

Ipari szennyvizek tisztítása fotokatalitikus eljárással

*Dr. Zsigmond Ágnes
Izoforon Kft.
DAOP-1.3.1-12-2012-0010
2014.08.25*

Célkitűzés

Az „Ipari szennyvizek tisztítása fotokatalitikus eljárással” című DAOP-1.3.1.-12-2012-0010 azonosítószámú projekt célkitűzése egy olyan eljárás kifejlesztése, amely alkalmas a különböző ipari szennyvizekben megjelenő elsősorban szerves származékok lebontására.

Megvalósítás

Ahhoz, hogy a kifejlesztendő eljárás kellően hatékony legyen meg kell ismerni a szennyvizekben található szennyező komponenseket, ezért a projekt végrehajtása során az első feladat az volt, hogy rendelkezünk kellett a megfelelő irodalmi háttérrel a feladat végrehajtásához.

1. Az ipari szennyvizek jellemző szennyező komponenseinek meghatározása egy nagyon összetett kérdés, hiszen alapvetően attól függ milyen termelést folytat az adott cég, amelynek a szennyvizéről beszélünk. A termelőfolyamat során milyen vegyszereket használ, mert azok nagy valószínűséggel mind, mind a termelés után eltávozó szennyvízben benne vannak. A szennyezőanyagok között kiemelkedően veszélyesek a klórozott alifás és aromás vegyületek. A szennyező anyagok lebontására szolgáló eljárás kifejlesztésének első lépése, a szennyező komponens minőségének és koncentrációjának meghatározása. Az alkalmazható vizsgálati módszerek az analitika teljes körét érintik, az egyszerű gravimetriás, titrimetriás meghatározásoktól a bonyolult és nagy szakmai felkészültséget igénylő gázkromatográfiás ill. folyadékkromatográfiás és a kapcsolt (több módszert együttesen alkalmazó) eljárásokig. Az elkészített összefoglaló ezeket az eljárásokat mind összefoglalja és elemzi a használhatóságukat. Ezen túlmenően kitér még a szennyvíztisztítás problémájára, különös tekintettel a rendkívül veszélyes klórfenol származékok eltávolíthatóságára. Megállapítja, hogy a klórozott aromás és alifás szénhidrogének legjobb eltávolítási lehetősége az oxidációs folyamatok alkalmazásában rejlik, amelyeknek akár klasszikus, akár fotokatalitikus változata reményt keltő lehet.

2. A hatékony eljárás - amely terveink szerint egy fotokatalitikus eljárás lesz – kidolgozásához ismerni kell a fotokatalitikus reakciók alkalmazásának lehetőségeit ill. korlátait is. Ezért volt szükséges egy második irodalmi összefoglaló elkészítése is, „A fotokatalitikus reakciók hasznosíthatóságának elemzése” címmel. Az összefoglalót a

Prudentex Innovációs Tanácsadó és Szolgáltató Kft. elkészítette és a megbízónak átadta. Az összefoglaló fontosabb megállapításai a következők:

A heterogén fotokatalitikus oxidációs folyamatok alkalmazása a kémiai behatásoknak ellenálló szerves vegyületek lebontásában különösen ígéretesnek mondható, mivel felhasználásuk biológiai úton lebontható, a környezetre sokkal kevésbé káros anyagok képződéséhez vezet. Erre a célra a leggyakrabban TiO_2 és ZnO katalizátort, fényforrásként pedig ultraibolya sugárzást alkalmaznak. A fenti fotokatalitikus folyamatokban általában enyhe körülmények között hidroxilgyökök képződnek, amelyek nagyszámú toxikus szerves vegyületet képesek a környezetre ártalmatlan végtermékekké (pl. CO_2 , H_2O) alakítani. A fotokatalitikus oxidációs folyamat hatékony lejátszódásához alapvetően szükséges egy félvezető fotokatalizátor, egy sugárzó fényforrás és egy oxidálószer jelenléte. A folyamat a Nap ultraibolya sugárzása, vagy látható fény hatására is végbemehet. Az összefoglaló tartalmazza a fotokatalitikus oxidációk elvét, a reakció körülmények (oxidálószer, katalizátor a fényhullámhossza stb.) hatását a reakciók kimenetelére.

