

**Környezetszennyező szerves anyagok adszorpciója
hidrofil / hidrofób rétegszilikátokon és
fotokatalitikus lebontásuk TiO_2 szuszpenzióban**

Farkas András Attila
okl. vegyész

Témavezető:
Dr. Dékány Imre
egyetemi tanár

Szegedi Tudományegyetem
Kolloidkémiai Tanszék
Szeged
2001

***"Íme, már megvan az egysejtű ember,
Él és mozog,
Gondolatokat nyújt ki magából
És visszahúzván kinyújtja újra,
Hogy valamivel is előbbre jusson."***

(József Attila: Most a teremtés kezdetén vagyunk)

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzés.....	3
2. Elméleti áttekintés.....	6
2.1. Híg oldatok adszorpciója szilárd felületen.....	6
2.1.1. Általános törvényszerűségek.....	6
2.1.2. Többlemennyiségek.....	7
2.1.3. Adszorpciós többletizotermák.....	8
2.1.4. Az adszorpció termodinamikai alapjai.....	10
2.1.5. Cserélődési entalpiaizotermák.....	12
2.2. Az interlamelláris tér szerkezete duzzadó agyagásványokban.....	15
2.3. Szerves molekulák heterogén fotokatalitikus lebontásának lehetőségei.....	17
2.3.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások – fotokatalízis.....	17
2.3.2. Klórozott fenolszármazékok.....	18
2.3.3. Félvezetők a heterogén fotokatalízisben – TiO_2	19
2.3.4. A titán-dioxid felületén lejátszódó folyamatok.....	20
3. Alkalmazott anyagok és módszerek.....	23
3.1. Anyagok.....	23
3.1.1. Híg oldatok.....	23
3.1.2. Adszorbensek.....	24
3.1.3. Fotokatalizátor.....	25
3.2. Módszerek.....	25
3.2.1. Oldatadszorpciós mérések.....	25
3.2.2. Röntgendiffrakciós vizsgálatok.....	27
3.2.3. Áramlásos mikroklorimetria.....	28
3.2.4. A heterogén fotokatalitikus lebontás reaktorai.....	29
3.2.5. Folyadékkromatográfia.....	29
3.2.6. Összes szerves széntartalom (TOC) mérése.....	30
3.2.7. Klórtartalom meghatározása.....	30
3.2.8. pH-mérés.....	30
3.2.9. Termogravimetria.....	31
4. Eredmények és értékelésük.....	32
4.1. Adszorpció n-pentanol– víz / módosított felületű agyagásvány rendszerekben .	33
4.1.1. Vizsgálatok hidrofil felületű montmorillonit adszorbenseken.....	33
4.1.2. Vizsgálatok hidrofóbizált vermikuliton.....	36
4.1.3. Vizsgálatok hidrofóbizált montmorilloniton.....	41
4.2. Nitro-benzol adszorpciója hidrofil felületű adszorbenseken.....	43
4.3. Aromás szennyezők adszorpciója hidrofób HDP-montmorillonit adszorbensen.	45
4.3.1. Többletizotermák értékelése.....	45
4.3.2. Bázislaptávolság-változások.....	49
4.3.3. Az adszorpciós tér jellemzése.....	51
4.3.4. Modellszámítás.....	52
4.4. Aromás szennyezők adszorpciója hidrofób C_{18} -vermikulit adszorbensen.....	56
4.4.1. Többletizotermák értékelése.....	56
4.4.2. Bázislaptávolság-változások.....	59
4.4.3. Az adszorpciós tér jellemzése.....	60

4.5. Hidrofób adszorbenseken mért adszorpciós többletek összehasonlítása.....	62
4.6. Az interkalálódott szerves molekulák lebontása fotooxidációval.....	64
4.6.1. Kis intenzitású bevilágítás.....	64
4.6.2. Mineralizáció.....	66
4.6.2. A 2-klór-fenol lebontásának mechanizmusa.....	71
4.6.4. A visszamaradt adszorbens vizsgálata.....	72
5. A gyakorlati alkalmazás lehetőségei.....	75
6. Összefoglalás.....	76
Irodalomjegyzék.....	81
Summary.....	85
Publikációs lista.....	90
Köszönetnyilvánítás.....	93

1. Bevezetés és célkitűzés

A különféle ipari és mezőgazdasági tevékenységek velejárójaként - olykor elkerülhetetlenül, még több esetben a felelőtlen működtetés következményeként - folyamatosan jelentős mennyiségű, gyakran erősen toxikus és biológiailag nem lebontható szennyező anyagok kerülnek a környezetbe, vizeinkbe. A szennyezett vizek nagy része napjainkban már megfelelő hatékonysággal tisztítható ugyan hagyományos biológiai ill. fizikai-kémiai módszerekkel, de növekvő méretű gondot jelent a nagy szerves anyag tartalmú vizek klórozása során keletkezett - nem ritkán mutagén, rákkeltő hatású - vegyületek jelenléte az ivóvizekben (pl. klórozott fenolszármazékok). Az újabb kihívásoknak megfelelő, hatékony, ugyanakkor gazdaságos víztisztítási technológiák kifejlesztésére megnövekedett tehát az igény.

