



CYCLOLAB

Cyclodextrin Research & Development Laboratory Ltd.
Mail address: Budapest, P.O.Box 435, H-1525 Hungary
Location: Illatos út 7., Budapest, H-1097-Hungary
TEL: (361) 347-60-60 or -70, FAX: (361) 347-60-68
E-mail: cyclolab@cyclolab.hu
Homepage: www.cyclolab.hu

A 3D ball-and-stick model of a cyclodextrin molecule, showing a toroidal structure composed of multiple glucose units. The atoms are represented by colored spheres: carbon (grey), oxygen (red), hydrogen (white), and various other atoms in yellow, cyan, and purple.

**SZABADFÖLDI TECHNOLÓGIÁK LABORATÓRIUMI
MEGALAPOZÁSA TECHNOLÓGIAI KÍSÉRLETEKKEL
TRIKLÓRETELÉN ELTÁVOLÍTÁSA TALAJMOSÁSSAL, IN SITU
OXIDÁCIÓVAL ÉS UV BESUGÁRZÁSSAL
SZOLUBILIZÁLÓSZEREK ÉS KOSZOLVENSEK HATÁSA**

NKFP-3/020/2005


MOKKA

III/4c-6a

Készítették: Fenyvesi Éva, Gruiz Katalin, Bártai Borbála, Molina Csaba, Balogh Klára,
Oláh Eszter, Varga Erzsébet, Molnár Mónika, Iványi Róbert. Martinek Andrea

Ellenőrizte: Sente Lajos

2008. november 30.

	SZABADFÖLDI TECHNOLÓGIÁK LABORATÓRIUMI MEGALAPOZÁSA TECHNOLÓGIAI KÍSÉRLETEKKEL TRIKLÓRETELÉN ELTÁVOLÍTÁSA TALAJMOSÁSSAL, IN SITU OXIDÁCIÓVAL ÉS UV BESUGÁRZÁSSAL	Report No: CYL III/4c-6a
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL III4c6a TCE
		Date: 2008. 11. 30.
		Page : 2 of 29

Rövid kivonat

A tervezett remediációs technológiák szabadföldi kipróbálása előtt háromféle technológiát modelleztünk:


1. Talajmosás és azt követő sztrippelés
2. In situ/Ex situ kémiai oxidáció Fenton reakcióval
3. Fotokatalitikus bontás UV besugárzással

Vizsgáltuk, hogyan befolyásolja ezeket a technológiákat szolubilizálószer (ciklodextrin, tenzid és koszolvens) jelenléte. A kísérletekhez triklóretilénnel szennyezett területről (Mezőlak) származó talajt és talajvizet használtunk.

Random metilezett béta-ciklodextrin, RAMEB, nem ionos tenzid, TWEEN 80 szolubilizálószer jelenlétében jelentősen megnőtt az oldott triklóretilén (TCE) koncentrációja, ami kis mértékben tovább javult tenzid és etanol koszolvens együttes alkalmazásakor, különösen ha rázatással elősegítettük a fázisok intenzív érintkeztetését. A tenzidoldatok rázatásakor azonban erőteljes habzásra kell számítani.

Sztrippeléskor a szolubilizálószer illékonyágcsökkentő hatása jutott érvényre: kevésbé volt kihajtható mind a zárványkomplexben, mind a micellába zárt TCE, amint ez a megnövekedett felezési idő értékekből látszik. Ennek ellenére megnőtt a sztrippelés határfoka a nagyobb oldatkoncentráció miatt (adott idő alatt pl. 4% tenzid jelenlétében 20-30-szor több TCE-t lehetett eltávolítani a töményebb oldatokból).

A kémiai oxidációhoz hidrogén-peroxid reagenst használtunk. A szolubilizálószer mellett vizsgáltuk a vas(II)szulfát adalék hatását is. Miközben a vas katalitikus hatása egyértelműen igazolódott, a talajt nem tartalmazó rendszerekben (*ex situ* technológia modellezése) a sztrippeléshez hasonlóan a szolubilizálószer védőhatást fejtettek ki: jelenlétükben kevesebb hidrogén-peroxid fogyott, kevesebb klorid-ion keletkezett, lerontottaák a vas katalitikus hatását. Talaj jelenlétében viszont (*in situ* technológia modellezése) szinergizmust tapasztaltunk a vas és a RAMEB együttes alkalmazásakor.

	SZABADFÖLDI TECHNOLÓGIÁK LABORATÓRIUMI MEGALAPOZÁSA TECHNOLÓGIAI KÍSÉRLETEKKEL TRIKLÓRETELÉN ELTÁVOLÍTÁSA TALAJMOSÁSSAL, IN SITU OXIDÁCIÓVAL ÉS UV BESUGÁRZÁSSAL	Report No: CYL III/4c-6a
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL III4c6a TCE
		Date: 2008. 11. 30.
		Page : 3 of 29


A fotokatalitikus bontást is lassította a TWEEN 80 jelenléte, de ugyanúgy mint a sztrippeléskor a micellák védő hatását ellensúlyozta a szolubilizálás miatti nagyobb TCE koncentráció. Tehát végülis több TCE bomlott le a tenzides (tenzidet + alkoholt tartalmazó) oldatokban.

Etanol önmagában kis szolubilizáló képességű, de 2-3-szorosára javítja a tenzid oldóhatását, és ezzel a sztrippeléssel eltávolítható TCE mennyiségét is, a fotobomlást viszont nem befolyásolja számottevően.



TARTALOM

Bevezetés	5
2. Kísérleti rész	6
2.1. Felhasznált anyagok	6
2.2. Technológiai modellkísérletek	6
2.2.1. Szolubilizálás	6
2.2.2. Sztrippelés modellezése	6
2.2.3. In situ kémiai oxidációs technológia modellezése mezőlaki talajvíz alkalmazásával	7
2.2.4. In situ kémiai oxidációs technológia modellezése mezőlaki talaj és talajvíz alkalmazásával	7
2.2.5. Fotokatalitikus oxidáció modellezése	8
2.3. Vizsgálati módszerek	8
2.3.1. TCE koncentráció meghatározása fotometriával	8
2.3.2. TCE koncentráció meghatározása gázkromatográfiával.....	9
2.3.3. Klorid-ionok meghatározása kapilláris elektroforézissel.....	9
2.3.4. Klorid-ionok meghatározása csapadékos titrálással Volhard szerint	9
2.3.5. Hidrogén-peroxid meghatározása jodometriás titrálással	9
2.3.6. Vas-tartalom meghatározása talajvízben kolorimetriával	9
3. Eredmények	10
3.1. Talajmosás és sztrippelés (pump and treat) modellezése.....	10
3.1.1. TCE szolubilizálása.....	10
3.1.2. TCE sztrippelése	12
3.2. Ex situ/in situ kémiai oxidáció.....	16
3.2.1. Kémiai oxidációs technológia modellezése mezőlaki talajvíz alkalmazásával .	17
3.2.2. In situ kémiai oxidációs technológia modellezése mezőlaki talaj és talajvíz alkalmazásával	22
3.3. Fotokatalitikus bontás UV besugárzással	27

	SZABADFÖLDI TECHNOLÓGIÁK LABORATÓRIUMI MEGALAPOZÁSA TECHNOLÓGIAI KÍSÉRLETEKKEL TRIKLÓRETELÉN ELTÁVOLÍTÁSA TALAJMOSÁSSAL, IN SITU OXIDÁCIÓVAL ÉS UV BESUGÁRZÁSSAL	Report No: CYL III/4c-6a
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL III4c6a TCE
		Date: 2008. 11. 30.
		Page : 5 of 29

Bevezetés

A mezőlaki kísérleti terület klórozott szénhidrogénekkal szennyezett. A fő szennyező komponens a triklóretilén. Kisebb koncentrációban magasabban és alacsonyabban klórozott etilén és etán is megtalálható. A terület részletes felmérése és az irodalomban fellelhető lehetséges technológiák elemzése korábbi tanulmányunkban található¹.

A szóbjöhető technológiák közül hármat választottunk ki, melyeket a részletes technológiatervezést megelőző laboratóriumi kísérleteink során modelleztünk. Ezek a következők:

1. In situ talajmosás és a talajvíz ex situ sztrippelése (pump and treat)
2. In situ kémiai oxidáció Fenton reakcióval
3. A talajvíz ex situ fotokatalitikus bontása UV besugárzással


Vizsgáltuk, hogyan befolyásolja ezeket a technológiákat különféle szolubilizálószer (ciklodextrin, tenzid és koszolvens) jelenléte. A ciklodextrinek közül a random metilezett β -ciklodextrin (RAMEB), a tenzidek közül a biológiailag bonthatóknak mondott TWEEN 80, a koszolvensok közül az etilalkohol hatásának tanulmányozására végeztünk sorozatkísérleteket, melyekhez többnyire triklóretilénnel (TCE) szennyezett területről (Mezőlak) származó talajt és talajvizet használtunk.

A kísérletek részletes leírása és elemzése két diplomamunka témája^{2,3}. Ebben a jelentésben rövid összefoglalást adunk a tapasztalatokról.

