

Kutatási zárójelentés

a

*Gyógyszernyomok eltávolítása tisztított szennyvizekből
nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal*

című és

67560 azonosító számú

OTKA kutatási pályázatról

Összeállította:

Dombi András

egyetemi tanár, témavezető

Szegedi Tudományegyetem, TTIK,

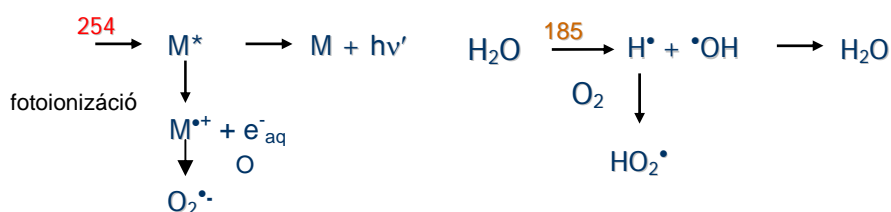
Műszaki és Anyagtudományi Intézet

Szeged

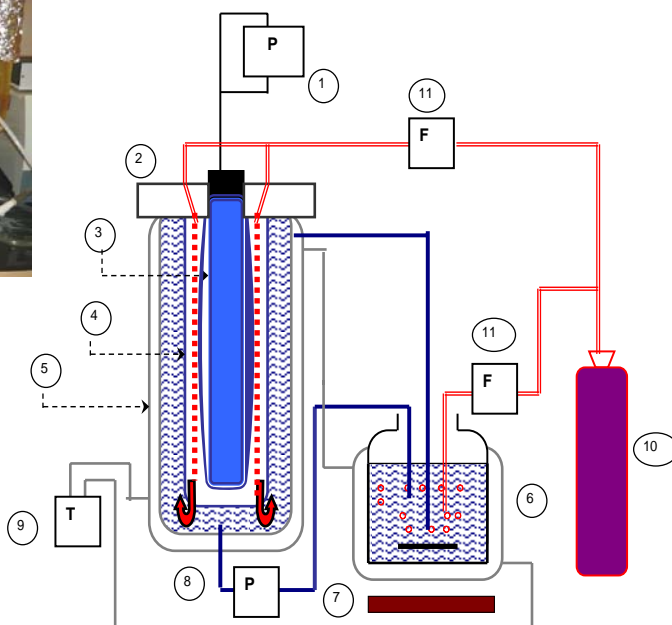
2011. augusztus 31.

A kutatási tervben vállalt feladatokat a teljesítettük a jelen beszámolóban megadottak szerint. A beszámoló elkészítésénél azokkal a területekkel foglalkozom részletesebben, amelyek a nyilvános publikációkban nem elérhetők, noha független kutatók (a folyóirat cikkek bírálói) által elfogadott teljesítménynek a publikációk tekinthetők.

A munka első fázisában a kutatási tervnek megfelelően két készüléket terveztünk, építettünk meg és üzemeltünk be; az egyik egy fotoreaktor, amiben ózonozás, UV fotolízis, VUV fotolízis és ezek kombinációja valósítható meg, a másik egy folyamatosan üzemelő, heterogén fotokatalízissel működő vízisztító berendezés. Az UV és VUV sugárzás választását illusztrálja az alábbi séma



A fotoreaktorban (1.ábra) egyszerű átkapcsolással (áramlások változtatásával) vagy csereszabatos építőelemek (fényforrás, reaktortest) egyszerű cseréjével változtatható az üzemmód.



1. ábra:

A kísérleti berendezés vázlatja

(1) tápegység; (2) teflon dugó, gázbevezető csővel ellátva; (3) kisnyomású higanygőzlámpa; (4) búra; (5) termosztált reakcióedény; (6) tartály; (7) mágneses keverő; (8) perisztaltikus pumpa; (9) termosztát; (10) oxigén/levegő palack; (11) áramlásmérő (a piros szaggatott vonal és nyíl a lámpa fala és a lámpabúra közt áramló gáz mozgásának irányát jelzi)

A mérések során fényforrásként a LightTech által készített kisnyomású higanygőzlámpát (GCL307T5/CELL és GCL307T5VH/CELL) alkalmaztunk. Az első lámpa búrája nem engedi át a

200 nm alatti sugárzást, míg a másiké igen.. A kisnyomású higanygőzlámpában a 185 nm hullámhosszúságú fény intenzitása egy nagyságrenddel kisebb, mint a 254 nm hullámhosszúságú fény intenzitása (LighTech adat). A lámpa külső átmérője 15,0 mm, a lámpatest külső átmérője 20,5 mm, hossza 307 mm, elektromos teljesítménye 15 W, ebből - gyári források alapján – 4,0 W a fény formájában leadott teljesítmény.

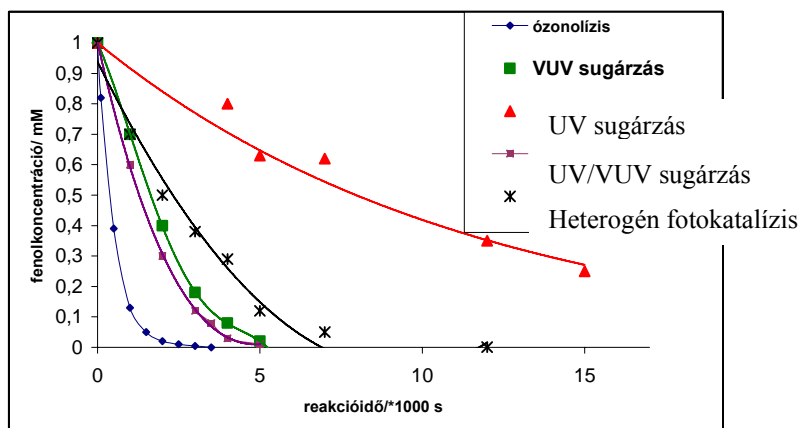
A kisnyomású higanygőzlámpát (3) egy 36 mm külső átmérőjű és 32 mm belső átmérőjű búra (4) vette körül, mely a 42 mm belső átmérőjű duplafalú reaktor közepében helyezkedett el. A vizsgálandó komponenst tartalmazó oldat a búra (4) fala és a reaktor (5) belső fala között áramlott, a besugárzott oldat rétegvastagsága 3 mm volt.

