

SZERVES OLDÓSZERREKKEL SZENNYEZETT FELSZÍN ALATTI VIZEK FERRÁTKEZELÉSE

Doktori értekezés tézisei

VIZSOLYI ÉVA CSEPERKE

Témavezető:

Dr. Záray Gyula, professzor emeritus, DSc

ELTE Kémia Intézet

Környezettudományi Kooperációs Kutatóközpont



Eötvös Loránd Tudományegyetem

Hevesy György Kémia Doktori Iskola

Vezetője: Dr. Császár Attila, egyetemi tanár, DSc

Analitikai, kolloid- és környezetkémiai, elektrokémiai program

Vezetője: Dr. Salma Imre, egyetemi tanár, DSc

Budapest

2021

1. Bevezetés és célkitűzések

Környezetünk különböző szennyezőanyagokkal való terhelése az elmúlt évek során növekvő tendenciát mutat, amely veszélyezteti az ökoszisztémát és a benne élő emberek egészségét. Kiemelt kérdésként kell kezelni a felszíni, a felszín alatti vizek minőségét és az ivóvízbázisok védelmét [1].

A felszín alatti vizek szennyezőanyagai között jelentős arányban találhatóak szerves szennyezők. Több módszer is rendelkezésre áll a szerves mikroszennyezők környezetből való eltávolítására. A bioremediáció során mikroorganizmusokat, jellemzően baktériumokat alkalmaznak. A baktériumok a szerves anyagot elektron donorként ismerik fel, így a táplálkozásuk során lebontják a szerves anyagot. Ennek a módszernek több korlátja is van, például rendkívül időigényes, továbbá előfordulnak olyan szennyezőanyagok, melyek a mikroorganizmusok számára nem felismerhetők, evolúciójuk során nem találkoztak ezekkel a többségében szintetikus úton előállított szerves anyagokkal, így nem tudják elektrondonorként elfogadni őket. Lehetséges a víz különböző adszorbenseken, például aktív szénen történő szűrése, vagy, ha illékony szennyezőanyagokról van szó, akkor a szennyezett terület „átlevegőztetése”, ún. pump-and-treat módszerrel [2]. Ezek a kezelési módszerek is alkalmazhatók bizonyos esetekben, azonban mindegyiknek megvannak a korlátai. A szennyezők lebontása, részbeni degradációja oxidatív eljárásokkal is lehetséges, amelyeknél reaktív gyökök (pl. hidroxil-, szulfát gyök) képződése és reakciói biztosítják a szerves molekulák degradációját. Többféle oxidációs eljárást is alkalmaznak felszín alatti vizek kármentesítésére. Ilyen eljárás például a Fenton-reakció, ahol hidrogén-peroxidot használnak oxidálószerként vas(II) katalizátorral. A perszulfátot is gyakran alkalmazzák, ahol a nátrium- vagy kálium-perszulfátot termikusan vagy valamilyen katalizátor, jellemzően vas(II) segítségével „aktiválják”, és a keletkezett szulfát-gyök hatékonyan oxidálja a szerves anyagokat. Széleskörűen alkalmazott oxidációs technológia továbbá az ózonnal történő kezelés, illetve a különböző foto-oxidációs, illetve kombinált eljárások [3]. Ezen oxidációs eljárások közé tartozik az általunk kifejlesztett és alkalmazott ferrát technológia is. Egyre növekszik az igény olyan komplex eljárások fejlesztésére, melyek nem specifikusan egy adott szennyezőcsoport eltávolítására alkalmasak. Ilyen lehet a ferrát, mely amellett, hogy kiváló oxidáló- és fertőtlenítőszer, nem képez káros mellékterméket, csupán vas-oxi/hidroxid csapadék keletkezik redukciója során, mely koagulálószerként/adszorbensként funkcionálva lehetőséget teremt az oxidációs melléktermékek megkötésére, adszorpciójára.