¹ MOKKA tanulmány: BME III/4b – 1.c. Gruiz Katalin-Fenyvesi Éva: TCE és más klórozott szénhidrogénekkal szennyezett talajvíz remediálása. Esettanulmány: Mezőlak az innovatív remediáció modellterülete (esettanulmány és kísérleti terv)

² Bártai Borbála: Triklóretilénnel szennyezett talajvíz remediálása ciklodextrinnel javított technológiával. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem. 2008

³ Molina Csaba: Triklóretilénnel szennyezett talaj és talajvíz remediálása tenzid és koszolvens alkalmazásával. Technológiai modellkísérletek

	SZABADFÖLDI TECHNOLÓGIÁK LABORATÓRIUMI MEGALAPOZÁSA TECHNOLÓGIAI KÍSÉRLETEKKEL TRIKLÓRETELÉN ELTÁVOLÍTÁSA TALAJMOSÁSSAL, IN SITU OXIDÁCIÓVAL ÉS UV BESUGÁRZÁSSAL	Report No: CYL III/4c-6a
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL III4c6a TCE
		Date: 2008. 11. 30.
		Page : 6 of 29

2. Kísérleti rész

2.1. Felhasznált anyagok

RAMEB: Random metilezett β -ciklodextrin (CYL 1859) Wacker Chemie (München, Németország)

TWEEN 80: Polioxietilén-szorbitán-monooleát (Fluka).

Triklóretilén (TCE) (Molar)

A többi vegyszert a Reanaltól és a Molartól szereztük be.

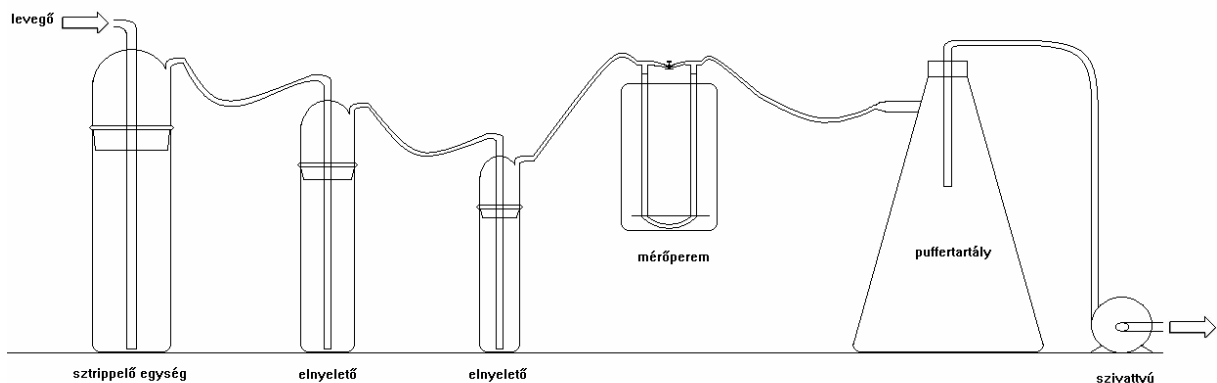
2.2. Technológiai modellkísérletek

2.2.1. Szolubilizálás


Jól zárható, fénytől védett lombikokba 200 ml adalék nélküli vagy adalékot tartalmazó vízhez 10 ml TCE-t adtunk. A lombikokat állni hagytuk, vagy periodikusan rázattuk. Időnként mintát vettünk és fotometriával valamint gázkromatográfiával mértük a feloldódott TCE koncentrációját. Az adalékok koncentrációja: RAMEB 0-5%, TWEEN 80 0-4%, etilalkohol 0-20%.

2.2.2. Sztrippelés modellezése

Laboratóriumi sztrippelő berendezésben modelleztük a szolubilizálási kísérletek során nyert oldatok sztrippelését állandó levegő átáramlási sebesség mellett (1. ábra).



1. ábra A sztrippelő berendezés sematikus ábrája

	SZABADFÖLDI TECHNOLÓGIÁK LABORATÓRIUMI MEGALAPOZÁSA TECHNOLÓGIAI KÍSÉRLETEKKEL TRIKLÓRETELÉN ELTÁVOLÍTÁSA TALAJMOSÁSSAL, IN SITU OXIDÁCIÓVAL ÉS UV BESUGÁRZÁSSAL	Report No: CYL III/4c-6a
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL III4c6a TCE
		Date: 2008. 11. 30.
		Page : 7 of 29

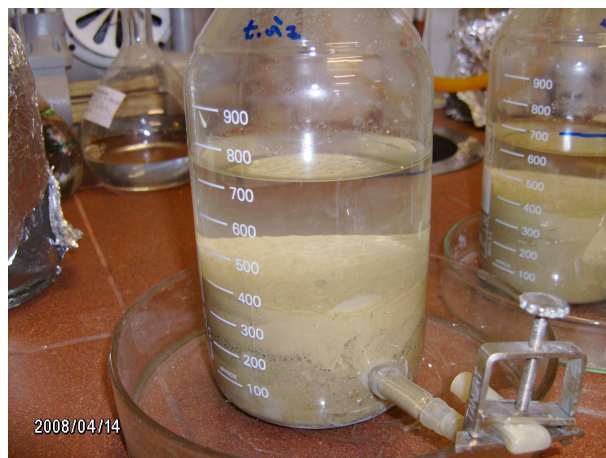
Időnként mintát vettünk és fotometriával valamint gázkromatográfiával mértük a feloldódott TCE koncentrációját.

2.2.3. In situ kémiai oxidációs technológia modellezése mezőlaki talajvíz alkalmazásával

100 ml adalék nélküli vagy adalékot tartalmazó vízhez 5 ml TCE-t adtunk, megsavanyítottuk 0,6 ml 10%-os kénsavval és 200 µl 30%-os hidrogén-peroxid oldatot (60 mg H₂O₂) kevertünk hozzá. Időnként mintát vettünk, pH-t mértünk, Volhard szerinti csapadékos titrálással meghatároztuk a keletkezett klorid-ionok koncentrációját, és fotometriával valamint gázkromatográfiával mértük az oldott TCE koncentrációját. Az adalékok koncentrációja: RAMEB: 0-2%, TWEEN 80: 0-0,4%, FeSO₄: 0-100 mg/L.

2.2.4. In situ kémiai oxidációs technológia modellezése mezőlaki talaj és talajvíz alkalmazásával

Fénytől védett üvegreaktorokba bemért 600 g mezőlaki talaj (az M3 kút fúrásakor 2,5-2,8 m mélyről származott, szürkés sárga, iszapos, felső részén ritkás kavicsos talaj) alá 25 ml TCE-t tetejére 400 ml talajvizet rétegeztünk (2. ábra). Majd 100 ml vízben oldva hozzáadtuk az adalékokat és a hidrogénperoxid reagenst (300 mg H₂O₂). A pH-t 3 ml 10%-os kénsavval állítottuk be. A reaktorokat alufóliával védtük a fénytől. Időnként mintát vettünk, pH-t mértünk, kapilláris elektroforézissel meghatároztuk a keletkezett klorid-ionok koncentrációját, és fotometriával valamint gázkromatográfiával mértük az oldott TCE koncentrációját. Az adalékok koncentrációja: RAMEB: 0-2%, FeSO₄: 0-120 mg/L.

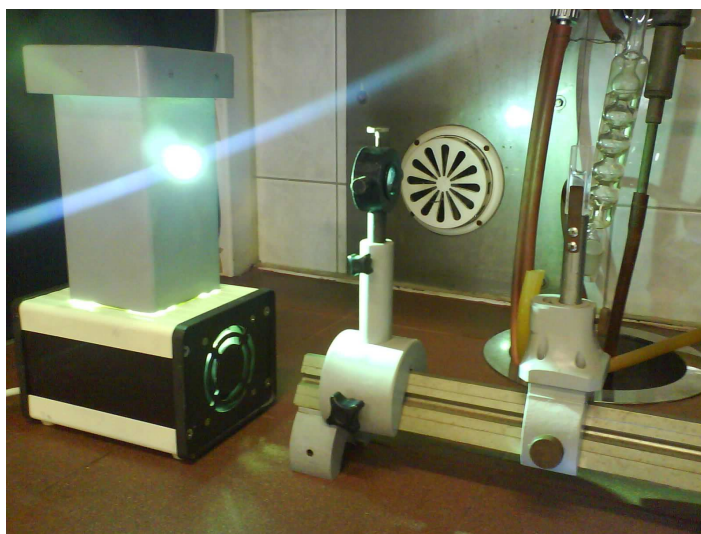


2. ábra Az *in situ* kémiai oxidációt modellező reaktorok



2.2.5. Fotokatalitikus oxidáció modellezése

Optikai padon nagy nyomású higanygőz-lámpával besugároztuk a küvetába töltött TCE oldatokat. A kísérleti berendezést a 3. ábrán láthatjuk. Időnként mintát vettünk, pH-t mértünk, kapilláris elektroforézissel meghatároztuk a keletkezett klorid-ionok koncentrációját, és fotometriával valamint gázkromatográfiával mértük az oldott TCE-t. Az adalékok koncentrációja: TWEEN 80: 0-4%, etilalkohol: 0-20%.