A mérések során többféle anyagból készült búrát alkalmaztunk annak megfelelően, hogy a célvegyület ultraibolya fotolízisének, ózonozásának, illetve a két módszer kombinációjának a vizsgálata volt a cél. Amennyiben ózonozását vizsgáltunk, olyan *üvegbúrát* használtunk, melynek alsó részén szimmetrikusan elhelyezkedő lyukak voltak. Így a lámpa és a búra között áramló levegő/oxigén fotolízise során képződött ózon/oxigén, illetve ózon/levegő keveréket át tudtam buborékoltatni a reakcióedényben folyamatosan áramoltatott oldaton. Ultraibolya fotolízisének vizsgálata során kvarcbúrát használtunk, mely nem volt átlyukasztva. Ez a kvarcbúra képes átengedni a 254 nm hullámhosszúságú ultraibolya fényt, de a lámpa által kibocsátott 185 nm hullámhosszúságú vákuum-ultraibolya fényt teljes mértékben elnyeli, ezáltal megakadályozva a víz esetleges vákuum-ultraibolya fotolízisét. Ebben az esetben a nitrogén/levegő/oxigén átvezetése a tartályban (6) lévő oldatrészleten keresztül történt. Az ózonozás és ultraibolya fotolízis kombinációjának vizsgálatához olyan kvarcbúrát használtunk, melynek alsó részén szimmetrikusan elhelyezkedő lyukak voltak, így az ultraibolya fény és az ózon oxidáló hatása egyszerre érvényesülhetett. Vákuum ultraibolya sugárzás és ultraibolya sugárzás kombinációjának vizsgálatához olyan nagytisztaságú kvarcbúrát alkalmaztunk, ami átengedi a 200 nm alatti sugárzást is. Lehetőség volt tovább a reaktorban heterogén fotokatalitikus vizsgálatok elvégzésére is. Ilyenkor a a titán-dioxid alapú szuszpenziót keringettük a a reaktorban és lámpának a fenti fényforrás fluoreszcens bevonattal ellátott változatát használtuk. Ezt a fényforrást számunkra készítette el a LightTech Kft. E helyen is köszönekünket fejezzük ki érte.

A kifejlesztett reaktorral lehetőség volt annak összehasonlítására, hogy ugyanakkora sugárzó energia felhasználásával a különböző, a fentiekben ismertetett nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak milyen az energiahatékonysága¹. Ezekhez a vizsgálatokhoz fenol választottuk

¹ Alapi, T., Dombi, A.; Comparative study of the UV and UV/VUV-induced photolysis of phenol in aqueous solution *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188, 409-418, 2007

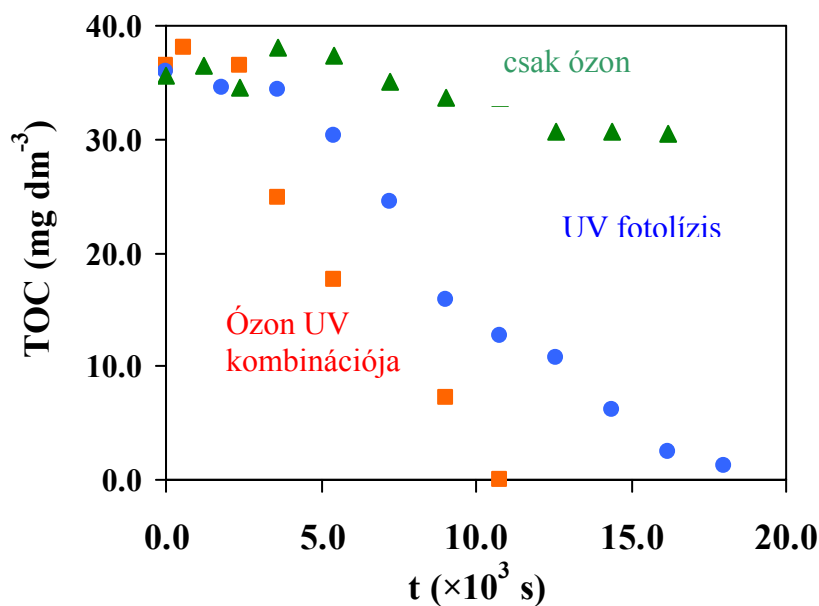
modellanyagként. A 2.ábra tanúsága szerint az ózonozással kombinált UV kezelés a leghatékonyabb, míg a csak UV sugárzással leglassúbb a bomlás.



2.ábra

A fenol, mint tesztanyag bomlása különböző AOP módszerek alkalmazásával

Megvizsgáltuk azt is, hogy a teljes szerves széntartalom hogyan változik a kezelése során

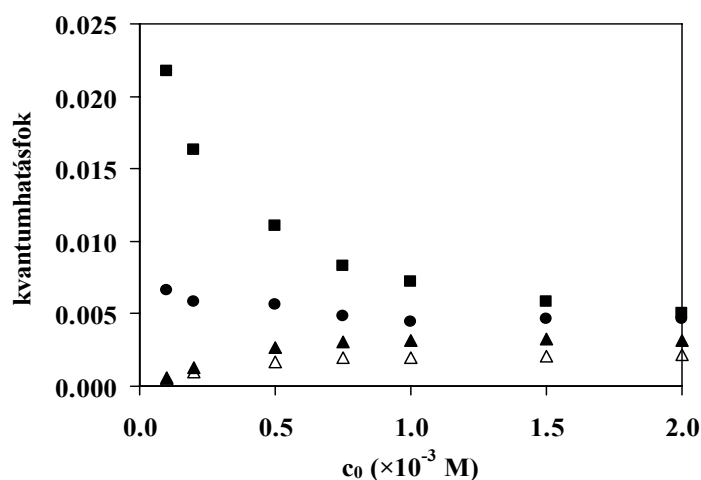


3. ábra

Teljes szerves széntartalom változása az idő függvényében, $5,0 \times 10^{-4}$ M kiindulási koncentrációnál, oxigén használata során

megállapítottuk, hogy a legnagyobb sebességgel a kombinált kezelés során bomlik. Legkevésbé hatékony ebből a szempontból az ózonos kezelés. Meg kell itt jegyezni természetesen, hogy az UV/VUV lámpával előállított az ózonn nagyon kicsiny mennyiségben képződik, így természetesen nagyon kicsiny koncentrációban is van jelen az oldatban.