A kémiai úton végrehajtott víztisztítási technológiák különféle technikai, egészségügyi vagy gazdasági okok miatt csak korlátozott számú kémiai adalékot használhatnak, főként olyanokat, melyeknek bomlástermékei természetes anyagok. További elvárás ezekkel az anyagokkal szemben, hogy viszonylag egyszerű technológiával - kis energiafelhasználás mellett - nagy mennyiségben előállíthatók és a szennyező anyagok megfelelően széles skálájával szemben eredményesen bevetethetők legyenek.

További probléma, hogy egyre gyakoribbá válnak az olyan jellegű szennyezések (tengervízbe ömlött olajmaradványok, szennyezett talajok stb.), ahol nem végezhető el *in situ* a szennyezők egyszerű fizikai eltávolítása.

Az ezen kihívásoknak megfelelni tudó módszerek születéséhez merőben új elgondolások megvalósítására van szükség, melyek egyike lehet az adszorpció és az oxidációs technikák együttes alkalmazása. A két eljárás kombinációja lehetőséget teremthet a szennyezőanyagok megfelelő adszorbensen történő összegyűjtésére, szállítására, majd hatékony és gazdaságos lebontására.

Az adszorbens kiválasztásánál figyelembe kell venni, hogy a gazdaságossági szempontok (lehetőleg olcsón, nagy mennyiségben előállítható legyen) mellett megfeleljen a különböző fizikai-kémiai elvárásoknak is (pl. megfelelő mértékben adszorbeálja a szennyezőket, ne dezaktiválja a technológiában alkalmazni kívánt fotokatalizátort, a megtisztított folyadékfázisú közegtől egyszerűen – pl. ülepítéssel - eltávolítható legyen stb.).

Az agyagásványok a talaj egyik legreaktívabb komponensei, melyek nagy fajlagos felületük és ioncserekapacitásuk révén szerves anyagokat képesek megkötni. A réteges szerkezetű agyagásványok különösen előnyös tulajdonsága, hogy szerkezetüket szuszpendált

állapotban is megtartják. Kationos tenzidekkel történő hidrofóbizálással az agyagásványok felületi polaritása tetszőlegesen megváltoztatható, aminek következtében igen jól adszorbeálnak különböző polaritású szerves komponenseket [1-10]. Ezek a felületmódosított, ún. organofil agyagásványok - melyek adszorpciós tulajdonságai kiválóan szabályozhatók a hidrofóbizáló réteg kémiai szerkezetével, illetve a felületi borítottsággal - a felsorolt követelményeknek kiválóan megfelelnek. A különböző hidrofóbizált réteges szerkezetű adszorbensek szorpciós tulajdonságainak jellemzésére a Szegedi Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszékén kidolgozott szilárd-folyadék határfelületi termodinamikára vonatkozó kiértékelési módszereket alkalmaztam [10-18].

Mivel agyagásvány organokomplexek a természetben is képződnek (pl. kőolajtárolóközetekben), a rajtuk történő adszorpciós folyamatok megismerése a kapcsolódó ipari feladatokon (nagy mélységű szénhidrogén-előfordulások kitermelésére irányuló fejlesztési munkák) kívül talajtisztítási problémák megoldásában is hasznos lehet.

A kétkomponensű elegyekből és oldatokból történő szelektív adszorpcióval kapcsolatban számos kutatási eredmény áll rendelkezésünkre [7-16]. Az elmúlt évtizedben a Kolloidkémiai Tanszéken az ún. "híg oldatok" (korlátozottan elegyedő folyadékpárok – pl. vízben oldott szerves anyag) vizsgálata került előtérbe [9-10, 17-18], nem utolsósorban fokozott környezetvédelmi jelentőségük kapcsán: ezen oldatok lényegében modellezhetik a toxikus szerves vegyülettel szennyezett vizet is.

Az utóbbi években nagyhatékonyságú oxidációs eljárások összefoglaló néven fejlődésnek indult új technológiák alkalmazásakor ózonon, fotokémiai ill. katalitikus kémiai reakciókon alapuló oxidációs reakciókkal bontják le a szerves komponenseket [19-25]. Az eljárások egyike, az ún. heterogén fotokatalízis dinamikus fejlődő kutatási eredményeire [25-33] napjainkban már a gyakorlat is megkülönböztetett figyelemmel tekint, ugyanis a kísérleti tapasztalatok egyértelműen azt mutatják, hogy megfelelő körülmények között bizonyos félvezetők (elsősorban a TiO_2) mind a napenergia kémiai energiává való átalakításában, mind pedig a rezisztens kémiai szennyező anyagok eltávolításában hatékonyan alkalmazhatók.

Környezetvédelmi problémák megoldására a nem-destruktív adszorpciós és destruktív oxidációs eljárások együttes, egymás utáni alkalmazása terén még viszonylag kevés publikáció jelent meg az irodalomban [34-37], munkámmal ezen kutatási eredményeket szerettem volna bővíteni.