3. ábra TCE bontása UV besugárzással

2.3. Vizsgálati módszerek

2.3.1. TCE-koncentráció meghatározása fotometriával

Az oldatokat 50%-os alkohollal hígítottuk (100-1000-szeresre), majd HP 8452A típusú fotométeren 202 nm-en mértük a TCE-koncentrációt. A hígított oldatokban az adalékok fényelnyelése 2% alatti hibát okozott, ezért ezt nem vettük figyelembe.

A módszert azért alkalmaztuk, mert gyors, összehasonlításokra alkalmas eredményt adott, szemben a pontosabb, de lassúbb gázkromatográfiával. Jelentésünkben a pontosabb gázkromatográfiás eredményeket adjuk meg.

	SZABADFÖLDI TECHNOLÓGIÁK LABORATÓRIUMI MEGALAPOZÁSA TECHNOLÓGIAI KÍSÉRLETEKKEL TRIKLÓRETELÉN ELTÁVOLÍTÁSA TALAJMOSÁSSAL, IN SITU OXIDÁCIÓVAL ÉS UV BESUGÁRZÁSSAL	Report No: CYL III/4c-6a
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL III4c6a TCE
		Date: 2008. 11. 30.
		Page : 9 of 29

2.3.2. TCE-koncentráció meghatározása gázkromatográfiával

Az oldatokat 100-szorosra hígítottuk dimetil-formamiddal, majd a korábban leírt módon mértük⁴.

2.3.3. Klorid-ionok meghatározása kapilláris elektroforézissel

A TCE mintaoldatokat hígítás nélkül használtuk. A méréseket HP 3D CE típusú készüléken végeztük 33 cm hosszúságú szilika kapillárist alkalmazva 25 °C –on. Az injektálás 50 mbar nyomáson történt 4 másodpercig. A háttérelkrolit diamino-propán:Trisz:benzol-dikarbonsav puffer volt (pH 8).

2.3.4. Klorid-ionok meghatározása csapadékos titrálással Volhard szerint

A titrálandó mintához 0,1 n AgNO₃ oldatot adunk, majd ennek feleslegét vas-ammónium-szulfát indikátor mellett 0,1 n KSCN oldattal visszatitráljuk.


2.3.5. Hidrogén-peroxid meghatározása jodometriás titrálással

A titrálandó oldathoz feles mennyiségű KI-ot adunk, majd a keletkező jódot keményítő indikátor mellett 0,1N Na₂S₂O₃ oldattal titráljuk.

2.3.6. Vas-tartalom meghatározása talajvízben kolorimetriával

A vízmintához sósavat adtunk, bepároltuk, mérőlombikba átmostuk, majd hidroxilamint és ortofenantrolint adtunk hozzá. A pH-t ammónium-hidroxiddal állítottuk be (3,5-4), és az oldatok térfogatát desztillált vízzel jelre állítottuk. Az oldatok színét 510 nm-en mértük. Ebből határoztuk meg kalibráció alapján az összes vas-tartalmat. (Fe²⁺ + Fe³⁺). A Fe²⁺-tartalom meghatározásakor ugyanígy jártunk el azzal a különbséggel, hogy hidroxilamint nem adtunk az oldatokhoz.

⁴ MOKKA tanulmány: **CYCLOLAB III/4b – 6.b.** Balogh Klára és mtsai: Szabadföldi technológiák laboratóriumi megalapozása: TCE kölcsönhatása ciklodextrinnel (jelentés)

	SZABADFÖLDI TECHNOLÓGIÁK LABORATÓRIUMI MEGALAPOZÁSA TECHNOLÓGIAI KÍSÉRLETEKKEL TRIKLÓRETIÉN ELTÁVOLÍTÁSA TALAJMOSÁSSAL, IN SITU OXIDÁCIÓVAL ÉS UV BESUGÁRZÁSSAL	Report No: CYL III/4c-6a
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL III4c6a TCE
		Date: 2008. 11. 30.
		Page : 10 of 29

3. Eredmények

3.1. Talajmosás és sztrippelés (pump and treat) modellezése

3.1.1. TCE szolubilizálása

A különböző szolubilizáló adalékokat tartalmazó oldatokat rázatással vagy anélkül hoztuk egyensúlyba a TCE lencsével. A várakozásnak megfelelően a rázatott minták esetén gyorsabban nőtt a TCE koncentráció, és nagyobb egyensúlyi értékeket mértünk (4-6. ábra). Ez a tapasztalat felhívja a figyelmet arra, mennyire fontos az egymással nem elegyedő fázisok intenzív érintkeztetése, amit a gyakorlatban váltakozó szivattyúzással, visszatöltéssel valósíthatunk meg. Láthatjuk az 4-6. ábrákon, hogy a legnagyobb TCE koncentrációt TWEEN 80 alkalmazásával kaptuk (1 nagyságrenddel nagyobb, mint a RAMEB-et és a csak alkoholt tartalmazó oldatokban). Ezek valójában emulziók (sokszor habzást is tapasztaltunk) (7. ábra), míg a ciklodextrines szolubilizálás eredménye valódi oldat. A tenzid emulgeáló képessége alkohollal még tovább növelhető.

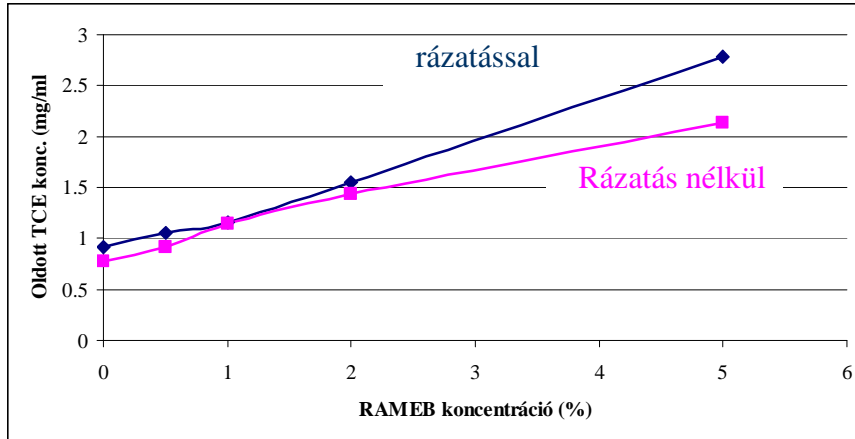
A TWEEN 80 és RAMEB együttes alkalmazására azért nem végeztünk kísérletet, mert irodalomból tudjuk, hogy lerontják egymás hatását (egyrészt a ciklodextrin jelenlétében nagyobb tenzidkoncentráció kell a micellaképződéshez, ami a tenzid oldóképességét korlátozza, másrészt tenzid jelenlétében a ciklodextrin a tenzidet komplexálja, nem a szolubilizálandó vegyületet)^{5,6}.

A szolubilizáló képesség sorrendje tehát:

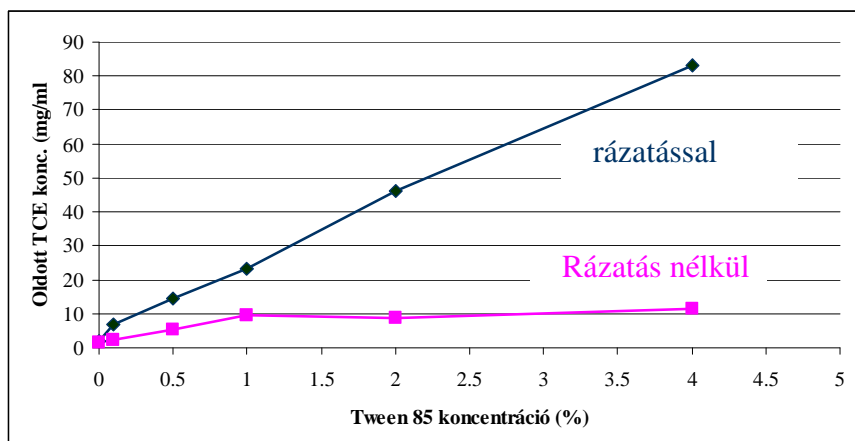


⁵ Andraeus, J.; Draxler, J.; Marr, R.; Hermetter, A.: The effect of ternary complex formation on the partitioning of pyrene and anthracene in aqueous solutions containing sodium dodecyl sulfate and M- γ -cyclodextrin. J. Colloid Interface Sci. (1997), 193(1), 8-16

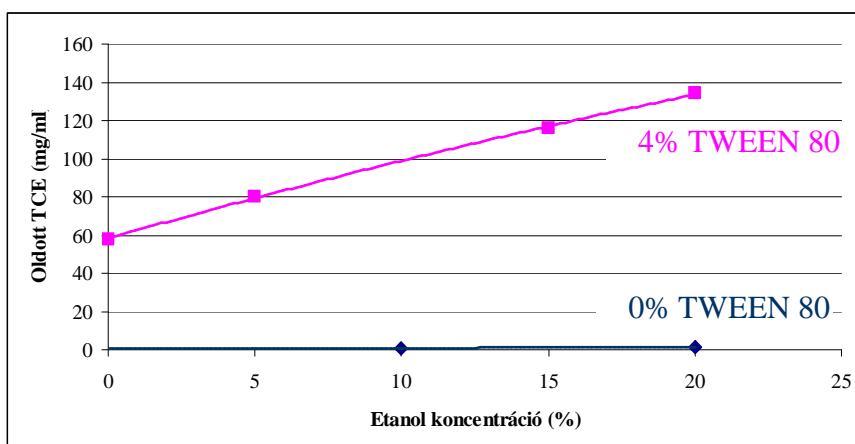
⁶ Andraeus, J.; Draxler, J.; Marr, R.; Lohner, H.: The effect of sodium dodecyl sulfate and M- α -cyclodextrin on the solubility and partitioning of xylenes in aqueous solutions. J. Colloid Interface Sci. (1997), 185(2), 306-312