A kutatói munkámat az ELTE Környezettudományi Kooperációs Kutatóközpont és az IMSYS Mérnöki Szolgáltató Kft. közös K+F projektjeinek keretein belül végeztem (PIAC_13-1-2013-0191, GINOP-2.1.1-15-2015-00582). Doktori munkám során alapvetően az alábbi két cél megvalósítására törekedtem:

1. Ipari eredetű felszín alatti vízszennyezés eltávolítását lehetővé tevő ferrátkezelés laboratóriumi szinten történő kidolgozása
2. Klórbenzolok ferrátkezelése során a kation-hatásnak és a keletkező vas-oxi/hidroxid csapadéknak a célvegyületek eltávolításában betöltött szerepének tisztázása

- [1] Liebe P., *Felszín alatti vizeink II.*, Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium, 2006.
- [2] Puzder T., Csáki F., Gruiz K., Horváth Zs., Márton T., és Sajgó Zs., *Kármentesítési kézikönyv 4- Kármentesítési technológiák.* Környezetvédelmi Minisztérium 2001.
- [3] Salma I., *Környezetkémia.* Környezettudományi alapok tankönyvsorozat; 2012.

2. Anyagok és módszerek

Doktori munkám különböző szerves szennyezőket tartalmazó modelloldatok és szennyezett felszín alatti vizek ferrátkezelésére és a szerves szennyezők eltávolítási lehetőségeinek feltárására irányult.

A felszín alatti vízminták egy ipari területről származtak, ahol ismert volt a szennyezés jellege és annak területi kiterjedése. A mintavétel minden esetben a kísérleti nap reggelén történt egy kijelölt megfigyelőkútból. 3 liter vízmintát vételeztek légmentesen zárható üvegedénybe az MSZ EN ISO 5667-1:2007 szabványnak megfelelően. Ehhez a kísérletsorozathoz tartozó vizsgálatokat összesen 5 alkalommal esetenként 3-3 párhuzamos beméréssel végeztem közvetlenül a mintavételt követően. A további kísérleti munkához modelloldatokot használtam. Ezeket az oldatokat minden kísérleti napon frissen készítettem el, és zárt rendszerben dolgoztam a teljes kísérlet alatt, hogy az illékony célvegyületek párolgásából származó veszteségeket elkerüljem. Kísérleteimhez használt vegyszereket és anyagokat a 2.1 táblázatban foglaltam össze.

2.1 táblázat A kutatómunka során felhasznált anyagok és minőségük

Anyag	Minőség
Ultraszista (UP) víz	18 M Ω (laboratóriumban előállítva)
NaCl	Analitikai minőségű (VWR)
Szerves vegyületek standard oldata	Hiteles standard oldatok (Dr. Ehrenstorfer; VWR)
NaHCO ₃	Analitikai minőségű (VWR)
Ca(NO ₃) ₂ , MgSO ₄ , ZnSO ₄ and NiSO ₄	Analitikai minőségű (VWR)
FeCl ₃	Analitikai minőségű (VWR)
Na ₂ FeO ₄	Kutatócsoport által elektrokémiai oxidációval előállítva
5 M H ₂ SO ₄	Analitikai minőségű

A kutatómunka során végzett kísérletekhez és a különböző szerves anyagok ferráttal történő oxidációjának nyomon követéséhez használt analitikai módszereket és berendezéseket, valamint az azok alkalmazásával detektált komponenseket a 2.2 táblázatban foglaltam össze.

2.2 táblázat A kutatómunka során meghatározni kívánt vegyületcsoportok és alkalmazott analitikai berendezések

Meghatározni kívánt komponens/komponenscsalád	Analitikai módszer	Berendezés típusa
Kémiai oxigén igény (KOI)	MSZ ISO 6060:1991	-
Illékony szerves - és illékony halogénezett szerves vegyületek (BTEX, CB, TCE)	HS/GC-MS	Bruker Scion 436-GC
Alifás alkoholok és ketonok (IPA, aceton, stb.)	HS/GC-MS	Agilent 7890 GC, Agilent 957 SC MS
Anionok, (Cl ⁻)	Ionkromatográf	Thermo Scientific Dionex ICS-1100
Kationok (Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺)	FAAS	Thermo Scientific ICE 3000
TC, TOC, POC	TOC analizátor	Analytik Jena multi N/C 3000