Ennek megfelelően elsődleges célom az volt, hogy módosított felületű rétegszilikát adszorbenseken (hidrofil felületű montmorillonit ill. organofilizált montmorillonit és vermikulit agyagásványokon) környezetre ártalmatlan alifás és aromás szerves vegyületek (n-pentanol,

nitro-benzol, 2-klór-fenol, 4-klór-fenol) híg vizes oldatokból történő adszorpcióját részletesen vizsgáljam annak érdekében, hogy pontos ismereteket szerezzek az adszorbeált anyag-mennyiségekről, az adszorptívum felülettel való kölcsönhatásáról és az interlamelláris tér szerkezetéről. Az eredmények gyakorlati hasznosítását illetően feladatombnak tekintetem továbbá az organokomplexben adszorbeált szennyezők (elsősorban 2-klór-fenol) heterogén fotokatalitikus lebontásának tanulmányozását is.

2. Elméleti áttekintés

2.1. Híg oldatok adszorpciója szilárd felületen

A határfelületen lévő molekulák erőterének egy része lekötetlen, így energiájuk nagyobb, mint a fázis belsejében lévő molekuláké. Emiatt az anizotróp erőter miatt a határfelületeken a fizikai-kémiai folyamatok a fázis belsejétől eltérő módon játszódnak le.

A határfelületi adszorpciós jelenségek *Gibbs*-féle modellje a két érintkező fázist homogénnek tekinti az ún. választófelületig, ahol egy zérus vastagságú adszorpciós réteget definiál, melynek anyagtartalma eltér a tömbfázisétól. Ezt a réteget egy harmadik, "kétdimenziós" fázisnak foghatjuk fel. (A valóságban a határfelületi réteg véges - sok esetben szubmikroszkópikus - vastagságú, mely a molekulák között működő intermolekuláris vagy *van der Waals*-féle kötőerők következményeként alakul ki.) A felületi többletmennyiségek fogalmának bevezetése szintén *Gibbs* nevéhez fűződik [38].

Szilárd/folyadék határfelület esetében a szilárd anyag atomjai ill. molekulái nem mozdulnak el, de a folyadék mozgékony részecskéinek a határrétegben a fázis belsejétől (ún. tömbfázistól) eltérő koncentrációja alakul ki, bekövetkezik az adszorpció jelensége. A folyadék egyes komponensei feldúsulhatnak a határrétegben (pozitív adszorpció) ill. a réteg elszegényedhet az adott komponensben (negatív adszorpció).

Folyadékadszorpció esetén a felületi borítottság - eltérően a gázadszorpciótól - mindig teljesnek tekinthető (a folyadékok gyakorlatilag közel inkompresszibilis kondenzált fázisok), ennek következtében a felületen csak a folyadék komponenseinek aránya változhat meg. (Folyadékelegyek és híg oldatok esetén az adszorpciót úgy definiáljuk, hogy akkor zérus, ha az adszorpciós rétegben az összetétel megegyezik a tömbfázis összetételével. Hogy szigorú értelemben ilyenkor is van adszorpció, azt a jelentkező adszorpciós hő bizonyítja.) Ennek megfelelően az egyik komponens pozitív adszorpcióját a másik negatív adszorpciója kíséri, hiszen ezek szükségszerűen egymáshoz kapcsolt jelenségek.

2.1.1. Általános törvényszerűségek

Híg oldatok szilárd felületen történő adszorpciójára vonatkozóan számos általános törvényszerűséget állapítottak meg (ld. versengés-elmélet, *Gurvics*-, *Lundelius*-, *Traube*-szabályok stb.) [39-40]. A folyadékban lévő molekulák megkötődésének sorrendjénél és mértékénél a szilárd fázis részéről döntő tényező a felület jellege (polaritása), a folyadék

komponenseinek részéről a molekulák jellege, szerkezete, molekulatömege, az adszorbens és adszorptívum mennyiségi aránya (a *Krocker*-összefüggés értelmében az adszorbens/folyadék tömegarány növekedésével csökken a fajlagos adszorbeált mennyiség) valamint az oldott anyag (1. komponens) és az oldószer (2. komponens) közötti szolvatációs viszonyok is.

Poláris adszorbensek felületi energiájának csökkentését organofilizálással érhetjük el (pl. a felületi cserélhető kationokat apoláris szerves kationokra cseréljük). A felület megváltoztatása természetesen maga után vonja a folyadékkomponensek szelektív adszorpciójának megváltozását, amelyre az organofilizáló szerves molekulák mennyisége és kémiai szerkezete (pl. lánchossza) jelentős befolyással van.

2.1.2. Többlitmennyiségek

Gibbs definíciója szerint egy adott felületen az adszorpció mértékének az adott komponens felületi többletét (surface excess, pozitív v. negatív) tekintjük. Az adszorpció mértékének megadása a határfelületi réteg összetételének ismeretét igényli.