4. ábra TCE szolubilizálása növekvő koncentrációjú RAMEB oldatokkal rázatással és anélkül



5. ábra TCE szolubilizálása növekvő koncentrációjú TWEEN 80 oldatokkal rázatással és anélkül



6. ábra TCE szolubilizálása növekvő koncentrációjú etanol oldatokkal 0 és 4 % TWEEN 80 jelenlétében rázatással



7. ábra Növekvő koncentrációban TWEEN 80 tenzidet tartalmazó TCE emulziók

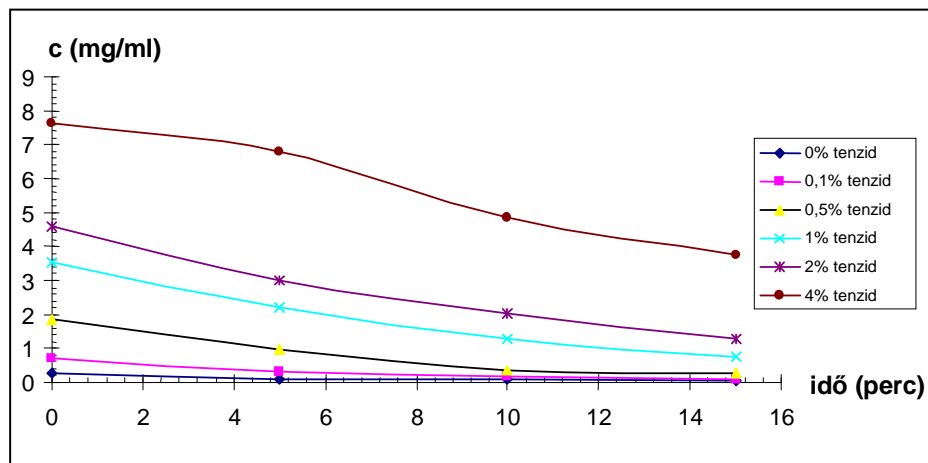
Ha a gyakorlatot jobban közelítő rázatás nélküli esetet vesszük figyelembe, akkor is a területen jelenleg folyó, adalékot nem alkalmazó vizes talajextrakcióhoz képest 2,5-szeres hatékonyságnövelés érhető el 5% RAMEB alkalmazásával, és 3-10-szeres 1-4% TWEEN 80 használatával. A habzás miatt minél kisebb, de még hatékony tenzidkoncentrációt célszerű beállítani.

3.1.2. TCE sztrippelése

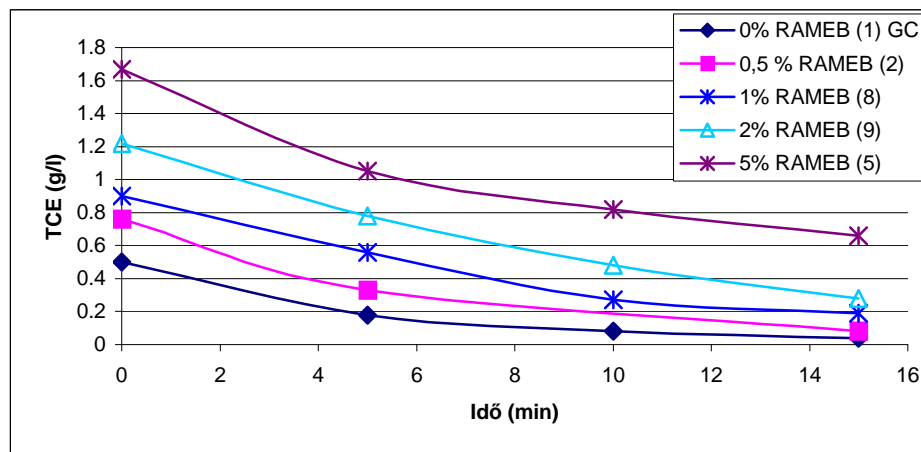
A sztrippelés során levegőátfuvatással távolítjuk el az illékony komponenseket a talajból kiszivattyúzott szennyezett talajvízből, majd adszorbensen pl. aktív szénen megkötjük. Laboratóriumi modellkísérleteinkben a különböző szolubilizálószerekkel előállított TCE oldatok sztrippelésakor azt tapasztaltuk, hogy minél nagyobb volt a kiindulási TCE koncentráció, annál lassúbbá vált a sztrippelés folyamata (8. és 9. ábra), ami a felezési idő (t_{50}) értékek növekedésében nyilvánul meg. Ugyanakkor a sztrippelés határfoka (az idő egység alatt eltávolított TCE mennyisége) jelentősen megnőtt (1. táblázat). Ezt az összefüggést mutatja a 10. ábra: bár a szolubilizáló adalékok növelik a felezési időt, mégis több TCE távolítható el ugyanannyi idő alatt a TCE-re nézve töményebb oldatokból.

Ennek alapján azt a tanulságot vonhatnánk le, hogy minél koncentráltabb tenzid oldatot célszerű használni a gyakorlatban, de ennek határt szab az emulziók rosszabb kezelhetősége, pl. habzása (11. ábra).

Figyelembe véve, hogy a szolubilizálószer-tartalmú oldat sztrippelés után visszaforgatható, az eljárás költséghatékony lehet.



8. ábra A TCE-koncentráció változása TWEEN 80 tenzidet tartalmazó, nem rázatott minták sztrippelése során

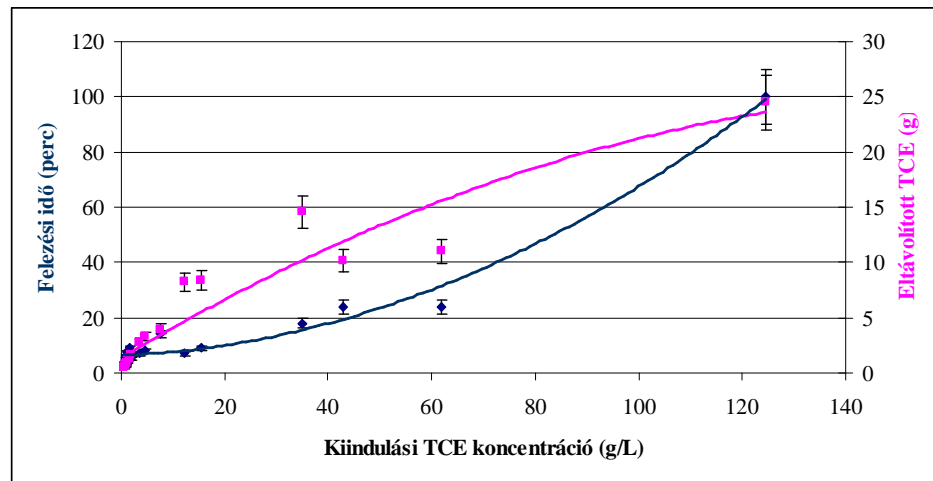


9. ábra A TCE-koncentráció változása RAMEB-et tartalmazó minták sztrippelése során



1. táblázat Adalékok hatása a sztrippelés jellemzőire


Adalék	Kiindulási TCE konc. (g/l)	$t_{1/2}$ (perc)	15 perc alatt eltávolított TCE (g)
nincs	0,5	3,7	0,46
0,5% RAMEB	0,76	4,5	0,68
1% RAMEB	0,90	6,0	0,71
2% RAMEB	1,22	7,5	0,94
5% RAMEB	1,76	9,0	1,23
0,1% tenzid	0,7	5	0,6
0,5% tenzid	1,85	5	1,6
1% tenzid	3,53	7	2,8
2% tenzid	4,61	8	3,3
4% tenzid	7,62	14	4,0
0,5% tenzid (rázatott minta)	15,4	9	8,4
1% tenzid (rázatott minta)	12,3	7	8,2
2% tenzid (rázatott minta)	35,0	18	14,6
4% tenzid (rázatott minta)	43,0	24	10,2
10% alkohol	0,89	5	0,82
20% alkohol	1,09	4	0,94
4% tenzid + 10% alkohol (rázatott minta)	61,8	24	3,5
4% tenzid + 20% alkohol (rázatott minta)	124,5	100	24,5



10. ábra A sztrippelés felezési ideje és a 15 perc alatt 1 liter oldatból eltávolított TCE mennyisége a különféle szolubilizálószerekkel előállított TCE oldatok esetén



11. ábra Tenziddel szolubilizált TCE oldat habzása sztrippeléskor

	SZABADFÖLDI TECHNOLÓGIÁK LABORATÓRIUMI MEGALAPOZÁSA TECHNOLÓGIAI KÍSÉRLETEKKEL TRIKLÓRETELÉN ELTÁVOLÍTÁSA TALAJMOSÁSSAL, IN SITU OXIDÁCIÓVAL ÉS UV BESUGÁRZÁSSAL	Report No: CYL III/4c-6a
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL III4c6a TCE
		Date: 2008. 11. 30.
		Page : 16 of 29

3.2. Ex situ/in situ kémiai oxidáció

Az ex situ/in situ kémiai oxidációról többek között a következőket találjuk a MOKKA lexikonban⁷:

„Az in situ kémiai oxidáció (ISCO = In situ Chemical Oxidation) a talaj szennyezettségét a talaj kitermelése nélkül, helyben, a talajban oldja meg. Természetesen ex situ reaktorban is alkalmazható az oxidáció kémiai reagensekkel....