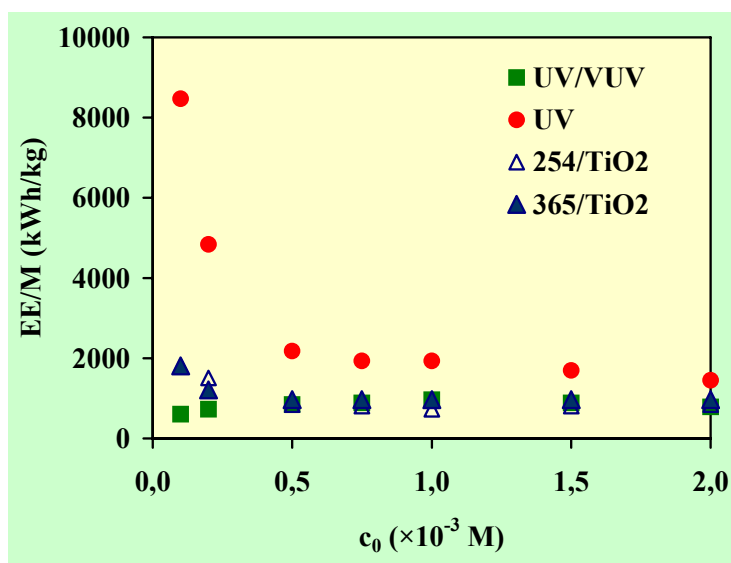
Vizsgálatain természetesen lehetővé tették egyfelől a kvantumhasznosítás (4.ábra) másfelől annak kiszámítását, hogy a milyen fajlagos energiafelhasználással (5.ábra) lehet eltávolítani adott mennyiségű szennyezőt (jelen esetben fenolt) .



4. ábra:

Látszólagos kvantumhasznosítási tényező a kiindulási koncentráció függvényében oxigénnel telített oldatokban

●: UV fotolízis; ■: UV/VUV fotolízis; ▲: heterogén fotokatalízis (254 nm); △: heterogén fotokatalízis (365 nm)



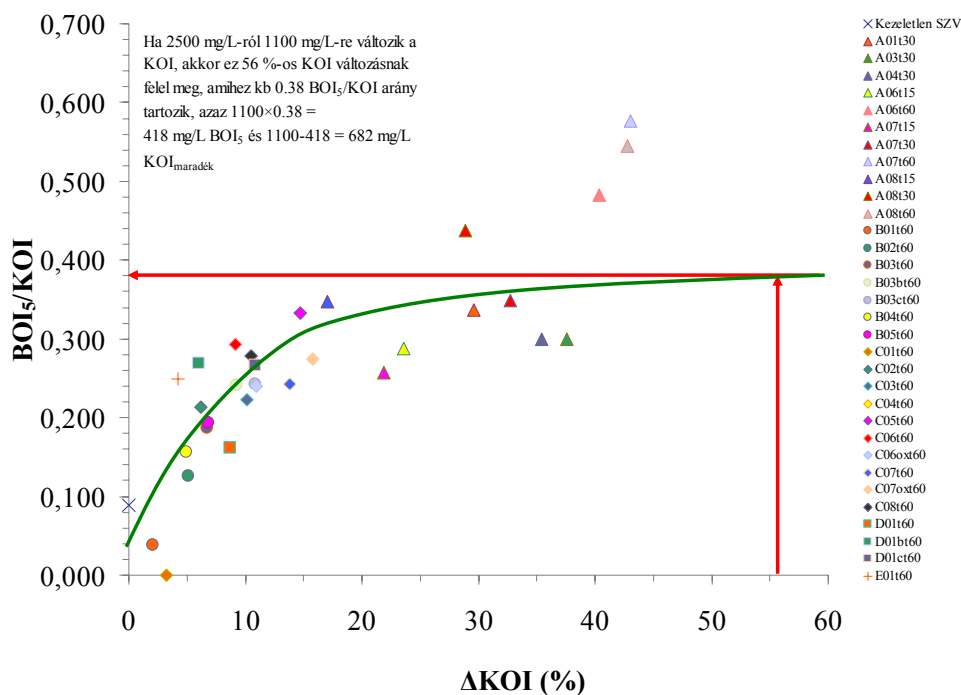
5.ábra

A vizsgált AOP-k fajlagos energiafelhasználása.

Mindkét mutató jól jelzi, hogy a komponens energiaelnyelésén alapuló UV módszer a legkevésbé hatékony nagyon kicsiny koncentrációban lévő szennyező eltávolításában, míg közeg, vagy a fotokatalizátor fényelnyelésén alapuló heterogén fotokatalízis, vagy UV/VUV sugárzás alkalmazása esetében az eltávolítandó komponens koncentrációja nem annyira meghatározó jelentőségű.

Az összehasonlító vizsgálatok eredményét publikáltuk². A tématerületen gázfázisú vizsgálatokat³ (a metán klórszármazékainak bontását) is végeztünk.

Végeztünk néhány vizsgálatot arra vonatkozóan, hogy nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal hogyan növelhető meg a kezelt szennyvíz ún. biológiai oxigénigénye (BOI). Ez arra adhat felvilágosítást, hogy javíthatjuk-e a kémiai oxidációval a biológiai lebonthatóságot.