Az elegyadszorpcióval és híg oldatok adszorpciójával foglalkozó tanulmányok jelentős részében a kiindulási oldat összetételének jellemzésekor x_i^0 móltörttel jelölik az i -edik komponens mennyiségét. Az adszorpciós egyensúly beállásával alakulnak ki a folyadékfázisra (tömbfázis) vonatkozó x_i , valamint a határfelületi rétegre utaló x_i^s móltörtekkel jellemzett összetételek. Ugyanezen indexrendszer alkalmazható c_i^0, c_i, c_i^s koncentrációkra is.

A *Gibbs*-modell alapján az i -edik komponensnek a zérus vastagságú határfelületi fázisban lévő felületi többlete (n_i^σ) a komponensre felírt anyagmérleg alapján a komponens kiindulási anyagmennyiségének és homogénnek tekintett tömbfázisban lévő anyagmennyiségének különbsége, mely a tömbfázisban lévő komponensek mennyiségének mérésén keresztül határozható meg. (Korlátlanul elegyedő folyadékpároknál az indexek felcserélhetők. Híg oldatok esetében az 1 index az oldott anyagra, a 2 pedig az oldószerre vonatkozik. A továbbiakban is ezt a jelölést alkalmazom, és elegyadszorpció helyett híg oldat adszorpcióról beszélek, hiszen az előző kifejezés korlátlan elegyedésre utalna.) A σ felső index szolgál a felületi többlitmennyiségek jelölésére.

A gyakorlatban többféle típusú többlet terjedt el (pl. $n_i^{\sigma(n)}$: redukált többlet (1/a); $n_i^{\sigma(v)}$:

térfogati redukált többlet (1/b) stb.), ezek mindegyike számítható kísérletileg mérhető mennyiségek alapján [39-43]:

$$n_1^{\sigma(n)} = n^0 (x_1^0 - x_1) \quad (1/a)$$

$$n_1^{\sigma(v)} = v^0 (c_1^0 - c_1) \quad (1/b)$$

ahol n^0 a rendszer teljes, az adszorbens tömegegységére vonatkoztatott anyagmennyisége, v^0 pedig a rendszer kiindulási, az adszorbens tömegegységére vonatkoztatott térfogata. A többletek típusai egymásba transzformálhatóak. Amennyiben az oldat nagyon híg – mint az ezen dolgozatban tanulmányozott rendszerek is –, a kétféle többlet azonosnak vehető.

A *Gibbs*-féle modell segítségével egyéb határfelületi többletmennyiségeket is definiálhatunk (pl. termodinamikai mennyiségek, ld. 2.1.4.), melyek segítségével összetett módon jellemezhetők adszorpciós folyamatok. A határfelületi többletmennyiségek értelmezésével napjainkban is számos közlemény foglalkozik [44-47].

2.1.3. Adszorpciós többletizotermák

A felületi többletizoterma az adott komponensnek (esetünkben az oldott anyagnak) az adszorbens tömegére vonatkoztatott többlete és a tömbfázisban lévő egyensúlyi összetétele (amit általában móltörtben vagy koncentrációegységben adnak meg) közötti összefüggést leíró függvénykapcsolat, állandó nyomáson és hőmérsékleten.

Az általam meghatározott többletizotermák - híg oldatokról lévén szó - az $x_{1,rel} = 0$ ($c_1 = 0$) relatív móltörttől $x_{1,rel} = 1$ ($c_1 = c_{1,telítési}$) relatív móltörtig ($x_{1,rel} = x_1 / x_{1,rel}$, ahol $x_{1,rel}$ az oldott anyag telítési móltörtje az izoterma hőmérsékletén és nyomásán) ábrázolják az összetétel függvényében $n_1^{\sigma(n)}$ anyagtöbbletet mmol/g egységekben. A határfelületi réteg tényleges anyagtartalma és a redukált adszorpciós többlet közötti kapcsolatot kifejező - a komponensek anyagmérlegéből levezethető - *Ostwald-de Izaguirre* izotermaegyenlet [42-43, 48-50] a következőképpen írható fel:

$$n_1^{\sigma(n)} = n^0 (x_1^0 - x_1) / m = n^0 \Delta x_1 / m \quad (2)$$

$$n_1^{\sigma(n)} = n_1^s x_2 + n_2^s x_1 = n_1^s - n^s x_1 = n^s (x_1^s - x_1) \quad (3)$$

ahol n^0 a folyadék összes anyagmennyisége, x_1^0 és x_1 az 1. komponens kiindulási ill. egyensúlyi móltörtje a folyadékfázisban, m az adszorbens tömege, $n^s = n_1^s + n_2^s$ az adszorpciós réteg anyagtartalma, $x_1^s = (1 - x_2^s) = n_1^s / n^s$ pedig az 1. komponens egyensúlyi móltörtje az adszorpciós rétegben.