A leggyakrabban alkalmazott oxidálószer a permanganátok, (mind a kálium-, mind a nátriumpermanganát alkalmazható), a hidrogénperoxid és más peroxo-vegyületek, pl. perszulfátok és az ózon.”

Mi a kísérleteinkhez a hidrogén-peroxidot választottuk. Erről a MOKKA lexikon a következőket írja:

„A hidrogénperoxid önmagában is erős oxidálószer, de a talajban akkor hatékony, ha katalizátorral együtt alkalmazzák. A Fenton-reagens első alkalmazójáról kapta nevét: ebben a hidrogénperoxidot vasszulfát katalizátorral aktiválják, amikor is Fe^{2+} hatására OH^* gyökök keletkeznek. Savas közegben az oxidálódott Fe^{3+} folyamatosan visszaalakul Fe^{2+} -vé, így a katalízis állandó. Ha a pH-t nem lehet 4-6 között tartani, akkor a katalízis leáll. A vas oldott állapotban tartását kelátképző szerekkel is el lehet érni. Probléma, hogy az oxidáció közben hő keletkezik, mely biztonsági problémákat vethet fel. A savas környezet is többletkockázatot jelenthet a környezetre. A peroxid erős sejtméreg, mely nagy koncentrációban a mikroorganizmusok pusztulásához vezethet.”

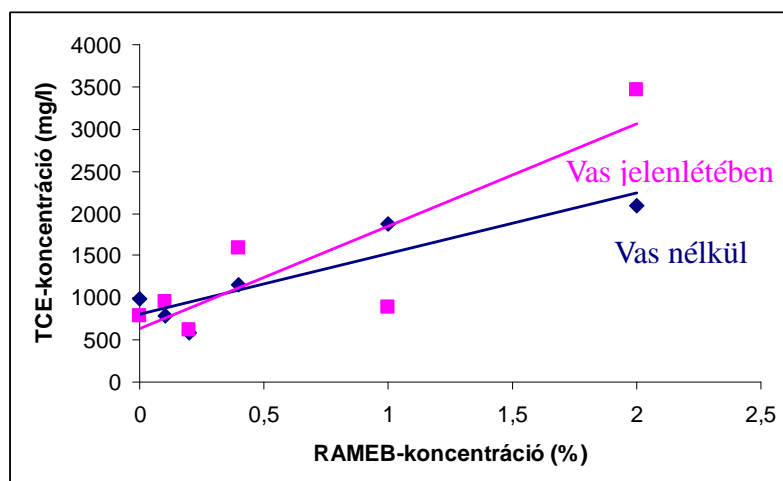
Kísérleteinket talaj nélkül és talaj jelenlétében is elvégeztük ezzel modellezve az *ex situ* és *in situ* alkalmazást. Arra a kérdésre kerestünk választ, hogy a szolubilizálószer (ez esetben a RAMEB) hogyan befolyásolja a TCE oxidációját, van-e szinergizmus a vasszulfát katalizátor és a RAMEB hatásában.

⁷ www.mokkka.hu

3.2.1. Kémiai oxidációs technológia modellezése mezőlaki talajvíz alkalmazásával

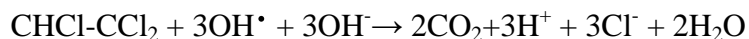
A mezőlaki talajvízben feloldottuk a szolubilizálószer (RAMEB-et és TWEEN 80-at), TCE lencsét rétegeztünk alá, hozzáadtuk a vasszulfát katalizátort és a kénsavat a pH beállítására, végül a hidrogén-peroxid reagenst. Jól összeráztuk, majd állni hagytuk.

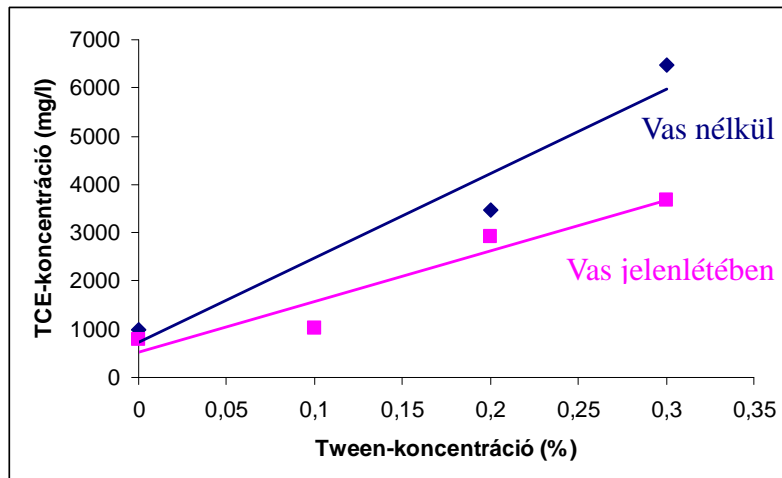
Nem egyértelmű, hogy vas jelenlétében hogyan változik a szolubilizálószer oldóképessége: 1% RAMEB-oldatban vas-szulfát nélkül 2% RAMEB-oldatban vas-szulfát jelenlétében mértünk nagyobb TCE-koncentrációt (12. ábra). A bizonytalanság a TCE mérésből adódik (mikroemulzió lehet, emiatt nagyobb értékeket mérhetünk a reálisnál). A TWEEN 80 szolubilizáló képességét egyértelműen rontotta a vasszulfát a vizsgált koncentráció-tartományban (13. ábra).



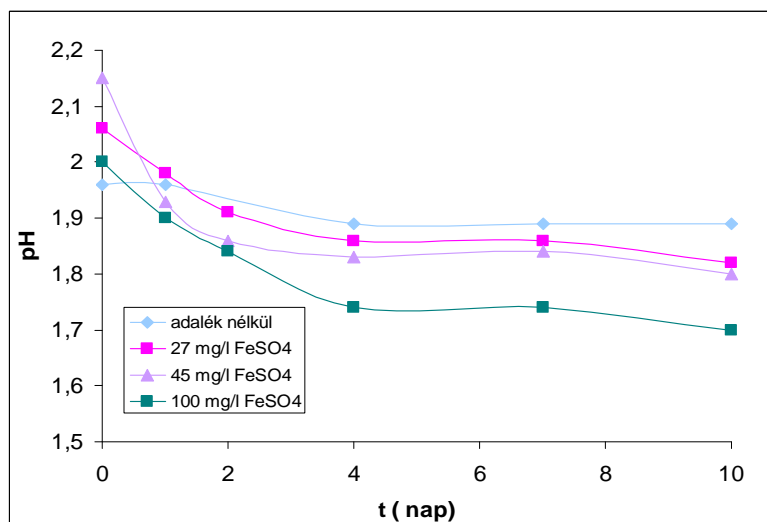
12. ábra A feloldódott TCE koncentrációja a RAMEB-koncentráció függvényében
45 mg/l vas(II)-szulfát jelenlétében és anélkül

A talajvíz pH-ját 2,0-2,1 értékre állítottuk be kénsavval. Az oxidációs reakció során a keletkező sósav miatt csökkent a pH, minél több vasat tartalmazott az oldat, annál nagyobb mértékben (14. ábra). A következő reakciók zajlanak le:





13. ábra A feloldódott TCE koncentrációja a TWEEN-koncentráció függvényében
42 mg/l vas(II)-szulfát jelenlétében és anélkül



14. ábra A pH változása különböző koncentrációjú vas(II)-szulfát jelenlétében szolubilizáló
adalék nélkül a hidrogén-peroxidos oxidáció során

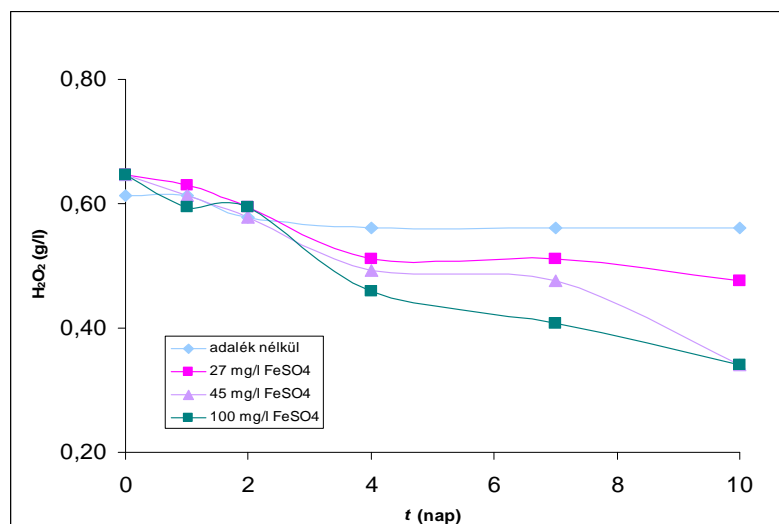
A szolubilizáló adalékok koncentrációjának növelésével egyre kisebb pH-változást tapasztaltunk (2. táblázat), amiből arra következtetünk, hogy a szolubilizálószeres védőhatást fejtenek ki: a micellába vagy a ciklodextrin üregébe zárt TCE kevésbé oxidálódik.