A vízkezelést minden esetben zárt rendszerben végeztem el, hogy az illékony célvegyületek párolgásából származó hibát kiküszöböljem. Ehhez teflon bevonatú szeptummal zárható üvegedényeket választottam, melynek térfogatát az adott kísérletsorozatban egyedileg határoztam meg. Első lépésként a minta kezdeti térfogatához (100-1000 ml) adagoltam a számított mennyiségű ferrátot úgy, hogy az oldatban lévő koncentráció elérje a kívánt célvegyület/ferrát mólarányt. Az oldatot üveg bevonatú mágneses keverővel kevertetem 300 rpm sebességgel. Mintegy 10 mp elteltével az oldat kémhatását 5 M koncentrációjú kénsav adagolásával pH=7-re állítottam be. A kémhatás változását a kívánt eredmény eléréséig Jenway 3510 típusú pH-mérővel követtem, ami közel 30 másodpercet vett igénybe. Az alkalmazott elektróda típusa: Jenway 924 080. Az oldatot ezután tovább kevertetem 5 vagy 30 percig. A kezelési idő lejárata utána mintát vettem az oldatból a szükséges vizsgálatokhoz. A többlépéses kísérleteknél az egyes lépések között a keletkezett vas-hidroxid csapadékot hagytam leülepedni, és a tiszta folyadékot egy másik, szeptummal zárható üvegbe öntöttem, majd ismét hozzáadtam a megfelelő mennyiségű ferrátot. Az eredmények értékelése során a ferrátkezelés hatékonyságát a célvegyületek koncentrációjának és a KOI értékének százalékos csökkenéseként fejeztem ki.

3. Új tudományos eredmények összefoglalása

1. Az erősen szennyezett, 4000 mg O₂/L KOI értékkel jellemezhető felszín alatti víz több lépcsőben, 500-500 mg/L ferrát koncentráció mellett végzett kezelése után mért KOI értékek változása alapján megállapítottam, hogy a kezelések számának növelése egyértelműen növeli a szerves szennyezők lebontásának mértékét. Az első, a második és a harmadik kezelési lépések között rendre 39, 23 és 13% KOI csökkenés volt megfigyelhető az előző lépéshez képest. Ugyanakkor ez azt jelzi, hogy csökken a ferráttal oxidálható szerves szennyezők részaránya a kezelt talajvízben, és gazdaságossági kérdéssé válik a víztisztítási technológia kombinálása más elveken alapuló (adszorpciós vagy szeparációs) eljárásokkal.

2. Kísérletileg igazoltam, hogy a 44 szerves szennyezőt tartalmazó, mintegy 4000mg O₂/L KOI értékkel bíró talajvíz KOI értéke 500mg/L ferrátkoncentráció és 30 perc reakcióidő alkalmazásával, majd ennek kétszeri megismétlésével mintegy 75 %-kal csökkenthető, így módon teljesítve a csatornába engedhetőség kritériumát (1000 mgO₂/L).

3. Benzol, toluol, xilol és etil-benzol származékok modelloldataival azonos kísérleti paraméterek (50 mg/L kiindulási koncentráció, 1:1 célvegyület/ferrát molarány és 5 perc reakció idő) mellett végzett oxidációs lépést egy szűrés után megismételve a benzol, toluol és a xilolok degradációja 50, 62 és 79%-értékkel jellemezhető. Ugyanez a tendencia érvényes az etil-, a metil-benzol származékok (etil-benzol: 67%, 1,4-dietil-benzol: 93%, 1,3,5-trimetil-benzol: 92%) estében is.