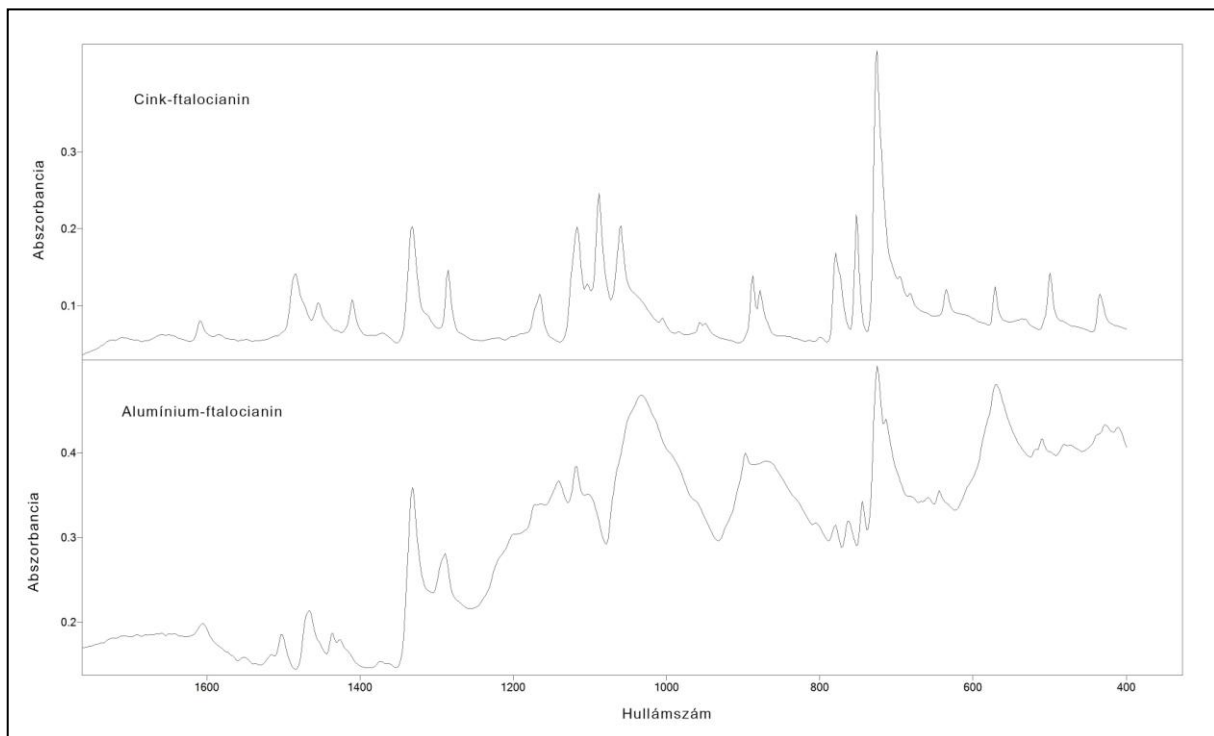
Az elkészített irodalmi összefoglalók áttanulmányozása során világossá vált az a koncentráció-tartomány, amelyre a termék katalitikus rendszert ki kívánjuk fejleszteni. A koncentráció-tartomány alsó határértéke az, az érték, amelyet a 201/2001. (X.25.) kormányrendelet ill. az ehhez kapcsolódó 21/2002.(IV.25.) KöViM rendelet meghatároz, mint az ipari szennyvizek tisztasági határértékét ahhoz, hogy a vizet a közcsatornába leengedhessék. Ez az érték a fenol esetében 5.0 mg/l, ami azt jelenti, hogy a klórozott fenolok esetében is ez a határérték. Tekintettel arra, hogy a felső határérték a felhasználó tevékenységétől függ, ennek az értéknek a 10, 100 ill. 1000-szeresét vettük, mint releváns koncentráció-tartományt.