6.ábra

Biológiai bonthatóság (BOI₅) változása az alkalmazott nagyhatékonyságú oxidációs eljárások során (Jelölések, A: ózonos kezelés, B: UV/VUV és hidrogén peroxid együttes alkalmazása, C: Fenton –reakció, D: UV és hidrogén-peroxid együttes alkalmazása, a t betű után álló szám a kezelés ideje percben)

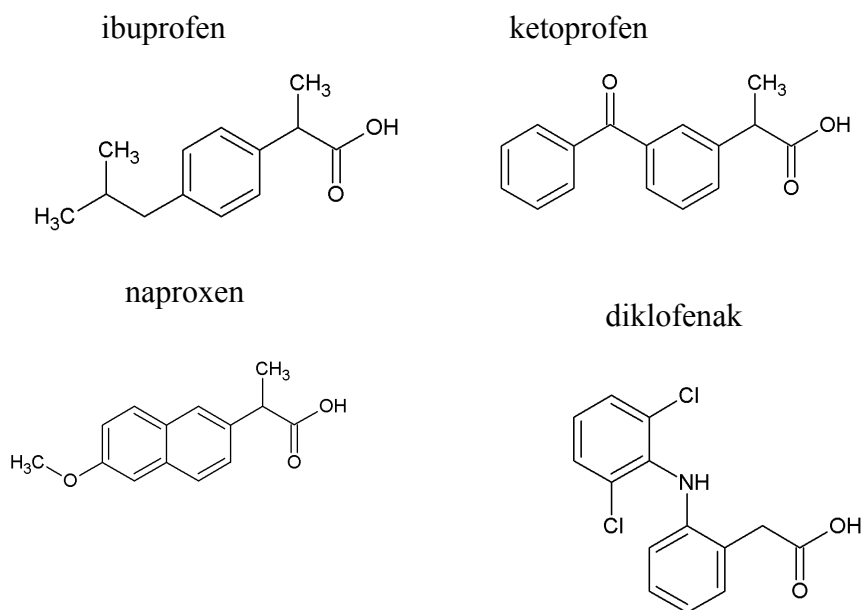
Az ábrázolt mérési eredményeink meggyőzően mutatják azt, hogy a biológiai bonthatóság a kémiai oxigénigény csökkentésével növekszik. A bonthatóság azonban csak egy határig növelhető (kb. 38 %), mert ha nagyobb arányban növeljük a viszonylag költségigényes bontást kémiai oxidációs eljárásokkal, az nem növeli tovább a visszamaradó szennyezők bonthatóságának arányát.

² Alapi, T, Gajda-Schranz, K., Ilisz, I., Mogyorósi, K., Sipos, P., Dombi, A.: Comparison of UV- and UV/VUV-induced photolytic and heterogeneous photocatalytic degradation of phenol, with particular emphasis on the intermediates

Journal of Advanced Oxidation Technology, 11 (2008) 519-528

² Alapi, T., Dombi, A.: Direct VUV photolysis of chlorinated methanes and their mixtures in oxygen stream *Chemosphere*, 67, 693-701, 2007

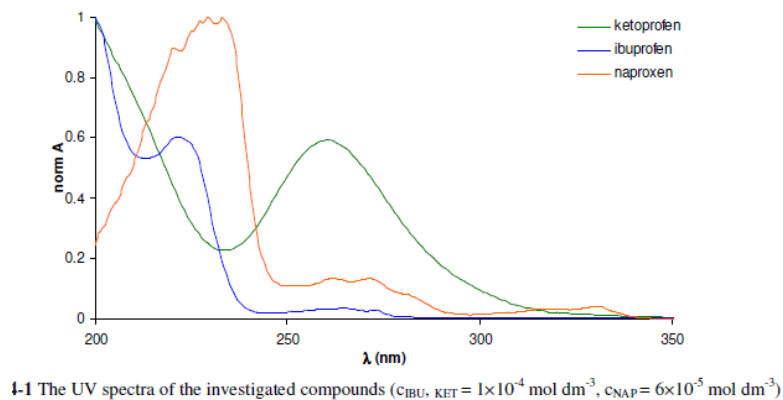
A gyógyszerhatóanyagok közül a 7. ábrán bemutatott gyulladásgátlókat vizsgáltuk.



7.ábra

A részletesen vizsgált gyógyszerhatóanyagok

A folyamatok jellemzője, hogy UV fotolízissel a nagyon jó fényelnyeléssel bíró vegyületek jól bomlanak. A vizsgált anyagok általunk mért elnyelési spektrumait mutatja a 8.ábra.

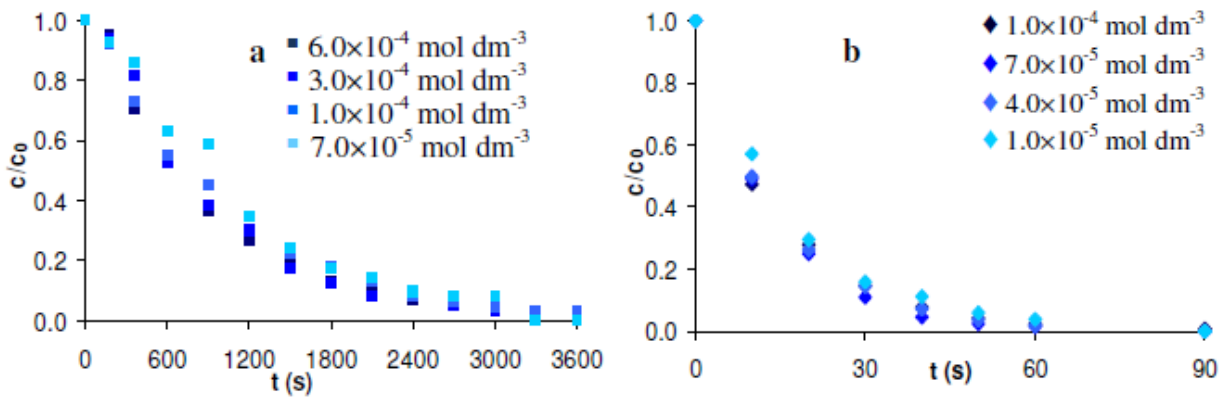


8.ábra

Néhány gyógyszerhatóanyag elnyelési spektruma

Az elnyelési spektrumoknak megfelelően bomlanak UV sugárzás hatására a vegyületek, amint azt a 9. ábra jól illusztrálja. A vizsgálatok részletei publikációnkban olvasható⁴