4. Az alifás alkoholok modelloldataival végzett ferrátkezelések során megállapítottam, hogy a hosszabb szénlánc kedvezőbb az oxidálhatóság szempontjából azonos kiindulási koncentrációk (50 mg/L), 1:1 célvegyület:ferrát molarány és kétlépéses ferrátkezelés alkalmazása mellett, a célvegyületeket egyidejűleg tartalmazó oldatok kezelésénél. A metanol, az etanol és a pentanol eltávolítási hatékonysága az alkalmazott kezelési eljárás után rendre 59, 78 és 80%-os értékkel jellemezhető. HS/GC-MS mérésekkel alátámasztottam, hogy az alifás alkoholok ferráttal történő oxidációja során bomlásterméként elsőként aldehidek keletkeznek, és TOC mérésekkel igazoltam, hogy az aldehidek keletkezésének mértéke harmonizál az alifás alkoholok koncentráció csökkenésével.

5. A monoklór-benzol, 1,2-diklór-benzol és 1,3-diklór-benzol degradációja modelloldatokban az alkalmazott szerves anyag:ferrát 1:5 mólarány mellett a MCB>1,3-DCB>1,2-DCB sorrendet követi.
6. HS/GC-MS, POC és FAAS mérések alapján megállapítottam, hogy a ferrátkezeléssel nyert $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{FeO}(\text{OH})$ csapadék nem köti meg a vizsgált klórbenzol komponenseket, ugyanakkor jelentős mennyiségű kation oldatfázisból történő eltávolítását biztosítja.
7. FAAS mérésekkel igazoltam, hogy a vas-klorid vagy ferrát adagolással nyert $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{FeO}(\text{OH})$ csapadék az oldatban lévő Ca, Mg, Zn és Ni kationokat eltérő mértékben köti meg azonos kation:vas 1:5 mólarány és azonos kezelési körülmények mellett. A ferrát redukciója során keletkező csapadék kisebb szemcseméretének és így nagyobb fajlagos felületének köszönhetően, átlagosan 5, 30, 44 és 42 %-kal (rendre Ca, Mg, Zn és Ni) hatékonyabban távolítja el a kationokat az oldatfázisból a vas-kloridból keletkezett csapadékhöz viszonyítva.
8. A talajvizeket jellemző fontosabb kationok (Ca, Mg) és szennyezők (Ni, Zn) eltérő mértékben (50-100%) növelik a vizsgált három klórbenzol degradációjának mértékét. Ezen degradációs folyamatokban bekövetkező változásokat az oldatba kerülő kloridionok mérésével igazoltam.
9. A kationok azonos koncentrációja és azonos, 1:1:5 célvegyület:kation:ferrát mólarány mellett a kationoknak a célvegyület degradációjára kifejtett hatása a $\text{Zn} < \text{Mg} < \text{Ni} < \text{Ca}$ sorrendben nő. Ugyanakkor ezek a kationok a $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{Ca}$ sorrendnek megfelelő mértékben kötődnek meg a keletkező csapadékon, mely sorrend harmonizál a fém-hidroxidok oldhatóságával. Ez a jelenség részben a koprecipitáció, részben az adszorpció együttes eredménye.

4. Tudományos közlemények jegyzéke

Az értekezés témájában megjelent tudományos közlemények

Éva Cseperke Vizsolyi; Péter Dobosy; Győző G. Láng; Imre P. Varga; József Varga; Gyula Záray: Laboratory scale study for remediation of polluted groundwater by ferrate treatment
MICROCHEMICAL JOURNAL 133 pp. 231-236., 6 p. (2017)
DOI: 10.1016/j.microc.2017.03.042

Éva Cseperke Vizsolyi; Krisztina Katona; Győző G. Láng; József Varga; Gyula Záray: Effect of cations and ferric-oxide/hydroxide precipitation on the removal of chlorobenzene compounds from model solutions applying ferrate treatment
DESALINATION AND WATER TREATMENT 193 pp. 352-358., 7 p. (2020)
DOI: 10.5004/dwt.2020.25802

Péter Dobosy; Éva Cseperke Vizsolyi; Imre P. Varga; József Varga; Győző G. Láng; Gyula Záray: Trichloroethylene removal from water by ferrate treatment; Microchemical Journal 127 pp. 74-78., 5 p. (2016)
DOI: 10.1016/j.microc.2016.02.010