A többletizotermák meghatározására legáltalánosabb eljárás az ún. immerziós (bemerítéses) módszer [43,48,51]. Végrehajtásának módja a következő: az adszorpciós edényben az ismert összetételű és térfogatú folyadékot (híg oldatot) az ismert tömegű adszorbenssel érintkezésbe hozzuk, majd az adszorpciós egyensúly beállása után a folyadék összetételében bekövetkezett változást a megfelelő eljárással (pl. törésmutatókülönbség-mérés) meghatározzuk. Az egyensúly beállításának ideje tág határok között mozog, pár másodperctől több napig is terjedhet. Sík felületű adszorbenseken például jóval gyorsabban beáll az egyensúly, mint szűk pórusú anyagoknál. A többletizotermák meghatározására az általam is használt immerziós módszeren kívül még több más eljárás is kínálkozik [48,50].

Az izotermák alakja sokféle lehet. (*Schay* és *Nagy* pl. öt izotermaosztályt különböztetett meg korlátlanul elegyedő folyadékpárookra [43,52]. *Giles* és munkatársai [53-54] nevéhez egy általános izotermacsoportosítás fűződik.) Korlátozottan elegyedő folyadékpároknál a leggyakoribb a *Langmuir* típusú és a polimolekulás adszorpcióra jellemző szigmoid típusú izoterma. Ilyen folyadékpároknál – így az ezen dolgozatban vizsgált híg oldatoknál is - a többletet az oldott anyag relatív móltörtjének függvényében ábrázolják, és a korlátlanul elegyedő folyadékpárok izotermáival ellentétben az izoterma végének nem kell zérusba futnia, hiszen ott nem tiszta folyadékot jelent az összetétel. A változatos alakú izotermákból sok hasznos információt nyerhetünk az adszorpcióra vonatkozóan. Előfordulhat, hogy az izoterma valamely összetételnél metszi az abszcisszát ($n_1^{\sigma(n)} = 0$), azaz létezik egy olyan pont (azeotróp pont), ahol a határfelületi réteg összetétele azonos az egyensúlyi oldat összetételével. Ilyen összetételnél látszólag zérus az adszorbeált mennyiség, valójában azonban van adszorpció (adszorpciós hő jelentkezik!), csak pontosan az egyensúlyi oldat összetételének megfelelő koncentrációban.

Korlátlanul elegyedő folyadékpárok adszorpciós többletizotermáiból meghatározható az adszorbens fajlagos felülete, vagy ennek ismeretében az adszorbeálódó komponens átlagos felületigénye (Pl. *Schay-Nagy* féle grafikus extrapoláció, *Everett-Schay* módszer, lineáris egyéni izoterma módszer stb. [42-43,50,55-56].) Ha az 1. komponens a 2.-sel szemben

preferáltan adszorbeálódik, az $n_1^{\sigma(n)}$ anyagtöbblet jó közelítéssel megegyezik n_1^s anyagmennyiséggel [48,57]. Híg oldatoknál az oldott anyag preferált adszorpciója esetén ezért az oldott anyag térfogata az adszorpciós rétegben megközelítőleg [13-15]

$$V_1^s = n_1^s V_{m,1} \approx n_1^{\sigma(n)} V_{m,1}.$$

A tiszta 1. komponens monomolekulás adszorpciós kapacitása (vagyis n_1^s értéke arra az állapotra, amikor az adszorpciós tér csak tiszta 1. komponenst tartalmaz):

$$n_{1,0}^s = n_1^s + r n_2^s = n^s x_1^s + r n^s x_2^s \quad (4)$$

ahol $r = V_{m,2} / V_{m,1} = n_{1,0}^s / n_{2,0}^s$, tehát a tiszta komponensek moláris térfogatainak (molekuláik helyigényének) aránya.

Az $S = x_1^s x_2 / x_2^s x_1$ szeparációs faktort bevezetve az adszorpciós réteg anyagtartalmára levezethető, hogy $n^s = n_{1,0}^s [S x_1 + x_2] / [S x_1 + r x_2]$. Az *Everett-Schay* függvény [58-62], azaz

$$\frac{x_1 x_2}{n_1^{\sigma(n)}} = \frac{1}{n_{1,0}^s} \left[\frac{r}{S-1} + \frac{S-r}{S-1} x_1 \right] \quad (5)$$

alkalmazása esetén – erősen preferált adszorpciónál – $x_1 x_2 / n_1^{\sigma(n)}$ vs. x_1 függvénykapcsolat lineáris, így a függvény az adszorpciós kapacitás meghatározására alkalmas: az egyenes meredekségéből és tengelymetszetéből $n_{1,0}^s$ értéke számítható (*Everett-Schay* lineáris reprezentáció).

2.1.4. Az adszorpció termodinamikai alapjai

Az adszorpciós réteg a fent említetteknek megfelelően kétdimenziós fázisnak fogható fel, de nem tekinthető termodinamikailag önálló fázisnak, nem határolható el egzakt módon a hozzá csatlakozó homogén fázistól. *Gibbs* felismerte, hogy a határfelületi réteg jellemzőinek pontos ismerete nélkül is szabatosan definiálhatók a különböző felületi többletmennyiségek [38], így az adszorpció egyértelműen jellemezhető kísérletileg mérhető mennyiségek alapján. Ezen felületi többletmennyiségek és az adott rendszer állapotát meghatározó intenzív termodinamikai változók közötti függvénykapcsolatok

megállapítása a határfelületek termodinamikájának tárgya.

