

Ilisz István: Vizek szerves mikroszennyezőinek fotokatalitikus oxidációja

József Attila Tudományegyetem, Szeged

1998

Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben a hidroszféra növekvő mértékben elszennyeződik. A kommunális, az ipari, illetve a mezőgazdasági eredetű szennyvizek nagy része ugyan hatékonyan tisztítható a konvencionális biológiai, illetve fizikai-kémiai szennyvízkezelési eljárásokkal, az élővizekbe azonban egyre nagyobb mennyiségben jutnak olyan toxikus (elsősorban ipari eredetű) anyagok, amelyek nem távolíthatók el e hagyományosnak számító vízkezelési módszerekkel. Ezen súlyosbodó környezeti probléma eredményes megoldásához a kémiai víztisztítási technológiák fejlesztése is szükségszerűvé vált. Az új kihívások a kémiai úton végrehajtott víztisztítás területének rohamos fejlődését indították el, és már manapság is a gyakorlati életben jól hasznosítható eredményeket szolgáltatnak. Ezen új, reaktív gyökök generálásán alapuló módszereket összefoglaló néven *nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak* ("Advanced Oxidation Processes") nevezik.

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások között az 1970-es évek vége óta sorra jelennek meg az ún. heterogén fotokatalitikus eljárások, amelyek szilárd félvezetők megfelelő hullámhosszúságú megvilágításán alapulnak. Jelentőségük a napenergia kémiai energiává való átalakításában és a rezisztens kémiai szennyező anyagok eltávolításában keresendő. A terület fontosságának a nagyszámú publikációban is realizálódó intenzív kutatás a fokmérője.

Célkitűzés

A heterogén fotokatalitikus reakciók területén megjelenő jelentős számú publikáció ellenére a fotofizikai lépéseket követő kémiai folyamatok és reakciókinetikai jellegzetességeik mindmáig csak részben tisztáztak.

Különösen sok figyelmet szenteltek az aromás vegyületek, főként a fenol, illetve a fenolszármazékok vizsgálatának. Ezért választottam én is a fenolt, illetve származékait modellvegyületként vizsgálataimhoz. Döntésemben mind környezetvédelmi vonatkozások, mind pedig az irodalomban meglévő bizonytalanságok, ellentmondások behatóbb megismerése, esetleges feloldása egyaránt szerepet játszott. Az aromás vízszennyezők heterogén fotokatalitikus lebomlásának kémiai mechanizmusa és kinetikai jellegzetességeinek tanulmányozása mellett célom volt a hidrogén-peroxid, mint ezen folyamatok egyik lehetséges köztterméke, átalakulásának vizsgálata.

Eredmények

H₂O₂ fotokémiai átalakulására vonatkozó eredmények

Közele ultraibolya sugárzással gerjesztett TiO₂ tartalmú vizes szuszpenzióban különböző körülmények között tanulmányoztam a hidrogén-peroxid fotokémiai bomlását.

Megállapítottam:

- Számottevő hidrogén-peroxid bomlás csak besugárzott TiO₂ szuszpenzióban megy végbe. A fotodegradáció jól értelmezhető a katalizátor felületén adszorbeált hidrogén-peroxidra való közvetlen töltésátmenettel.
- A közvetlen töltésátmenetre bizonyítékkal szolgál az is, hogy a bomlás sebességét gyökfogó (metanol) adagolása lényegesen nem változtatja meg.
- A H₂O₂ fotodegradációja megbízhatóan leírható nullad-rendű sebességi egyenlettel.

- Az alkalmazott kísérleti körülmények között a H_2O_2 átalakulási sebessége jó közelítéssel egyenesen arányos a besugárzás intenzitásával, azaz a szuszpenziót érő fotonok száma meghatározza az átalakulás sebességét.
- A katalizátor mennyiségének növelésével a fotodegradáció sebessége telítési görbe szerint változott. Valószínűsíthető, hogy a katalizátor mennyiségének növekedésével az átalakuláshoz szükséges aktív helyek száma növekszik, mindaddig, amíg a félvezető az összes reaktort elérő fotont abszorbeálja.
- A bomlássebesség kiindulási H_2O_2 koncentráció szerinti változását a Freundlich modell megfelelően írta le. A modell alkalmazhatóságát számítógépes szimuláció is megerősítette.
- Az oldott O_2 nem fejt ki lényeges hatást a H_2O_2 bomlásának sebességére.