Vas(II)szulfát nélkül eleve 5%-on belüli pH változás következik be a kísérlet 10 napja alatt, és ez tovább csökken 1%-nál nagyobb RAMEB- és 0,2%-nál nagyobb TWEEN 80 koncentráció alkalmazásakor.


2. táblázat A pH csökkenés 10 nap alatt a kiindulási pH százalékában 40 mg vas(II)szulfát jelenlétében

RAMEB-koncentráció (%)	Relatív pH-csökkenés (%)	TWEEN 80-koncentráció (%)	Relatív pH-csökkenés (%)
0	15,5	0	15,5
0,1	10,6	0,1	10,8
0,4	5,1	0,2	7,2
2	2,7	0,4	3,6

A pH értékhez hasonlóan változott a hidrogén-peroxid koncentrációja az oxidációs reakció során. A Fe(II) katalitikus hatása jól látszik abból, hogy minél nagyobb a vas(II)szulfát-koncentráció, annál több hidrogén-peroxid fogy (15. ábra).



15. ábra A hidrogén-peroxid koncentrációjának csökkenése a TCE oxidáció során különböző koncentrációjú vas(II)szulfát adalék alkalmazásakor szolubilizálószer nélkül

	SZABADFÖLDI TECHNOLÓGIÁK LABORATÓRIUMI MEGALAPOZÁSA TECHNOLÓGIAI KÍSÉRLETEKKEL TRIKLÓRETELÉN ELTÁVOLÍTÁSA TALAJMOSÁSSÁL, IN SITU OXIDÁCIÓVAL ÉS UV BESUGÁRZÁSSAL	Report No: CYL III/4c-6a
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL III4c6a TCE
		Date: 2008. 11. 30.
		Page : 20 of 29

Adalék nélkül mindössze a hidrogén-peroxid 8%-a fogy el a 10 nap alatt, 0,4% vagy ennél több RAMEB jelenlétében, valamint 0,1% vagy ennél több TWEEN 80 jelenlétében még kevesebb, ami megint arra utal, hogy ezek az adalékok önmagukban alkalmazva inkább gátolják a TCE oxidációját. Ez a hatás lerontja a vas(II)szulfát katalitikus hatását is (3. táblázat).

3. táblázat A 10 nap alatt elhasználódott hidrogénperoxid a kiindulási százalékában ~40 mg vas(II)szulfát jelenlétében

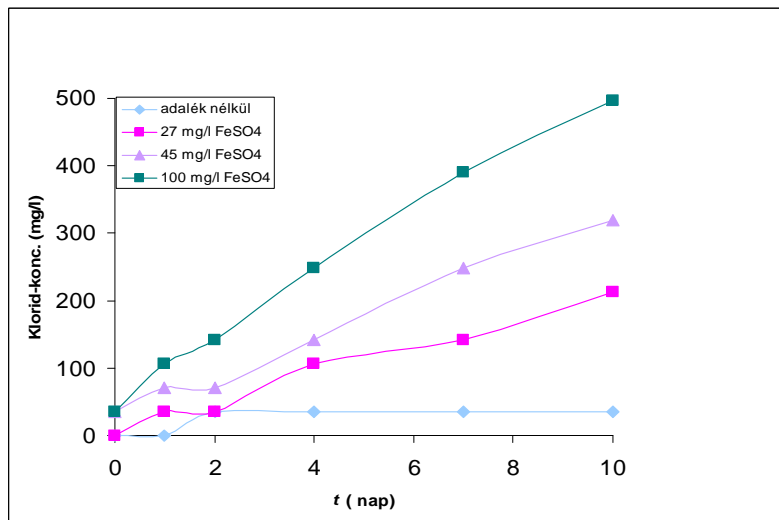
RAMEB-koncentráció (%)	Relatív H ₂ O ₂ -csökkenés (%)	TWEEN 80-koncentráció (%)	Relatív H ₂ O ₂ -csökkenés (%)
0	47	0	47
0,1	19	0,1	8
0,4	13	0,2	10
2	13	0,4	13

A keletkezett klorid-ion koncentrációból kiszámítható, hogy a hidrogén-peroxidból mennyi fordítódik valójában a TCE oxidációjára. A számításoknál figyelembe vettük, hogy a RAMEB klorid-tartalma 1%, A TWEEN 80-ban nem mutattunk ki klorid-tartalmat. Megállapítottuk, hogy a FeSO₄ nem zavarja a klorid meghatározást.

A 16. ábra mutatja, hogyan nő a klorid-koncentráció különböző Fe(II) tartalmú oldatokban. Egyértelmű a vas katalizáló hatása: minél több vas van az oldatban, annál több klorid keletkezik. A reakció olyan gyorsan beindul 40 és 100 mg/l vas(II)szulfát koncentráció esetén, hogy már az első titráláskor (0. napi minta) 35 mg/l klorid-tartalmat mértünk.

Akármelyik szolubilizáló adalékot alkalmazzuk, önmagában nem katalizálja a TCE oxidációját számottevő mértékben (4. táblázat), és lerontja a vas katalitikus hatását, ami a keletkezett klorid koncentrációjának csökkenésében nyilvánul meg (5. táblázat).

A klorid-koncentrációból számított lebontott TCE mennyiségét, és a hidrogén-peroxid hasznosulásának arányát is összefoglalja a 4. és 5. táblázat.




16. ábra A TCE kémiai oxidációja során keletkezett klorid különböző koncentrációban alkalmazott vas(II)szulfát jelenlétében

4. táblázat A 10 nap alatt keletkezett klorid koncentrációja vas(II)szulfát nélkül, az ebből számított lebontott TCE és a hidrogén-peroxid hasznosulásának aránya

RAMEB-koncentráció (%)	Cl ⁻ (mg/l)	TCE (mg/l)	H ₂ O ₂ (%)	TWEEN 80-koncentráció (%)	Cl ⁻ (mg/l)	TCE (mg/l)	H ₂ O ₂ (%)
0	36	44	5	0	36	36	5
0,1	71	75	9	0,1	36	44	5
0,4	99	123	15	0,2	36	44	5
2	39	48	6	0,4	71	88	11

A 4. és 5. táblázatban azt is látjuk, hogy hány mg TCE bomlott el (közel 400 mg ha 40 mg vas(II)szulfát adalékot alkalmaztunk, szolubilizálószer nem) és, hogy a beadott hidrogén-peroxid hány százaléka használódott fel triklóretilén deklórozására. Ezek az értékek jó egyezést mutatnak a relatív hidrogén-peroxid-fogyás értékeivel (3. táblázat), ami arra utal, hogy a triklóretilén oxidációján kívül más – a hidrogén-peroxidot fogyasztó - reakciók nem mentek végbe. Kivéve talán a nagyobb tenzid-koncentrációt, ahol a kb. 10-13%-os hidrogén-peroxid csökkenés nem eredményezett klorid-ionokat. Ez esetben feltehetően a tenzid reagált

	SZABADFÖLDI TECHNOLÓGIÁK LABORATÓRIUMI MEGALAPOZÁSA TECHNOLÓGIAI KÍSÉRLETEKKEL TRIKLÓRETELÉN ELTÁVOLÍTÁSA TALAJMOSÁSSAL, IN SITU OXIDÁCIÓVAL ÉS UV BESUGÁRZÁSSAL	Report No: CYL III/4c-6a
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL III4c6a TCE
		Date: 2008. 11. 30.
		Page : 22 of 29

az oxidálószerrel. Az eredmények azt mutatják, hogy a RAMEB nem oxidálódott (jelenlétében a fogyott hidrogén-peroxid teljes egészében a TCE deklórozására használódott fel).