Egy termodinamikai rendszer belső energiája az extenzív változók homogén elsőrendű függvénye: ezt az alapvető megállapítását tartotta szem előtt *Gibbs* a határfelületi jelenségek termodinamikájának megalkotásakor. Tárgyalásmódját követve *Schay* [43,55,63] és *Everett* [42,64-65] jelentős kutatásokat végzett a témában, mely kutatások hazai folytatása napjainkban *Dékány* és *Király* [56, 66-72] nevéhez fűződik.

Bármely nyitott, egymástól közös határfelülettel elválasztott rendszer egészére a következő differenciális energiaegyenlet írható fel [43]:

$$dU = TdS - pdV + FdZ + \sum \mu_i dn_i, \quad (6)$$

ahol FdZ tag a határfelületi energiát jelenti általános alakban felírva (szilárd-folyadék határfelület esetén F intenzitástényező a γ felületi feszültséggel, Z extenzív változó pedig a határfelület A_s nagyságával azonosítható: $FdZ = \gamma dA_s$), μ_i pedig az i -edik komponens kémiai potenciálja a homogén fázisban. A (6) egyenletből származtatható az energia integrális kifejezése:

$$U = TS - pV + FZ + \sum \mu_i n_i. \quad (7)$$

A két előző egyenlet összevetése alapján érvényes a *Gibbs-Duhem* típusú általánosított egyenlet:

$$SdT - Vdp + ZdF + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (8)$$

A felületi anyagtöbbletek általános definíciójából és az egyensúlyban részt vevő homogén fázisok moláris sajátságaira vonatkoztatott *Gibbs-Duhem* típusú egyenletekből levezethetők [43] a következő többletfüggvények:

$$U^\sigma = TS^\sigma - pV^\sigma + FZ + \sum \mu_i n_i^\sigma \quad (9)$$

$$dU^\sigma = TdS^\sigma - pdV^\sigma + FdZ + \sum \mu_i dn_i^\sigma \quad (10)$$

$$S^\sigma dT - V^\sigma dp + ZdF + \sum n_i^\sigma d\mu_i = 0. \quad (11)$$

Ezen egyenletek alapján definiálhatók a megfelelő szabadenergia-, entalpia-, ill. szabadentalpia-többletek is. A (11) egyenlet izoterm, izobár körülmények között:

$$ZdF = -\sum n_i^s d\mu_i. \quad (12)$$

Az előző egyenletekből kiindulva levezethető a szilárd-folyadék határfelületekre vonatkozó *Gibbs*-egyenlet [43,55], amelynek integrált alakja segítségével a következőképpen írhatjuk fel szilárd-folyadék határfelületre az adszorpciós folyamat szabadentalpiaváltozását [42,50,55-56,68]:

$$\Delta_{21}G = -RT \int_0^{x_1} \frac{n_1^{\sigma(n)}}{(1-x_1)x_1} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln x_1} \right) dx_1 \quad (13)$$

A $_{21}$ index arra utal, hogy a 2. komponens molekulái cserélődnek az 1. komponens molekuláira, γ_1 pedig az 1. komponens tömbfázisbeli aktivitási koefficiense. Az aktivitási koefficiens deriváltját tartalmazó zárójel tartalma ideális vagy ideálisan hígnak tekintett oldatoknál (mint rendszereink is) 1.

Az egész koncentrációtartományra a komponensek g_i^s moláris szabadentalpiáival kifejezve $\Delta_{21}G = n_1^s(g_1^s - g_2^s/r)$, amely összefüggésből és a (3) és (13) egyenletekből célirányos átrendezésekkel kapjuk a következő összefüggést [15]:

$$\frac{\Delta_{21}G}{n_1^{\sigma(n)}} = \Delta_{21}g + n^s \Delta_{21}g \frac{x_1}{n_1^{\sigma(n)}} \quad (14)$$

Az egyenlet lineáris reprezentációjából megkapjuk az adszorpció adott komponensekre vonatkozó $\Delta_{21}g$ moláris szabadentalpiakülönbségét és a határfelületi réteg n^s anyagtartalmát.

2.1.5. Cserélődési entalpiaizotermák

A szilárd-folyadék határfelületi adszorpció a határfelület teljes borítottságából adódóan kizorításos jellegű egyensúlyi folyamat, amely során az 1. komponens tömbfolyadékban lévő molekulái és a 2. komponens határfelületi rétegben lévő molekulái között a következő

sémával jellemezhető kicserélődés játszódik le (egyéb cserefolyamatok is lejátszódnak, de az 1. komponens pozitív adszorpciójánál ez a folyamat a meghatározó):



Az s felső index utal a határfelületi rétegre, az index hiánya a tömbfázisra. Az r ún. csereállandó ($r = a_{m,2} / a_{m,1}$: a komponensek átlagos felületigényeinek aránya) a komponensek cserélődési helyigényére jellemző - egy adott komponenspár esetén állandó - érték.