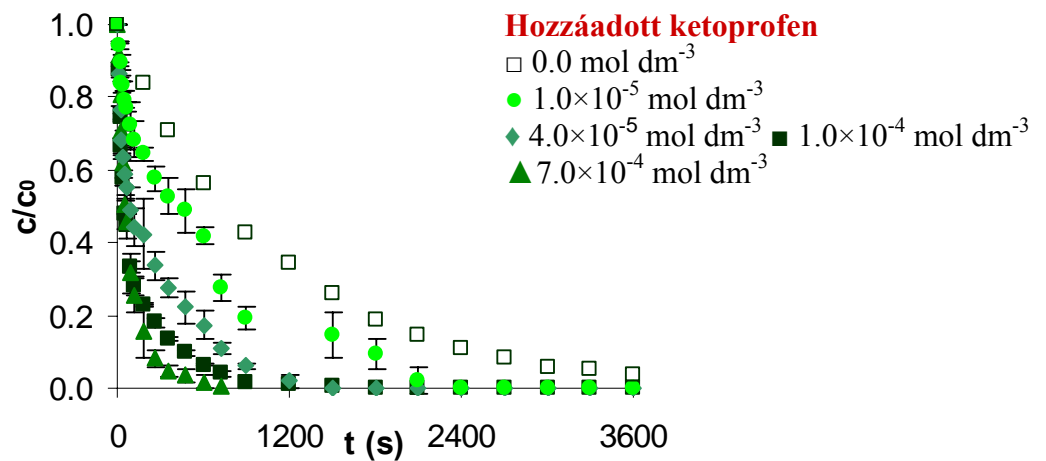
⁴ R.K. Szabó, Cs. Megyeri, E. Illés, K. Gajda-Schranz, P. Mazellier, A. Dombi *Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions* Chemosphere 84 (2011) 1658-1663



9. ábra

Az ibuprofen (a) és a ketoprofen (b) bomlási görbéi

Nagyon érdekes megfigyelés volt, hogy a ketoprofen jelenlétében felgyorsul az ibuprofen bomlása



10. ábra

Ketoprofen hatása az ibuprofen UV sugárzás hatására bekövetkező bomlására

Ugyan akkor az ibuprofen nem változtatta meg a ketoprofen bomlásának sebességét (10. ábra). A jelenség fotoérzékenyítéssel jól magyarázható.

A projektben a másik nagy téma terület a heterogén fotokatalízis volt. Egyrészt kellően költséghatékony katalizátor előállítási módszereket fejlesztettünk ki, aminek segítségével napsugárzással hatékonyan gerjeszthető fotokatalizátorokat kívántunk előállítani. További kutatásaink a fotokatalizátorok felületen való rögzítésére irányultak. Nagyon megnöveli ugyanis a fotokatalizátoron alapuló technológiák működési költségeit a, ha a folyamat végén a szuszpendált katalizátort el kell távolítani a vízből.

A katalizátor előállítására egyrészt többek által alkalmazott szol-gél módszert használtuk⁵. A gyakorlati alkalmazást elősegítendő gyors hőkezelési eljárást fejlesztettünk ki⁶. A másik katalizátor előállítási módszer a lánghidrolízis volt, amihez hatékony reaktor égőt fejlesztettünk (11.ábra).



11. ábra

Lánghidrolízishez reaktorégő

A módszerrel nagyon aktív (a kereskedelmi forgalomban kapható legjobb katalizátor, a Degussa P25 aktivitását meghaladó) titándioxid alapú katalizátort sikerült előállítani⁷ és értelmezni ennek okát⁸

A további preparatív munkánk során adalékolt fotokatalizátorokat állítottunk elő^{9,10}, továbbá különböző nemesfémeket választottunk le a katalizátor felületén¹¹, amivel a hatékony szennyező eltávolítás mellett molekuláris hidrogént is sikerült fejleszteni vízből.

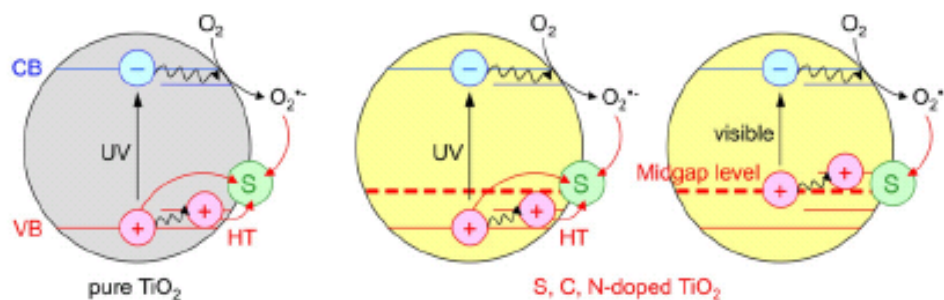
⁵ Zoltán Ambrus, Károly Mogyorósi, Ágnes Szalai, Tünde Alapi, Kata Demeter, András Dombi, Pál Sipos : Low temperature synthesis, characterization and substrate-dependent photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ with tailor-made rutile to anatase ratio Applied Catalysis A: General 340 (2008) 153–161

⁶ Zs. Pap, V. Danciu, Zs. Cegléd, Á. Kukovecz, A. Oszkó, A. Dombi, K. Mogyorósi *The influence of rapid heat treatment in still air on the photocatalytic activity of titania photocatalysts for phenol and monuron degradation* Applied Catalysis B: Environmental 101 (2011) 461–470