5. táblázat A 10 nap alatt keletkezett klorid koncentráció ~40 mg vas(II)szulfát jelenlétében, az ebből számított lebontott TCE és a hidrogén-peroxid hasznosulásának aránya

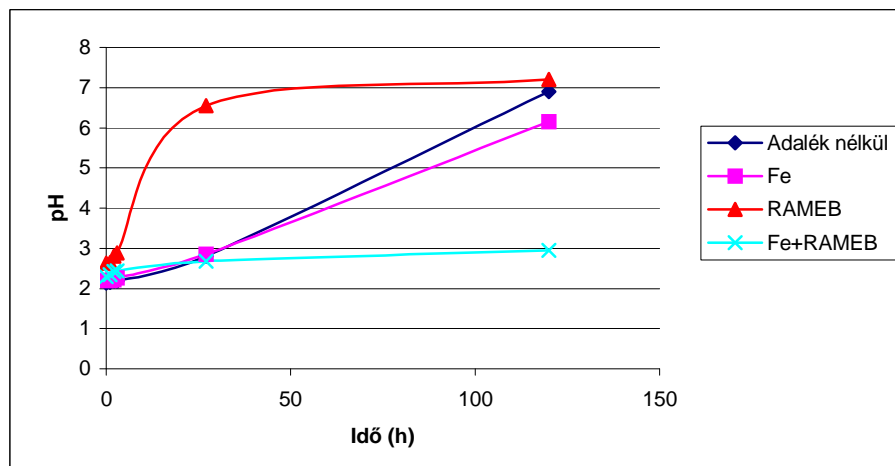
RAMEB-koncentráció (%)	Cl ⁻ (mg/l)	TCE (mg/l)	H ₂ O ₂ (%)	TWEEN 80-koncentráció (%)	Cl ⁻ (mg/l)	TCE (mg/l)	H ₂ O ₂ (%)
0	248	394	49	0	248	394	49
0,1	106	131	16	0,1	71	88	11
0,4	71	88	11	0,2	35	0	0
2	74	91	13	0,4	35	0	0

Talaj jelenlétében ennél bonyolultabb a helyzet, a hidrogén-peroxid a talaj oxidálható komponenseivel is reagálhat. A következő kísérletsorozatban ezt vizsgáltuk.

3.2.2. *In situ kémiai oxidációs technológia modellezése mezőlaki talaj és talajvíz alkalmazásával*

Ebben a kísérletsorozatban a szolubilizálószerrel közül a ciklodextrin hatását vizsgáltuk vas(II)szulfát jelenlétében és anélkül.

Szennyezett területről származó talajba (600 g) TCE-t injektáltunk (25 ml) és talajvizet (400 ml) rétegeztünk rá. Egymás mellett 4 reaktort állítottunk be. Mindegyikhez azonos mennyiségű hidrogén-peroxidot és kénsavat adtunk, a 2. reaktorban vasat, a 3.-ban RAMEB-et, a 4.-ben vas és RAMEB adalékot együtt alkalmaztunk. A RAMEB-koncentráció a 3. reaktorban 2-szeres volt a 4. reaktorhoz képest. A kísérleteket egymás után háromszor elvégeztük, és hasonló eredményeket kaptunk. Itt a 2. kísérlet eredményeit mutatjuk be. Különbözőképpen változott a talajvíz pH-ja az egyes reaktorokban (17. ábra).



17. ábra A 4 reaktor pH-jának alakulása az idő függvényében

A H_2O_2 koncentrációt azért választottuk ilyen alacsony értékre (0,076 m/m%), mert Chen és mtsai⁸ szerint ebben a koncentrációban már nem kell jelentős gázfejlődéssel számolni (500-1000 $\mu\text{g/l}$, azaz 0,05-0,1 m/m% az ajánlott koncentráció). Ennek ellenére tapasztaltunk gázfejlődést (18. ábra). Tapasztaltuk még a vashidroxid csapadék kiválását is (19. ábra).



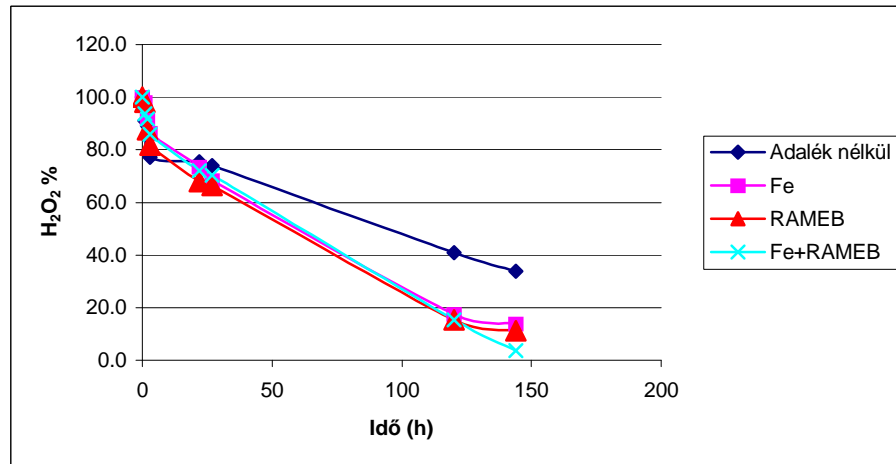
18. ábra Gázfejlődés (1. reaktor)



19. ábra A kivált vas csapadék (4. reaktor)

⁸ Chen, G.; Hoag, G. E.; Chedda, P.; Nadim, F.; Woody, B. A.; Dobbs, G. M. (2001) The mechanism and applicability of *in situ* oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, **87**, 171-186

A H_2O_2 fogyását a 20. ábra mutatja. Az adalékok külön-külön és együtt is katalitikus hatásúak voltak, de hatásuk nem különbözött egymástól.




20. ábra H_2O_2 fogyása a reaktorokban az idő függvényében a kiindulási H_2O_2 -koncentrációhoz viszonyítva

A RAMEB szolubilizáló képességét jelzi, hogy az oldott TCE koncentráció arányos az alkalmazott RAMEB-koncentrációval (a 2% RAMEB-tartalmú 3. reaktorban kb. 2-szer annyi, mint az 1% RAMEB-et tartalmazó negyedikben és kb. 10-szer annyi, mint a RAMEB nélküli 1. és 2. számú reaktorokban) (6. táblázat).

A H_2O_2 fogyás felezési idő értékeit a reakcióban mért többi jellemzővel együtt a 6. táblázatban tüntettük fel.

RAMEB/ Fe^{2+} és RAMEB/ Fe^{3+} komplexek keletkezésére utal, hogy a kolorimetriával mért Fe^{2+} - és Fe^{3+} -tartalom a RAMEB-et is tartalmazó 4. reaktorban közel 2 nagyságrenddel nagyobb, mint a RAMEB nélküli 2. reaktorban. A sárga színű $Fe(OH)_3$ csapadék mindkét reaktorban megjelent (19. ábra): a 4. reaktorban a beadagolt vas közel 90%-a, a 2. reaktorban 99,9%-a kiüledett (az oldott vas-koncentrációból számított értékek). Talán a nagyobb oldott vas-koncentráció az oka annak, hogy a 4. reaktorban 4-szer annyi klorid-ion keletkezett (a reakció végén mért és a kiindulási klorid-koncentráció különbsége adja a 6. táblázatban feltüntetett értékeket). A lebomlott TCE mennyiségét a keletkezett klorid-ion mennyiségéből számítottuk, majd figyelembe véve, hogy a beadott H_2O_2 980 mg/l TCE oxidációjára lett

	SZABADFÖLDI TECHNOLÓGIÁK LABORATÓRIUMI MEGALAPOZÁSA TECHNOLÓGIAI KÍSÉRLETEKKEL TRIKLÓRETELÉN ELTÁVOLÍTÁSA TALAJMOSÁSSAL, IN SITU OXIDÁCIÓVAL ÉS UV BESUGÁRZÁSSAL	Report No: CYL III/4c-6a
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL III4c6a TCE
		Date: 2008. 11. 30.
		Page : 25 of 29

volna elég, a hasznos konverziót is kalkuláltuk (ez a hidrogén-peroxidnak az a része, ami a TCE oxidációjára használódott fel).

6. táblázat A kémiai oxidációs kísérletek főbb jellemzői

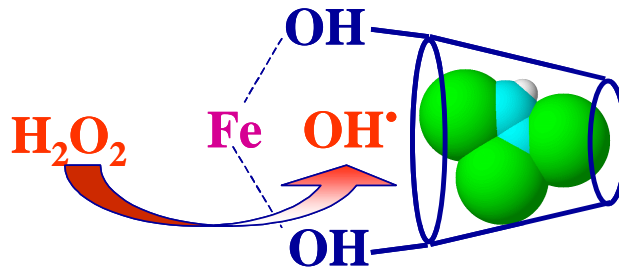
	1. Adalék nélkül	2. Fe ²⁺	3. RAMEB	4. Fe ²⁺ +RAMEB
Felezési idő (h)	96	60	56	62
Oldott TCE konc. (g/l)	0,11	0,10	1,1	0,54
Oldott Fe(II) a reakció végén (mg/l)	-	0,02	-	3,73
Összes oldott Fe a reakció végén (mg/l)	-	0,04	-	4,18
Keletkezett Cl ⁻ (mg/l)	50,4	44,4	83,9	213,1
Számított oxidált TCE (mg/l)	187	164	310	789
H₂O₂ hasznos konverzió* (%)	19,1	16,7	31,6	80,5

A TCE oxidáció tehát **nem** arányos az oldott TCE-koncentrációval:



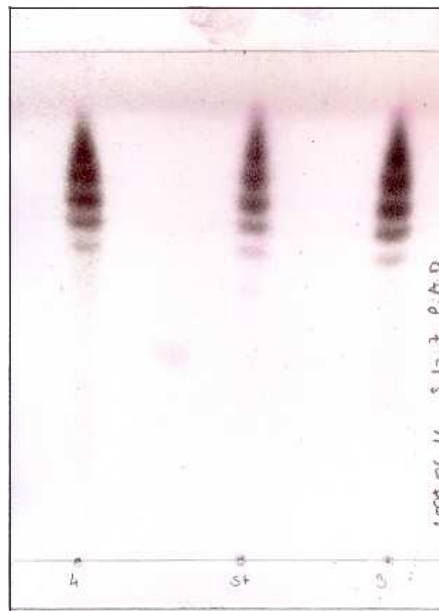
A legjobban abban az esetben hasznosult a hidrogén-peroxid, amikor vasat és RAMEB-et együtt alkalmaztunk. Ezt a szinergikus hatást terner komplex (21. ábra) képződésével magyarázzuk. Ez biztosít ugyanis megfelelő fizikai közelséget a keletkező hidroxil-gyökök és a TCE számára. Hasonló mechanizmust tételeztek fel Hanna és Chen⁹ más CDk katalitikus hatásának magyarázatára PCP és PCB Fenton oxidációjában. Ezt a kooperativitást azonban a talajt nem tartalmazó kísérleteink nem igazolták, hiszen ott a komplexképzés védőhatása lerontotta a vas katalitikus hatását.