3. A koncentráció-tartomány meghatározása azért is fontos, mert a tartomány egyértelműen meghatározza a választandó analitikai eszközt. Az ipari szennyvizek jellemző szennyezései c. irodalmi összefoglaló foglalkozik a szennyezések meghatározására alkalmas analitikai módszerek bemutatásával is. A koncentráció-tartomány meghatározásából következik az alkalmazható analitikai módszer. Tekintettel arra, hogy a mg/l koncentráció tartomány meglehetősen kicsi (10^{-6} tartomány), a megfelelő pontosságot adó analitikai módszer a HPLC (High performance liquid chromatography). Az Izoforon Kft. nem rendelkezik ilyen készülékkel, de lehetősége van, az SZTE Szerves Kémiai tanszékétől bérelni egyet. A bérleti szerződésnek az analitikai körülmények kidolgozásától kezdődően egészen a termék kifejlesztésig kell szólnia, hiszen a Kft.-nek a termék kifejlesztése során folyamatosan szüksége van a készülékre.

4. Az analitikai eszköz meghatározását és bérlését, követte az analízis körülményeinek kidolgozása. Tekintettel arra, hogy a készülék használata nagy szakértelmet és körültekintést

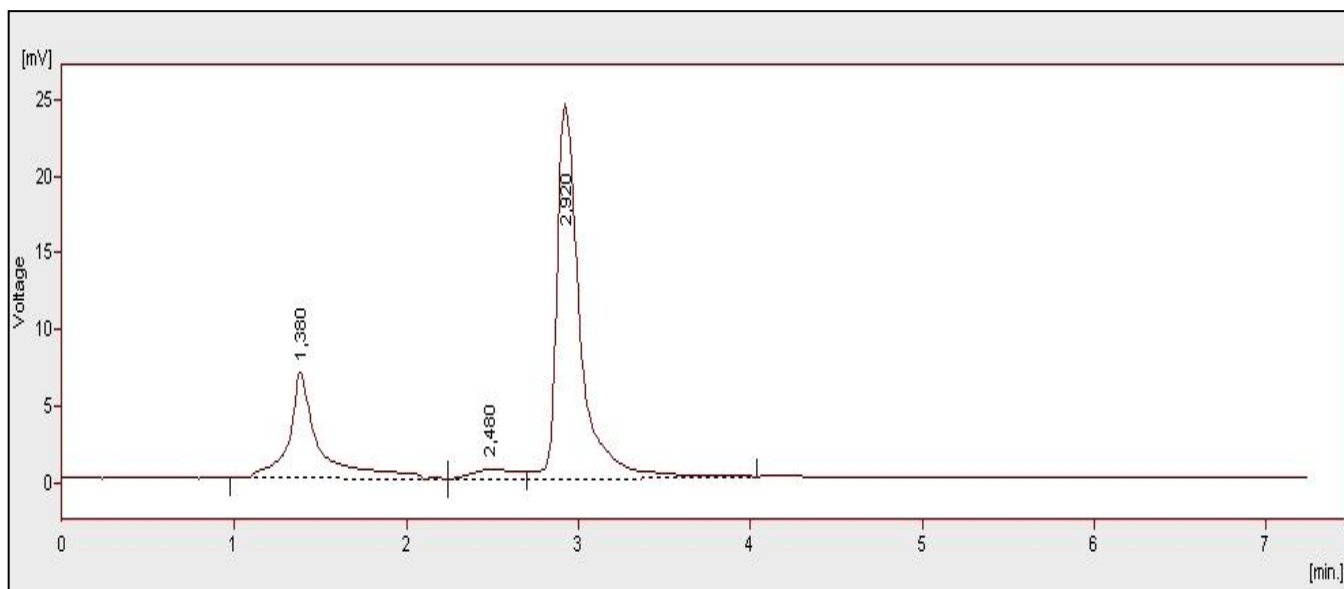
igényel a Kft. alkalmazottjai – Gyémánt Mihály, vegyész technikus és Czeglédi Ambrus, kémia alapszakos hallgató – részt vett egy betanítási folyamaton, amelynek során elsajátította a készülék kezelését. Ezt követően a korábban meghatározott koncentráció-tartományban elkészítették a 4-klór-fenol vizes oldatait és ezen oldatok HPLC-s vizsgálatával felvették a szükséges kalibrációs görbét. A kalibrációs görbe ahhoz kell, hogy meghatározhassuk egyrészt az adott szennyvíz 4-klór-fenol tartalmát ill. ennek csökkenését nyomon tudjuk követni a katalitikus reakció során.