⁷ K. Mogyorósi, N. Balázs, D. F. Srankó, E. Tombác, I. Dékány, A. Oszkó, P. Sipos, A. Dombi *The Effect of Particle Shape on the Activity of Nanocrystalline TiO₂ Photocatalysts in Phenol Decomposition Part 3. The importance of surface quality* Applied Catalysis B: Environmental, Volume 96, Issues 3-4, 7 June 2010, Pages 577-585

⁸ Nándor Balázs, Dávid F. Srankó, András Dombi, Pál Sipos, Károly Mogyorósi *The Effect of Particle Shape on the Activity of Nanocrystalline TiO₂ Photocatalysts in Phenol Decomposition Part 2. The key synthesis parameters effecting the particle shape and activity* Applied Catalysis B: Environmental, Volume 96, 2010, Pages 569-576

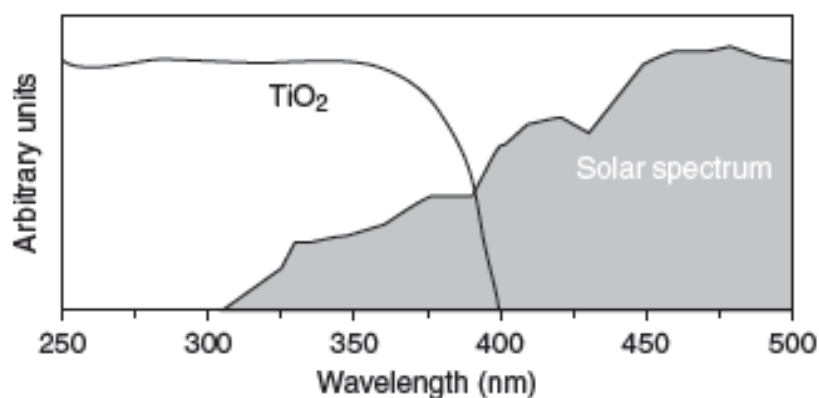
Az adalékolással a katalizátor tiltott sávjának energiáját lehet csökkenteni a 12. ábra illusztrációja szerint, ezáltal eltolni a katalizátor gerjeszthetőségét a hosszabb hullámhosszúságok felé, a nap-



12.ábra

Az adalékolás hatása a katalizátor gerjeszthetőségére

sugárzás irányában. A szkeptikusok ellenérve szerint nem éri meg a fáradozás és költségnövelés azt a kevés nyereséget, amivel a katalizátor fényelnyelése és a napsugárzás spektruma közötti átfedést növelhetjük (13.ábra)



13. ábra

A napsugárzás spektruma és a katalizátor fényelnyelésének átfedése

Mint már említettük, a katalizátor rögzítésére is jelentős lépéseket tettünk. A vizsgálatainkban a zavaró tényezők elkerülése végett olyan hordozót választottunk, ami biztosan nem lép kémiai reakcióba a fotokatalizátorral működés közben. Választásunk így esett a szervesetlen komponensekből álló kerámiapapírra. A 14. ábra a papír fényképét és elektronmikroszkópos képét

⁹ Zoltán Ambrus, Nándor Balázs, Tünde Alapi, Gyula Wittmann, Pál Sipos, András Dombi, Károly Mogyorósi, Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃ Applied Catalysis A: Environmental 81 (2008) 23–37

¹⁰ Nándor Balázs, Attila Gácsi, Attila Pallagi, Károly Mogyorósi, Tünde Alapi, Pál Sipos, András Dombi Comparison of the liquid and gas phase Photocatalytic activity of flame-synthesized TiO₂ catalysts: the role of surface quality Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 102 (2011) 283-294

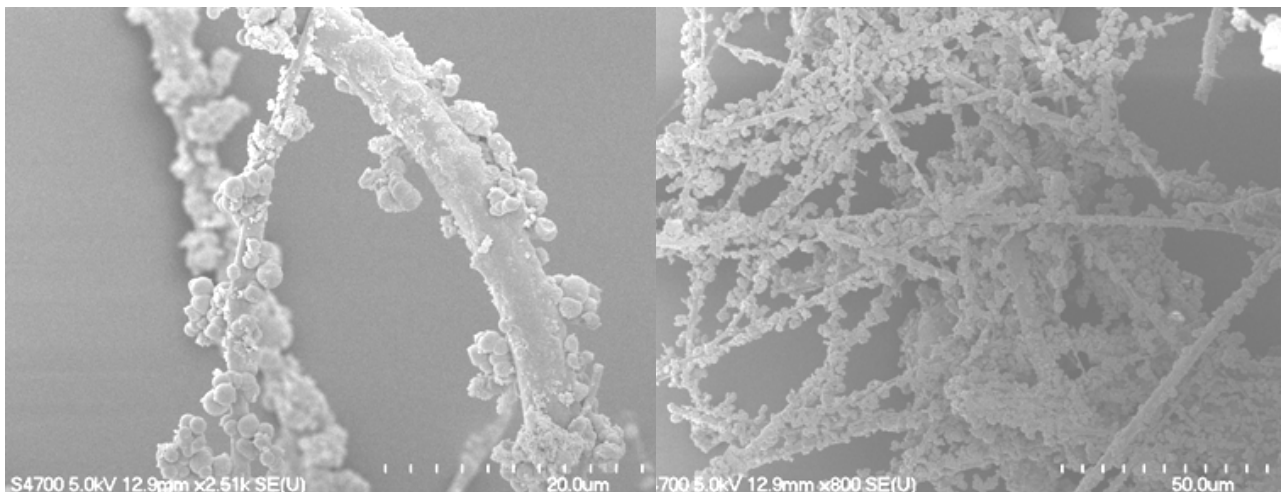
¹¹ Karoly Mogyorosi, Akos Kmetyko, Nora Czirbus, Gabor Vereb, Andras Dombi, Pal Sipos Comparison of the substrate dependent performance of Pt-, Au- and Ag-doped TiO₂ photocatalysts in H₂-production and in decomposition of various organics Reaction Kinetics and Catalysis Letters Volume: 98 Issue: 2 Pages: 215-225



14. ábra

A kerámiapapír és elektronmikroszkópos képe

A kidolgozott rögzítési eljárás (amelyet itt a várható találmányi bejelentés miatt nem adunk meg) nagyon egyenletes bevonatot eredményez. Ezt mutatja a 15. ábra.