A cserélődési folyamat hajtóereje az, hogy az áramló folyadék saját összetételének megfelelő új egyensúlyi állapotot alakít ki a felületi réteg és az áramló tömbfolyadék között. Az ilyen jellegű folyamatok tanulmányozásának egyik igen fontos eljárása a szilárd-folyadék határfelületi cserélődési entalpia mérése.

A szilárd-folyadék határfelületen lejátszódó adszorpciós cserélődési folyamat entalpiaváltozása ($\Delta_d H$, ahol a d index /displacement/ a kiszorítási folyamatra utal) a kiindulási és végállapotban lévő rendszer entalpiáinak különbsége [73-75]. Áramlásos (flow) mikroklorimetriás módszerekkel bármely két egyensúlyi összetétel közötti átmenettel kapcsolatos cserélődési entalpiaváltozást meghatározhatjuk. A kaloriméter adszorbenst tartalmazó mérőcelláján átáramló adott összetételű folyadék új egyensúlyi állapotot alakít ki a szilárd-folyadék határfelületi réteg és az áramló tömbfolyadék között a fenti komponenscseréje által. A cserélődési entalpia az adszorbeált többletekkel és a moláris entalpiákkal kifejezve [76-80]:

$$\Delta_d H = \Delta n_1^s h_1^s + \Delta n_2^s h_2^s + \Delta H^{se} + \Delta H^e + \Delta H_{mix}, \quad (16)$$

ahol Δn_i^s az i -edik komponens mennyiségének csökkenése ill. növekedése az adszorpciós rétegben a cserélődés folyamán, h_i^s az i -edik komponens moláris entalpiája az adszorpciós rétegben, ΔH^{se} ill. ΔH^e pedig az ideális viselkedéstől való eltérést kifejező elegyedési többletentalpia az adszorpciós rétegben ill. a tömbfázisban. A ΔH_{mix} tag fejezi ki a két különböző összetételű oldat között (az ún. nem-dugószerű áramlás miatt) a tömbfázisban bekövetkező visszakeveredés okozta entalpiaváltozást. ΔH_{mix} közvetlenül mérhető [80-81], pl. oly módon, hogy adszorbens (adszorpciós határfelület) nélküli kísérletben az adszorpciós kísérlettel azonos térfogatban, azonos áramlási sebesség mellett az elegy összetételét

ugyanazon Δx_1 értékkel változtatjuk meg.

A cserélődési entalpiagörbék kalorimetrikus meghatározásakor általában tiszta komponensben (híg vizes oldatok esetén tiszta vízben) kezdjük a mérést, majd az átáramló elegy összetételét lépcsőzetesen változtatjuk oly módon, hogy minden összetételnél megvárjuk a hőcsereegyensúly beállítását, és csak ezután áramoltatjuk át a következő elegyet az adszorpciós cellán (ld. kísérleti rész). A teljes folyamat entalpiaváltozása előállítható a részentalpiák összegzésével. Az irodalomban ezt kummulatív mérési módszernek nevezik, szemben az egylépéses adszorpcióval, amikor a határfelületi fázis anyagtartalmának nagy része egyszerre cserélődik ki [74,82-83]. Az azonos kísérleti körülmények között elvégzett egylépéses adszorpcióval és a kummulatív módszerrel nyert cserélődési entalpiaértékek lényegesen eltérnek egymástól (*Findenegg* [83]), aminek oka a tömbfázisban az egyik komponens szelektív adszorpciójának következményeként fellépő hígulás. Az egylépéses adszorpcióval, ha a cellában lévő folyadék koncentrációjától igen eltérő koncentrációjú oldatot áramoltatunk, jelentőssé válik a cellában fellépő részleges elegyedési entalpia is. A kummulatív módszernél sokkal kisebb ez az effektus, megfelelő mérési technikával korrekcióba vehető vagy elhanyagolható.

Híg oldatok cserélődési entalpiáinak mérése során, miután az átáramló oldat koncentrációját fokozatosan növelve eljutottunk a telített oldatig, a koncentráció fokozatos csökkentésével visszaérkezünk a tiszta oldószerhez (az adszorpciós és deszorpciós ág gyakran külön fut).

Ha a $\Delta_d H - \Delta H_{mix}$ értékeket $x_{1,rel} = 0$ -tól $x_{1,rel}$ felé haladva összegezzük, az integrális adszorpciós entalpiaizotermát kapjuk a kívánt összetétel tartományban az egyensúlyi összetétel függvényében [80]:

$$\Delta_{21} H = \sum_{x_{1,rel}=0}^{x_{1,rel}} (\Delta_d H - \Delta H_{mix}) = n_1^s h_1^s + n_2^s h_2^s + H^{se} + H^e, \quad (17)$$

Híg oldatoknál, megfelelően kis koncentrációs lépcsők esetén ΔH_{mix} nagysága elhanyagolható mértékű. A $_{21}$ index azt jelenti, hogy a 2. komponensből (az oldószerből) haladunk a tiszta egyes komponens felé az összetételben (természetesen csak $x_{1,rel}$ telítési móltörtig juthatunk). Visszafelé haladva, reverzibilis kicserélődési folyamatnál ellenkező előjelű hőeffektust kapunk:

$$\Delta_{21}H = -\Delta_{12}H, \quad (18)$$

Az integrális cserélődési entalpiaizotermák értékeléséből tehát közvetlen termodinamikai információt kapunk az adszorpciós kiszorítási folyamatra. A (17) egyenletben szereplő, felületi rétegre ill. tömbfázisra vonatkozó H^{se} és H^e integrális entalpiatagok az adszorpciós izoterma ismeretében kísérletileg is meghatározhatók [76-78].