⁹ Hanna, K.; de Brauer, Ch.; Germain, P.; Chovelon, J. M.; Ferronato, C.: Degradation of pentachlorophenol in cyclodextrin extraction effluent using a photocatalytic process. Sci. Total Environ. 332, 51-60, 2004



21. ábra A RAMEB, mint molekuláris reaktor: zárványkomplexbe zárja a TCE molekulákat és koordinációs komplexet képez a vassal, így biztosítja a reaktánsok (hidroxilgyök és TCE) fizikai közelségét.

Vékonyrétegekromatográfiával igazoltuk, hogy az alkalmazott kísérleti körülmények között a RAMEB oxidációja nem következett be (22. ábra).



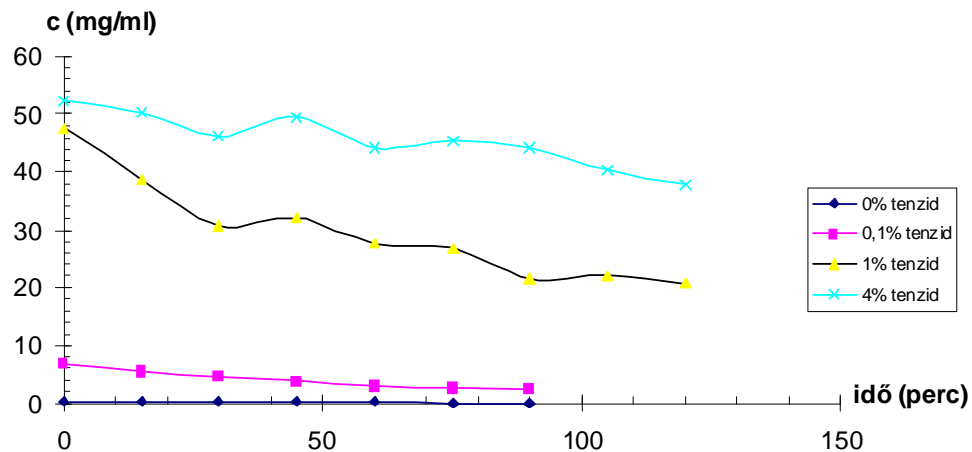
22. ábra. Vékonyréteg kromatogram.

Minták balról jobbra haladva: reakcióelegy a 4. reaktorból, RAMEB standard oldat, reakcióelegy a 3. reaktorból a kísérlet végén

3.3. Fotokatalitikus bontás UV besugárzással

Az UV besugárzás ígéretes remediációs technológia, melynek során lebomlik a szennyezőanyag. Az irodalom szerint tenzidek gyorsíthatják a reakciót¹⁰, de a TCE bomlására 0,2% TWEEN 80 nincs hatással¹¹.

A mi kísérleteink nem ezt mutatták. Vizsgáltuk a TWEEN 80 koncentráció hatását a TCE bomlására. A tenzidkoncentráció növelésével ugyan nagyobb volt a kiindulási TCE koncentráció, de lelassult a TCE fogyása (23. ábra), amit jól mutatnak a számított felezési idő értékek (7. táblázat).



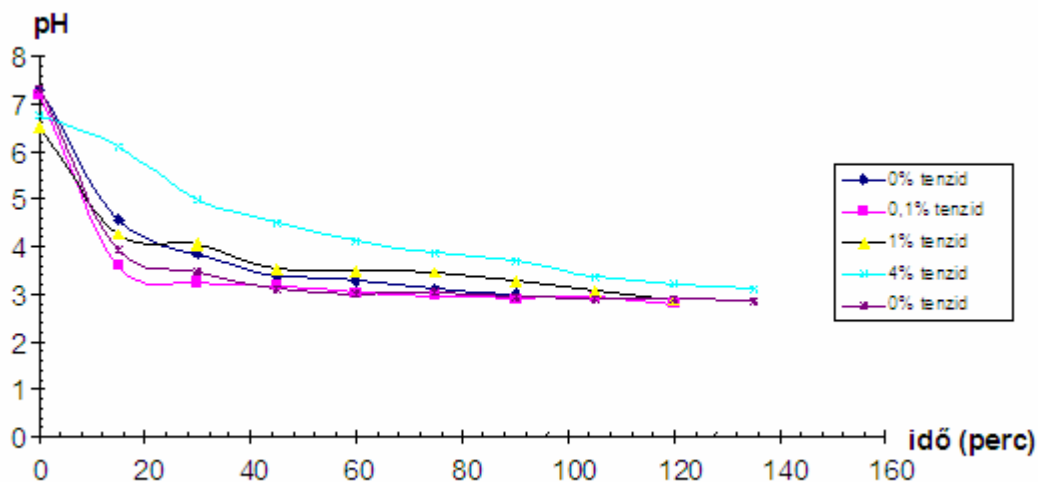
23. ábra A TCE-koncentráció (mg/ml) változása a minták fotokatalitikus degradációja során TWEEN 80 jelenlétében

A lebomlott TCE mennyisége előbb nő, majd csökken a tenzidkoncentráció növelésével (7. táblázat). Eleinte nő a hatékonyság a szolubilizáló hatás miatti nagyobb TCE koncentráció következtében. A töményebb tenzid oldatokban viszont csökken a hatékonyság: a tenzidmolekulák körülveszik a TCE cseppecskéket a micellákban és elnyelik az UV sugárzás egy részét.

¹⁰ Chu, W., Jafvert, C.T.: Photodechlorination of polychlorobenzene congeners in surfactant micelle solutions. Environ. Sci. Technol. 28, 2415-2422 (1994)

¹¹ Chu, W., Choy, W.K.: The study of the lag phase and rate improvement of TCE decay in UV/surfactant systems. Chemosphere 41, 1199-1204 (2000)

A TCE fotokatalitikus bomlása során sósav keletkezik. Ezt a minta pH-jának csökkenése jelezte, ami 0,1% tenzid jelenlétében volt a leggyorsabb. A 4% tenzidkoncentráció bomlást fékező hatása a pH csökkenésben is megnyilvánult (24. ábra). Ez esetben lassabban csökkent a pH.




24. ábra A pH érték változása a TCE fotokatalitikus degradációja során

7. táblázat TCE fotokatalitikus bomlása adalékok (tenzid és alkohol) jelenlétében

Adalék	Kiindulási TCE konc. (g/l)	$t_{1/2}$ (perc)	30 perc alatt eltávolított TCE (g)
nincs	0,3	65	0,1
0,1% tenzid	6,9	58	2,1
1% tenzid	47,6	107	17,0
4% tenzid	52,2	300	8,0
4% tenzid	81,9	300	18,1
10% alkohol	0,4	21	0,1
20% alkohol	0,1*	17	0,1
4% tenzid + 10% alkohol	97,0	300	17,0
4% tenzid + 20% alkohol	117,4	250	4,5

* állás közben lecsökkent a TCE-tartalom

	SZABADFÖLDI TECHNOLÓGIÁK LABORATÓRIUMI MEGALAPOZÁSA TECHNOLÓGIAI KÍSÉRLETEKKEL TRIKLÓRETELÉN ELTÁVOLÍTÁSA TALAJMOSÁSSAL, IN SITU OXIDÁCIÓVAL ÉS UV BESUGÁRZÁSSAL	Report No: CYL III/4c-6a
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL III4c6a TCE
		Date: 2008. 11. 30.
		Page : 29 of 29

Az alkohol jelenléte önmagában gyorsítja a bontást (csökkent a felezési idő), fotoszenzibilizáló hatású. Az irodalom aceton alkalmazását javasolja fotoszenzibilizáló adalékként, amely elnyeli a fényenergiát, majd átadja a fotokémiai szempontból inert anyagoknak (triklóretilénnek)¹². A közölt példában Brij 35 tenziddel készült oldatokban mérték ki a gyorsító hatást, ami 0,1% aceton jelenlétében maximumot mutatott, majd tovább növelve a koncentrációt, csökkenni kezdett. A mi kísérletünkben TWEEN 80 tenzid mellett nagy alkohol koncentrációt alkalmazva nem tapasztaltunk szenzibilizáló hatást.

¹² Choy, W.K., Chu, W.: The rate improvement and modeling of trichloroethene photodegradation by acetone sensitizer in surfactant solution. Chemosphere, 44, 943-947 (2001)