15.ábra

A fotokatalizátorral bevont kerámiapapír elektronmikroszkópos képe

Az eljárással nemcsak kerámiapapír felületén lehet fotokatalizátor réteget rögzíteni, hanem például falon vagy betonhabarccsal bevon aljazaton (pl. csörgedezettető csatornában), így a szennyezők eltávolítása mellett más egyéb alkalmazásra (pl. penész távoltartása falakról, vagy megvilágított helyiségek fertőtlenítése) is lehetőséget ígér.

Az így előállított, rögzített (imobilizált) katalizátorokkal laboratóriumi és nagylaboratóriumi méretű reaktorokat fejlesztettünk ki. Ezek lényege egy csörgedező tálcán elhelyezett, hordozón rögzített, megvilágított fotokatalizátoron megy végbe az átalakulás. A katalizátor mind mesterséges fényel mind napsugárzással megvilágítható. A reaktor folyamatosan ill. recirkulációs üzemmódban is üzemeltethető.



16. ábra

Laboratóriumi méretű reaktorok mesterséges megvilágítással és szabadtéri használathoz



17. ábra

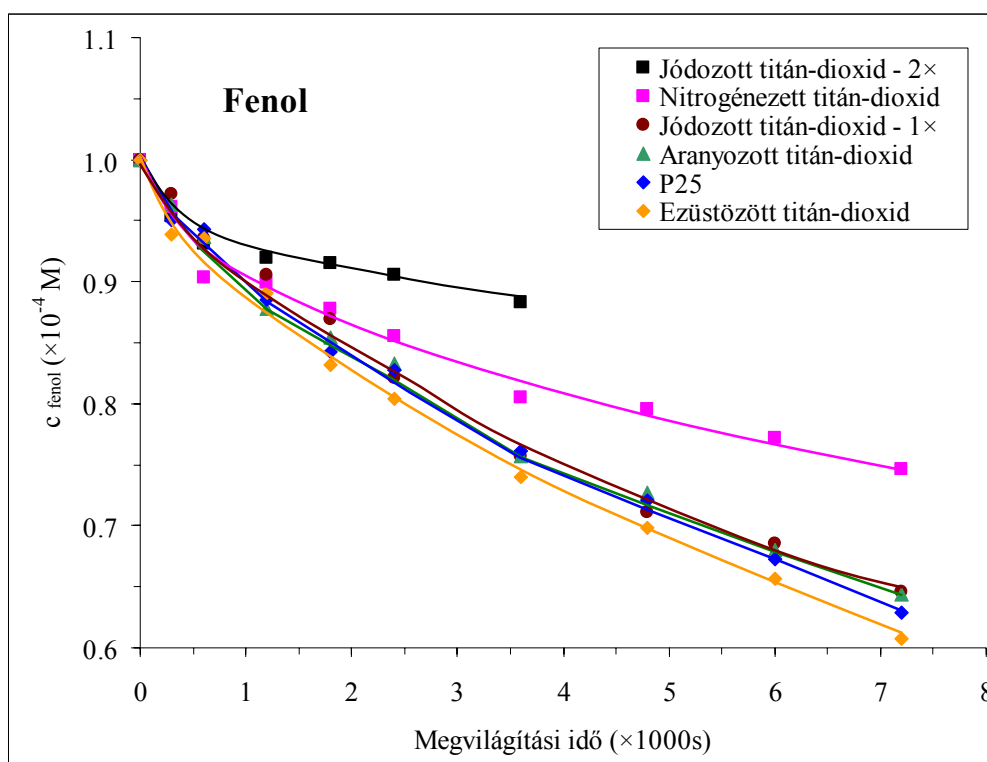
Szabadtéri kísérletekhez használt elrendezés



18. ábra

Mesterséges megvilágítással működő nagylaboratóriumi méretű reaktor

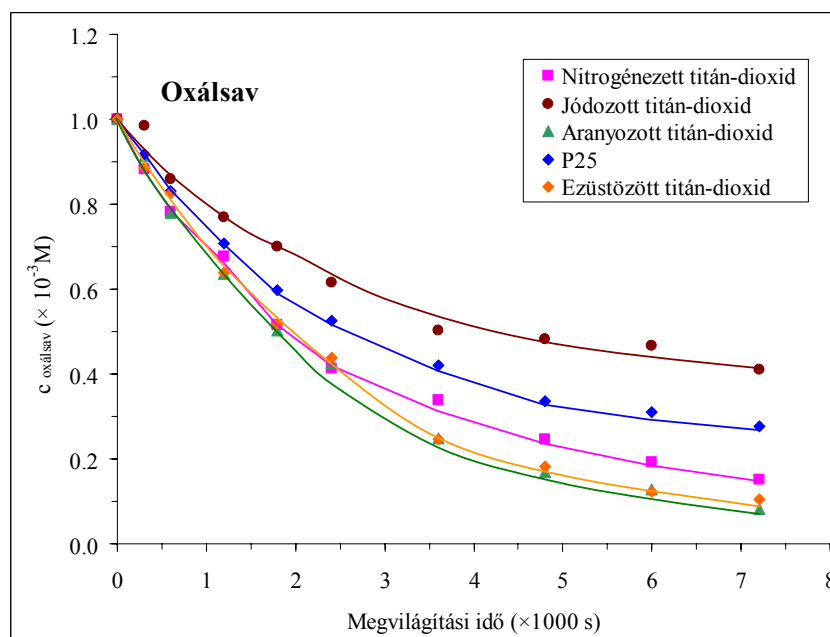
A reaktorokban megvizsgáltuk az általunk előállított katalizátorokkal modellanyagként a már sokszor használt fenol bontását mesterséges megvilágítással (19. ábra).