5. Az analitikai körülmények kidolgozását a katalitikus rendszer másik komponensének a katalizátornak az előállítása követte. Amint az a pályázatunkban is szerepelt, katalizátorként fém-ftalocianinokat kívánunk alkalmazni, így először is át kellett tanulmányozni azokat az irodalmakat, amelyek ezen katalizátorok előállításával foglalkoznak, ahhoz hogy kiválasszuk a leghatékonyabb előállítási módot. A fotokatalitikusan aktív ftalocianinok közül Cu(II), Al(III), Zn(II) előállítását határoztuk el és hajtottuk is végre a mellékelt előállítási eljárás szerint. A végrehajtott előállítások mindegyike sikerrel végződött, a legnagyobb termeléssel az Al(III) és a Zn(II)-ftalocianinokat tudtuk kinyerni. Az előállított katalizátorok jellemzése FT-IR spektroszkópiával történt, felvettük mindhárom katalizátor IR spektrumát. A spektrumok egyértelműen a ftalocianin jellemző csúcsait mutatják, tehát az előállítások jól sikerültek.



1. Ábra: A fotokatalitikusan aktív Al és Zn(ftalocianin) FT-IR spektruma

6. A lebontási reakció termékelegyének analizésére szolgáló szoftver kifejlesztése egy, hónapokig tartó együttes munka eredménye az 5T Bt és az Izoforon Kft. között. Az értékelés során folyamatosan teszteltük az értékelő szoftver újabb változatait és jeleztük az igényeinket a szoftverfejlesztő cégnek. A közös tevékenység eredményeként kidolgozott program tökéletesen szolgálta a kísérleti eredmények analizését.



2. Ábra: A 4-klórfenol lebontási reakciójának követése HPLC-I

7. Laboratóriumi kísérletek néhány jellemző komponenssel.

Egy üzemi eljárás kidolgozása, laboratóriumi kísérletek elvégzésével kezdődik. A laboratóriumi kísérletek során meg kell határozni azokat az optimális kísérleti körülményeket, amelyek a reakció lejátszódásához szükségesek.

Tekintettel arra, hogy a kifejlesztendő eljárás célja a szennyvizek mérgező anyagainak, ezen belül a klór-fenolszármazékok elbontása, a laboratóriumi kísérletekhez kiválasztottunk egy származékot. A kiválasztott származék a p-klórfenol volt, amelynek lebontását fotokatalitikus eljárással valósítottuk meg. A kísérletek során követtük az időegységek alatt elbomlott p-klórfenol mennyiségét, és megfigyeltük milyen időintervallumon fejeződik be teljesen, vagy közel teljesen a reakció.