A fenolbomlás kinetikájára vonatkozó eredmények

Különbféle elektronakceptorok hatását vizsgáltam a fenolátalakulás kinetikájára közeli-UV-fénnyel megvilágított TiO_2 szuszpenziókban. Megállapításaim:

- A fenol fotodegradációja csak hatékony elektronakceptor (O_2 , Ag^+ , H_2O_2) jelenlétében megy végbe. Az átalakulás leírható látszólagos nulladrendű kinetikával.
- A Langmuir-Hinshelwood modell mind az oldott O_2 koncentrációváltozás, mind a fenol koncentrációváltozás hatását megfelelően leírja. A látszólagos adszorpciós együtthatók értékeinek összevetéséből kitűnik, hogy az O_2 erősebben adszorbeálódik a TiO_2 felületén, mint a fenol.
- A gyakorlati alkalmazás szempontjából érdekes, hogy számottevő hatékonyságnövekedés nem érhető el, ha az oldott O_2 koncentrációját oxigén és nem levegő átbuborékolásával állítjuk be.
- Oldott O_2 , mint egyedüli elektronakceptor jelenlétében a fenolátalakulás sebességmeghatározó folyamata a katalizátor felületén adszorbeált O_2 általi elektronbefogás.
- Ezüstion, mint elektronakceptor adagolásával a fenol fotodegradációja dominánsan közvetlen elektronátmenettel indul. A fenol átalakulásának sebességét a fenolról való közvetlen elektronátmenet határozza meg.
- A hidrogén-peroxid szintén hatékony elektronakceptor. A fenol oxidatív átalakulását, a H_2O_2 , mint feltételezett pótlólagos gyökforrás számottevően nem növeli levegővel telített szuszpenzióban.

A fenolátalakulás kémiai mechanizmusára vonatkozó eredmények

A fenolátalakulás mechanizmusára vonatkozó kísérleti eredményeim alapján megállapítottam:

- Oldott O_2 jelenlétében a fenolból közttermékeként katechol, hidrokinon és 1,2,4-trihidroxibenzol képződik. Ezen aromás termékek mellett már a reakció kezdetén gyűrűfelhasadással alifás vegyületek is képződnek.
- Hidroxilgyökfogó (metanol) jelentős inhibíáló hatásával igazoltam, hogy oldott oxigén, mint elektronakceptor jelenlétében a rendszerben a hidroxilgyök a fő oxidáló ágens.
- Ellentétben az irodalomban általánosan elfogadott állás-ponttal, eredményeim szerint az alifás termékek kezdeti megjelenése nem elegendő a közvetlen töltésátmenet bizo-nyítására.
- Ezüstion, mint elektronakceptor adagolásakor az egyetlen aromás közttermék az elreagált fenol néhány százalékát kitevő 1,4-benzokinin.
- Az összes szerves széntartalom (TOC) párhuzamosan csökken a fenol koncentrációjával, ami az előző pontban foglalt állítás megerősítése mellett azt igazolja, hogy ezüstion hatására azonnal megindul a fenol teljes lebomlása.
- A metanol, mint gyökfogó kismérvű inhibíáló hatása ezüstion jelenlétében alátámasztja, hogy ebben az esetben a közvetlen töltésátmenet indítja a fenol átalakulását.
- H_2O_2 , mint elektronbefogó jelenlétében a termékeloszlás a levegővel egyensúlyban lévő szuszpenziókban mérthez hasonlóan alakult. A metanol, mint hidroxilgyökfogó adagolásakor mért jelentős, de nem teljes inhibíció azt mutatja, hogy mind a hidroxilgyök, mind a közvetlen töltésátmenet fontos szerepet tölt be az átalakulásban.

Egyéb aromás termékek átalakulására vonatkozó eredmények

A fenol átalakulásában képződő köztermékek (katechol, hidrokinon, 1,2,4-trihidroxi-benzol, 1,4-benzokinon), illetve egy fenolszármazék (4-klór-fenol) heterogén fotokatalitikus reakcióinak vizsgálatával megállapítottam:

- A hidrokinon-benzokinon a reakciókörülményektől (oxidatív vagy redukív) függően megvilágított TiO_2 szuszpenzióban képes egymásba alakulni. Átalakulásuk során alifás termékek is képződhetnek.
- A vizsgált, döntően oxidatív úton átalakuló modell-vegyületek fotooxidációjához hatékony elektronakceptor jelenléte szükséges. Az elektronakceptor oldatfázisbeli koncentrációjának növelése növeli a fotooxidáció sebességét.
- Ezüstion, mint elektronakceptor adagolásával valamennyi modellvegyület esetében gyorsabb az átalakulás, mint az oldott oxigéntartalmú rendszerekben. Kivételt csak a redukcióval (is) átalakuló benzokinon képez, ami ezüstion jelenlétében a gátolt redukció miatt nem alakul át.
- A vizsgált aromás vegyületek oxidációjának sebességében lényeges különbség nincs (ugyanazon nagyságrendbe esnek) és átalakulásaik jól értelmezhetőek a fenolátalakulás mechanizmusára javasoltakkal analóg reakciókkal.