az elektron-lyuk pár rekombinációjának sebességével.

A **radiolízissel való gyökkenerálás** módszeréről részletesen olvashatunk Wojnárovits László könyvében [11]. A radiolízis kezdeti termékei az ionizáló sugárzás mentén egy kicsiny térrészben, ún. spurban két, ritkán több ionizált részecske jön létre és hidratálódik. Miközben a spurok a diffúzió segítségével szétterjednek, a keletkező, aktív részecskék nem rekombinálandó része reakcióba léphet a jelen lévő anyagokkal. A tiszta víz radiolízisének folyamatát és a keletkező termékeket mutatja a 4. ábra.



4. ábra. A víz radiolízisének sémája (az anyagfélésegek előtti számok az ún. G értéket, a 100 eV besugárzó energia hatására képződő mólszámokat jelzik)

Érdeemes felhívni a figyelmet arra, hogy más, nagy energiájú sugárzás, ami a víz elbontásával hoz létre gyököket (pl. vákuum ultraibolya- (VUV) sugárzás) nagyon hasonló típusú részecskéket hoz létre. Természetesen az aktív gyökök koncentrációiban nagy eltérések lehetnek.

A nagy hatékonyságú eljárások hatékonysága nagyon változó lehet [12,13], és nagymértékben függ attól, hogy milyen kémiai szerkezetű szennyezővel reagálnak a gyökök. Érdekes eredményeket publikált Wojnárovits és kutatócsoportja [14]. Radioaktív sugárzással jól mérhető sebességgel OH-gyököket állítottak elő. Ezzel besugározták különböző anyagok oxigénnel telített vizes oldatát, és mérték, hogyan változik a kémiai oxigénigény (KOI). Megállapították, hogy az egy elektronnal oxidálni képes OH-gyök nagy hatékonyság esetén 2–4 elektronos oxidációt hajt végre. Ez akkor következik be, ha a meghatározó szerves gyök gyorsan reagál az oldott O_2 -nel, például fenol, maleinsav és fumársav esetében. Ez az érték kisebb, amikor amino-, acetamid- vagy hidrazocsoport kapcsolódik a fenolgyűrűhöz; itt egy OH-gyök két elektronos oxidációt eredményez. A keletkező köztitermékek, gyökök (fenoxi-, anilino-, szemiiminokinin, hidrazil) lassan reagálnak az oxigénnel, ezért a lebontás hatékonysága kisebb.

Az OH-gyök kicsiny szelektivitása miatt a vizek majdnem minden szennyezőjével reagál. Sokszor a mátrix határozza meg



a szabad gyökök koncentrációját és összetételét. Ebből következik, hogy az ilyen jellegű vízkezelési technológiák tervezése gondos előkészületet és nagy körültekintést igényel.

IRODALOM

- [1] EPA Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Annual, www.epa.gov/ogwdw/mbdp/alternative_disinfectants_guidance.pdf, April 1999.
- [2] Gombos, E., Felföldi, T., Barkács, K., Vértés, Cs., Vajna, B., Záray, Gy., Ferrate treatment for inactivation of bacterial community in municipal secondary effluent. *Bioresource Technology* (2012) 107, 116–121.
- [3] <http://www.ferrate.eu/index.php> (utolsó megtekintés: 2015. július 3.)
- [4] Veréb, G., Manczinger, L., Bozsó, G., Sienkiewicz, A., Forró, L., Mogyorósi, K., Hernádi, K., Dombi, A., *Appl. Catal. B* (2013) 129, 566–574.
- [5] Oppenländer, T., *Photochemical Purification of Water and Air*, Ed. Oppenländer, T., Wiley–VCH Verlag, Weinheim, 2003.