- laboratóriumi kísérletek

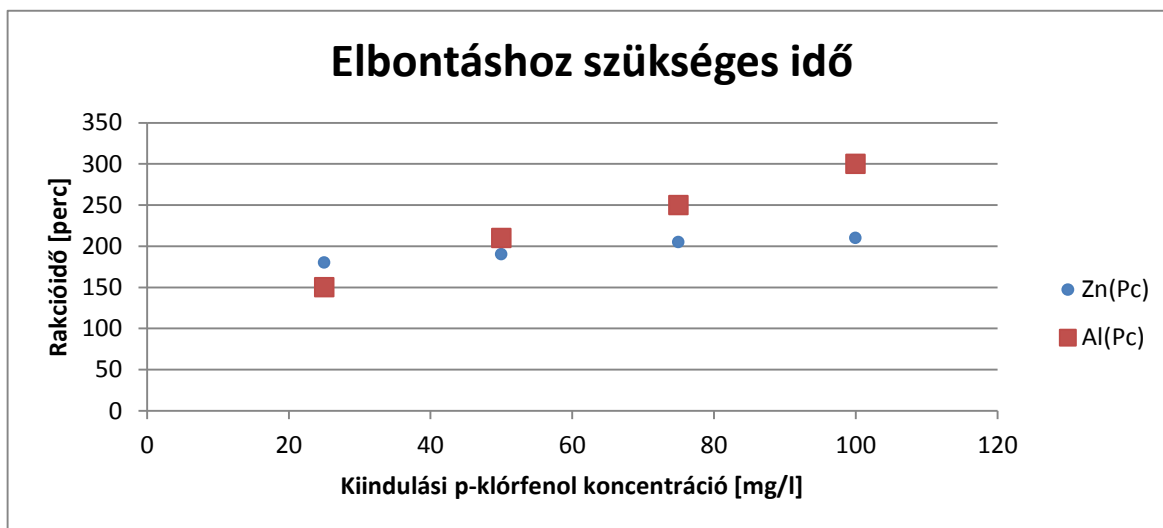
A kísérleteket laboratóriumi körülmények között kezdtük 500 ml térfogatban dolgoztuk ki a lebontási reakció optimális körülményeit. Irodalmi adatok és kísérleti tapasztalataink egyaránt azt mutatták, hogy a fém(ftalocianin)-ok alkalmas katalizátorai lesznek a fotokatalitikus lebontásnak. Ennek megfelelően megvizsgáltuk a lebontási reakció szempontjából a különböző fém (vas, cink, réz és alumínium) atomokat tartalmazó ftalocianin komplexeket és a legjobb eredményeket a Zn és az Al komplex adta. Így a későbbi vizsgálatok során ennek a két komplexnek a hatékonyságát teszteltük. A kísérletek során G.m.b.h. Hanau gyártmányú UV-lámpát használtuk fényforrásként. A reakcióedényt minden esetben a külső fényforrástól elzártuk, hogy kizárólag az UV-lámpa által emittált fény legyen a kizárólagos fényforrás. A mintavétel fél ill. egy óránként történt, a mintákat HPLC analízissel értékeltük ki. A fenti körülmények között kapott adatokat az 1. táblázatban láthatjuk

1. **Táblázat:** A 4-klórfenol lebontási reakciójának időfüggése a kiindulási anyag koncentrációjától és a katalizátor mennyiségétől

Kiindulási anyag koncentrációja	Katalizátor mennyisége	
	Zn(Pc)	Al(Pc)
	4 mg	5 mg
25 mg/l	180 perc	150 perc
50 mg/l	190 perc	210 perc
75 mg/l	205 perc	250 perc
100 mg/l	210 perc	300 perc

Az 1. táblázatból jól látható, hogy várakozásunknak megfelelően a kiindulási anyag koncentrációjának növekedésével, nő az elbontáshoz szükséges idő. Az egyes minták összehasonlításakor azt is láthatjuk, hogy egyrészt a Zn(Pc) katalizátor aktívabb, mint az Al(Pc) valamint hogy még a legtöményebb oldatot is képes lebontani 4 mg Zn(Pc) komplex mintegy 3 óra alatt.

A két különböző katalizátoron az elbontáshoz szükséges időt láthatjuk az 1. ábrán a kiindulási koncentráció függvényében