19. ábra

Fenol bontása adalékolt katalizátorokkal

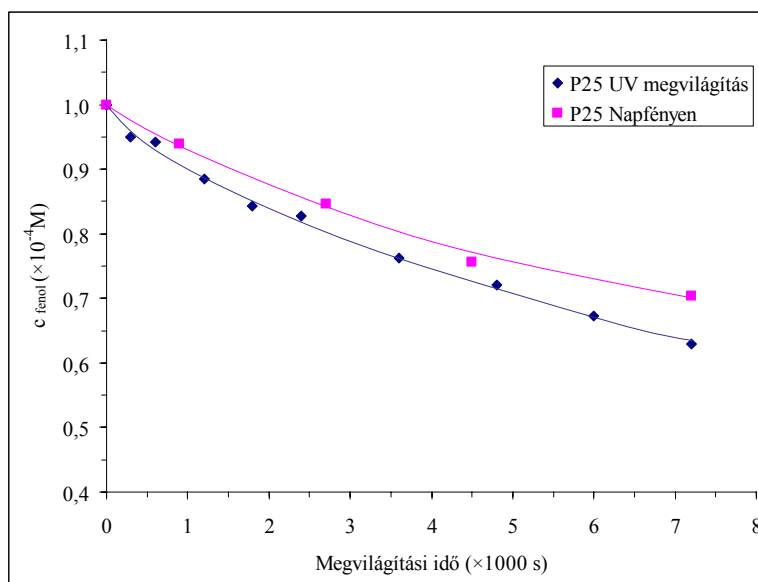
Az egyéb paraméterek (például adszorpciós tulajdonságok) felderítéséhez egy jól adszorbeáló-dó, és környezeti szennyezőként gyakran előforduló anyagot, az oxálsavat is megvizsgáltuk (20. ábra)



20. ábra

Oxálsav bomlása a kis áramlásos reaktorban

Az adatok összehasonlításából kiderül, ha nem is lényegesen, de nagyobb sebességgel bomlik az oxálsav az általunk előállított, különböző adalékolt katalizátorokon. A 21. ábra mesterségesen, illetve napfényel megvilágított katalizátoron mért fenolbontást mutatja.

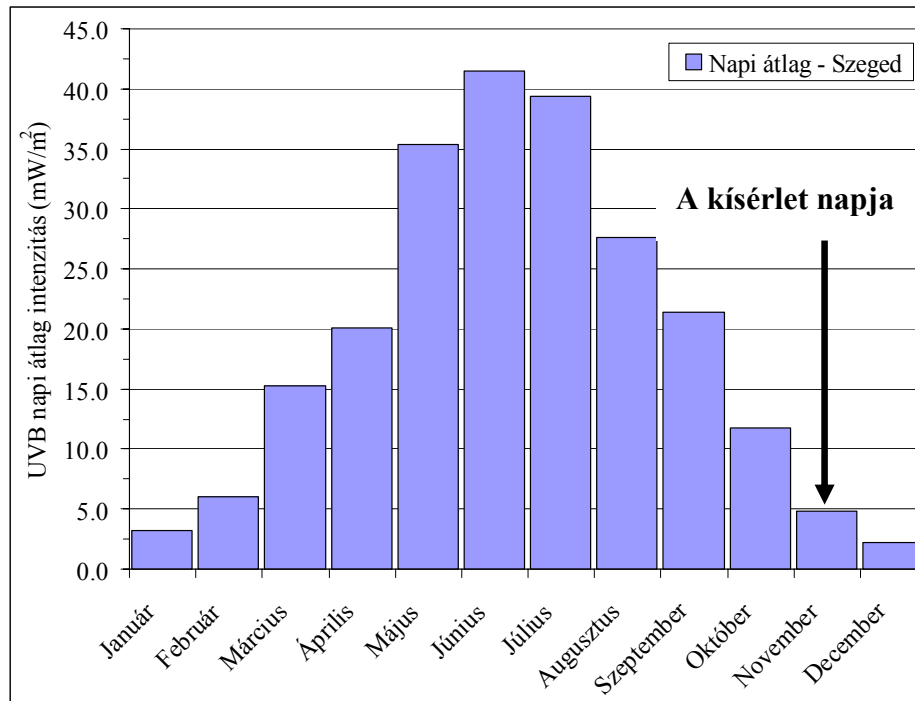


21. ábra

Fenol fotokatalitikus oxidációja UV megvilágítással, illetve Napfényel történő gerjesztés hatására P25-tel kezelt kerámiapapíron

Ezeket a vizsgálatokat sok más szennyezővel (növényvédő szerek, gyógyszer hatóanyagok) is elvégeztük. Az eredményekről konferenciákon beszámoltunk, összefoglaló kiértékelésük publikációra vár.

A napsugárzással való gerjesztésnél nem szabad megfeledkezni arról, hogy a sugárzás intenzitásának éves eloszlása nem egyenletes, mint ahogy azt a 22. ábra jól illusztrálja.



22. ábra

A napsugárzás intenzitásának Szegeden mért éves eloszlása

Összegezve megállapíthatjuk, hogy a szerződésben vállalt kötelezettségeinket maradéktalanul és azt messzeemenően meghaladóan teljesítettük. A munkából 12 rangos nemzetközi folyóiratban megjelent dolgozat született (összesített impakt faktor 42,9), 37 előadás hangzott el nemzetközi és hazai konferenciákon, Szabó Rita elkészítette doktori (PhD) dolgozatát, valamint több diplomadolgozat és diákköri dolgozat is készült a tématerületen a projekt támogatásával. Egy találmányi bejelentése folyamatban van.

Szeged, 2011. augusztus 31.

(Dombi András)
egyetemi tanár, témavezető