- [6] Dombi, A., László Zs., *Magyar Kémikusok Lapja* (2008) 63, 345–353.
- [7] <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32013L0039> (utolsó megtekintés 2015. július 3.)
- [8] Ribeiro, A. R. Nunes, O. C., Pereira, M. R. F., Silva, A. T., *Environ. Internat.* (2015) 75, 33–51.
- [9] Bühler, R. E., Staehelin, J., Hoigné, J., *J. Phys. Chem.* (1984) 88, 5450.
- [10] Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* (2000) 1, 1–21.
- [11] Wojnárovits, L., Sugárkémia, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2007.
- [12] Von Sonntag, C., Dowideit, P., Fang, X., Mertens, R., Pan, X., Schuchmann, M. N., Schuchmann, H. P., *Wat. Sci. Technol.* (1997) 35, 9.
- [13] Von Sonntag, C., Schuchmann, H. P., „*Peroxil Radicals in Aqueous Solution*”, in *Peroxil Radicals*, ed. Alfasi, Z. B., John Wiley Sons, 1997.
- [14] Homlok, R., Takács, E., Wojnárovits, L., *Chemosphere* (2013) 91, 383–389.

Pap Zsolt – Hernádi Klára

■ SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék | pszolt@chem.u-szeged.hu | hernadi@chem.u-szeged.hu

Heterogén katalizátorok a víztisztításban

Kitekintés a jövő víztisztító technológiai tükrében

A víz jelenléte és fontossága az emberiség mindennapi életében megkérdőjelezhetetlen. A hétköznapi élet szempontjából a víz fogalma döntően az ivóvizünk és a természetes vízforrásainkat fedi. Ahhoz, hogy megfelelő minőségű víz érkezen naponta a felhasználóhoz, a természetes vízforrások tisztaságának megőrzése kulcskérdés, amelynek fenntartásához a szennyvizek és egyéb szennyező források megfelelő tisztítása szükséges. Nem utolsósorban a környező vízforrások tisztaságára való összpontosítás azért is fontos, mert a vízhez kötött rengeteg állat- és növényfaj egzisztenciája foroghat kockán.

A fenti probléma megfelelő kezelése a fejlett víztisztító technológiák kidolgozásán alapul. A megfelelő kezelés alatt olyan módszerek alkalmazása értendő, amelyek minimális energiabefektetést igényelnek, költséghatékonyak, jó hatásfokkal rendelkeznek és minimális kockázatot képviselnek minden tekintetben (környezetre és emberre gyakorolt hatás). Az előbbi kritériumsorozatnak leginkább a heterogén fotokatalízis felel meg, hiszen a fotokatalitikus szennyvíztisztítás során az energiaforrás a napfény, a katalizátor gyakorlatilag végtelesszer újrahasznosítható, nagy hatékonysággal bontja el a szerves szennyezőket (vízre, szén-dioxidra és szervetlen sókra) és minimális a kockázat a technológia alkalmazása során.

Hogyan működnek a fotokatalizátorok?

A fotokatalizátorok alapvető működési elve a félvezetők sávszerkezetén alapszik. Úgy a szigetelőkben, mint vezetőkben és a félvezetőkben, vezetési és vegyértéksáv, valamint az ezeket elválasztó tiltott sáv található. A szigetelők esetében ez a sáv nagyon széles (3,5–3,6 eV), félvezetőknel mérsékelt (0,5–3,5 eV), a vezetők esetében pedig gyakorlatilag 0. A félvezetők esetében (1. ábra), ha megfelelő energiával (ultraibolya (UV), látható fénnel) egy elektront gerjesztünk a vegyértéksávban, akkor az a vezetési sávba kerül, ami által kialakul egy töltéspár (elektron/lyuk – e^-/h^+). Amennyiben nem rekombinálódik a két töltéshordozó, akkor redoxreakcióban képesek

részt venni (a lyukoldalon oxidáció zajlik, míg az elektronoldalon redukció), aminek közvetett eredménye – összetett, gyökök folyamatok révén – a szerves szennyezők lebontása [1]. A bontási folyamatot vagy közvetetten a lyuk végzi, vagy közvetlenül történik, a keletkező OH-gyökök segítségével, amelyek a következő mechanizmus szerint keletkeznek [(1)–(3) egyenlet]:



Nem kérdéses tehát, hogy a fotokatalizátorok hatékonysága a fent említett alapfolyamatoktól függ. Ezeket az elemi lépéseket azonban nagyon nehéz közvetlenül befolyásolni. Közvetetten viszont számos lehetőség áll rendelkezésre.

1. ábra. A fotokatalizátorok működési elve