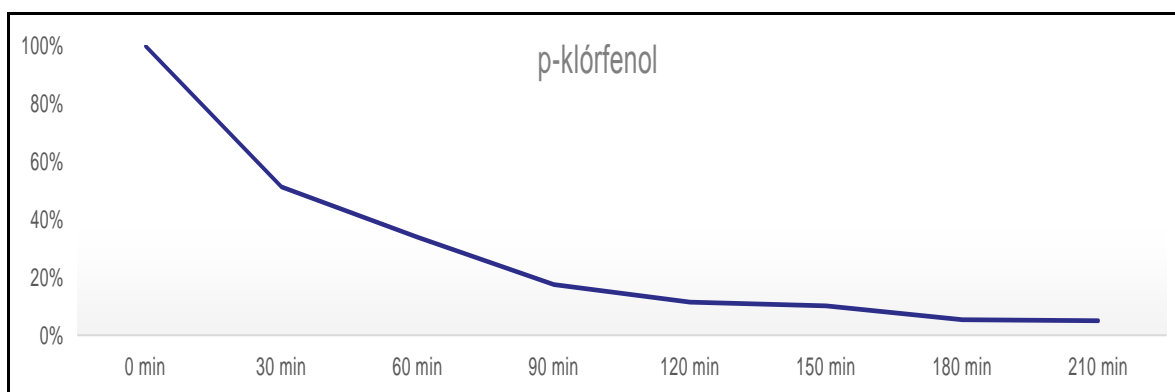


3. ábra: A lebontási reakció idejének függése a két katalizátoron a katalizátor mennyiségétől

A fenti adatok azt bizonyítják, hogy sikerrel dolgoztuk ki laboratóriumi körülmények között a 4-klórfenol lebontási reakcióját.

- félüzemi kísérletek

A sikeres laboratóriumi kísérleteket a félüzemi kísérletek követték, az az megismételtük az optimalizálást most már 10 l reakció térfogatban is. Az eredmények részletes, táblázatos ismeretése helyett a 4. ábrán a 4-klórfenol koncentráció csökkenését láthatjuk a reakcióidő függvényében.



4. ábra: A 4-klórfenol koncentrációjának csökkenése a reakcióidő függvényében

Amint a 4. ábra jól mutatja a méretnövelt, félüzemi méretű reakcióban is sikeresen bontottuk el a 4-klórfenolt Zn(Pc) komplex katalizátort és UV fényt alkalmazva.

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy sikerült az eljárás kidolgozása, az az a laboratóriumi kísérletek félüzemi szintű méretnövelése. Fontos szerepet tölt be a katalizátor minősége, tehát

meghatározó, hogy milyen központi fém atom van a komplexben. Kifejezetten érzékeny a reakció a katalizátor mennyiségének és a fenol-származék koncentrációjának változására és a reakció idő várakozásainknak megfelelően ez utóbbival egyenes arányban nő. A reakciót kizárólag közvetlen UV-fénnyel végeztük el, de valószínűleg az egyszerű napfény hatására is lejátszódik. Ez a kísérleti tapasztalat utat nyithat a későbbi fejlesztésnek, egy a mostani kísérleteken alapuló, a látható fényel katalizált rendszer kifejlesztésére.

Kitekintés:

A befejeződött pályázat által támogatott kutatás során sikerrel valósítottuk meg a fotokatalitikus szennyvíztisztítás során a klórozott fenol származékok eltávolítását. A reakcióhoz UV fényt használtunk fel, de nagyon valószínű, hogy nem csak az UV fény de a látható fény is katalizálni tudja a fenti reakciót. Ezért még a pályázat keretében felvettük a kapcsolatot a Kiskunsági Víziközmű Szolgáltató Kft. Kiskunhalasi Üzemigazgatóságával egy együttműködési megállapodás keretében. Az innovatív eljárást felhasználó céggel közösen tervezzük a további fejlesztést, akár pályázati források bevonásával, akár a cég K+F forrásainak a felhasználásával. A további fejlesztés során az ismert eljárást kívánjuk kiterjeszteni, és a látható fény által katalizált katalitikus reaktort felállítását tervezzük. Hasonlóan együttműködésben tervezzük az eljárás olyan típusú kiszélesítését, amely az egyes speciális ipari termelések, mint pl: a gyógyszeripar által termelt szennyvizek tisztítására lesz alkalmas.

A cégről és a fejlesztésekről bővebb információt a www.izoforon.hu oldalon olvashatnak.

Szeged, 2014. augusztus 25.