Péter Dobosy; Éva Cseperke Vizsolyi; Imre P. Varga; József Varga; Győző G. Láng; Gyula Záray: Comparative study of ferrate and thermally activated persulfate treatments for removal of mono- and dichlorobenzenes from groundwater, Microchemical Journal 136 pp. 61-61, 5 p. (2018)
DOI: 10.1016/j.microc.2016.10.015, IF=2,893

Az értekezés témájában bemutatott szóbeli előadások

Vizsolyi Éva Cseperke, Varga Imre Péter, Záray Gyula: Triklór-etilén tartalmú talajvizek ferrát-kezelése során keletkező bomlástermékek meghatározása; IV. Környezetkémiai Szimpózium; 2015.10.09., Tata

Vizsolyi Éva Cseperke; Varga Imre Péter, Láng Győző, Varga József, Záray Gyula: Klórbenzolok ferrátkezelése során keletkezett bomlástermékek vizsgálata; V. Környezetkémiai Szimpózium 2016.10.06-10.07, Tihany

Vizsolyi Éva Cseperke; Varga Imre Péter; Láng Győző; Varga József; Záray Gyula: Ferráttechnológia alkalmazása felszín alatti vizek szerves mikroszennyezőinek eltávolítására; Dr. Dulovics Dezső Junior Vízgazdálkodási Szimpózium, 2017.03.22., Budapest

Vizsolyi Éva Cseperke, Sas Dalma, Láng Győző, Varga József, Záray Gyula: Alifás alkoholok oxidációjának vizsgálata ferráttechnológia alkalmazásával; XIII. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, 2017.08.23.-25., Debrecen

Vizsolyi Éva Cseperke, Sas Dalma, Láng Győző, Varga József, Záray Gyula: Alifás alkoholokkal szennyezett vizek ferrátkezelése; VI. Környezetkémiai Szimpózium, 2017.10.12-13., Bakonybél

Éva Cseperke Vizsolyi, Krisztina Katona, Győző G. Láng, József Varga, Gyula Záray: Effect of cations on the ferrate treatment for groundwater remediation; 2018 International Symposium on Environmental Protection and Clean Manufacture and the Fifth Sino - Hungary WORKSHOP, 2018.05.27-31. Nanning, Guangxi, China

Vizsolyi Éva Cseperke; Katona Krisztina; Láng G. Győző; Varga József; Záray Gyula: Kationok és a vas-hidroxid csapadék hatása klórbenzolok eltávolítására vízből ferrátkezelés során; Dr. Dulovics Dezső Junior Vízgazdálkodási Szimpózium, 2019.03.06, Budapest

Az értekezés témájában bemutatott poszterek

Éva Cseperke Vizsolyi; Imre Péter Varga; Győző G. Láng; József Varga; Gyula Záray: Case study of groundwater remediation; XXIst Slovak Czech Spectroscopic Conference; October 16 20, 2016

Éva Cseperke Vizsolyi; Imre Péter Varga; Győző G. Láng; József Varga; Gyula Záray: Ferrate treatment of groundwater for removal of organic contaminants; Budapest Water Summit 2016.11.30.

Éva Cseperke Vizsolyi, Győző G. Láng, József Varga, Gyula Záray: Adsorption behavior of the iron hydroxide precipitation formed during ferrate treatment of polluted groundwater; European Symposium on Atomic Spectrometry, 2018 03 20 03 23, Berlin

Éva Cseperke Vizsolyi, Gyöző G. Láng, József Varga, Gyula Zárny: Effect of iron hydroxide precipitation on the efficiency of water treatment applying iron chloride or ferrate treatment; XVI Hungarian Italian Symposium on Spectrochemistry, 2018 10 03 10 06, Budapest

Az értekezés témájához nem kapcsolódó publikációk

Julia N. Möller, Ingrid Heisel, Anna Satzger, Eva C. Vizsolyi, S.D. Jakob Oster, Seema Agarwal, Christian Laforsch, Martin G.J. Löder: Tackling the Challenge of Extracting Microplastics from Soils: A Protocol to Purify Soil Samples for Spectroscopic Analysis; Environmental Toxicology and Chemistry—Volume 00, Number 00—pp. 1–14, 2021
DOI: 10.1002/etc.5024