2.2. Az interlamelláris tér szerkezete duzzadó agyagásványokban

Az interlamelláris duzzadás (expanzió) az a jelenség, amely során bizonyos agyagásványok rétegeik közötti térbe vizet, ill. egyéb folyadékot képesek a körülményektől függő módon és mennyiségben felvenni, aminek következtében a rétegek különböző mértékben eltávolodnak egymástól. Ez a jelenség kétféle erő kölcsönhatásaként jön létre. Az egyik az adszorpciós erő, amellyel az adszorbeálódó molekula a réteghez való kapcsolódás közben – saját méretétől függően – mintegy szétfeszíti azokat. Ezen erő ellenében hat a negatív töltésű szilikátréteg és az interlamelláris térben lévő (cserélhető) kationok közötti elektrosztatikus erő, amely a rétegek közötti kapcsolatot biztosítja. Az ásvány duzzadásának mértéke a két erő nagyságától függ [84], és röntgendiffrakciós méréssel viszonylag egyszerűen követhető.

Az adszorpciós többletizotermákból nincs elegendő információnk az expanszió mértékéről és nincs elegendő adatunk az adszorpciós tér szerkezetének egzakt leírásához. Ezen kérdésekre a röntgendiffrakciós mérések eredményei alapján adhatunk választ, melyekből kiszámítható a molekulák elrendeződése az interlamelláris térben.

Méréseimet hidrofil és hirofób felületű montmorillonit, valamint hidrofób felületű vermikulit adszorbenseken végeztem. A rétegszilikátokat folyadékokban diszpergálva a rétegek közé behatolnak a folyadék komponensei, a rétegek eltávolodnak, a bázislaptávolság (d_L : két szomszédos szilikátréteg azonos helyzetű síkjai közötti, a lamellacsomagban periódikusan ismétlődő távolság) növekszik. A röntgendiffrakciós mérések során meghatározott d_L értékek már kvantitatív információkat nyújtanak a szomszédos szilikátrétegek közötti folyadék térfogatáról, az alkiláncok lehetséges elhelyezkedéséről is.

A bázislaptávolság-értékeket az adszorpciós adatokkal kombinálva Dékány és munkatársai módszert dolgoztak ki a rétegek közötti összetétel meghatározására [11-15,80].

Két réteg közötti interlamelláris tér vastagsága az adott bázislaptávolság-érték és a szilikátréteg vastagságának (d_{sil}) különbsége, melyet a $[\text{Si}, \text{Al}]_4\text{O}_{10}$ formaegység kristálytani adatokból számolt alapterületével (A_{sil} : egyes irodalmak ezt a két szemben lévő lap összterületének feleként adják meg) szorozva a formaegységre számított interlamelláris tér térfogatát kapjuk:

$$V_{\text{int}} = A_{\text{sil}}(d_L - d_{\text{sil}}) \quad (19/a)$$

A szilikátréteg vastagsága 0,94 nm (vermikulit) ill. 0,96 nm (montmorillonit), a formaegység alapjának felülete 0,2475 ill. 0,232 nm², így az interlamelláris térfogat - nm³/[Si, Al]₄O₁₀ egységekben - a következőképpen adható meg [13-14,85]:

$$V_{\text{int}} = 0,495(d_L - 0,94) / 2 \quad \text{/vermikulitra/} \quad (19/b)$$

$$V_{\text{int}} = 0,232(d_L - 0,96) \quad \text{/montmorillonitra/} \quad (19/c)$$

Hidrofób agyagásványok esetén a rétegek között elhelyezkedő organofilizáló alkiláncok jelentős részt töltenek ki az interlamelláris térfogatból, s mint önálló, harmadik komponenst vehetjük figyelembe őket [4-6]. A számításokhoz szükségünk van az alkiláncok egy formaegységre jutó térfogatának ismeretére. Ez a térfogat n-alkilammónium-vermikulit (20/a) ill. n-alkil-piridinium-montmorillonit (20/b) adszorbens esetén (nm³/[Si, Al]₄O₁₀ egységben) [9-14,17,85]:

$$V_{\text{alk}} = 0,205[0,127(n_{\text{C-C}} + n_{\text{C-N}}) + 0,28]\xi \quad (20/a)$$

$$V_{\text{alk}} = \{[0,205[0,127(n_{\text{C-C}} + n_{\text{C-N}}) + 0,28]\} + 0,118\xi \quad (20/b)$$

A belső [] zárójelben lévő tag fejezi ki a felületen kötött alkiláncok hosszát nm-ben. ($n_{\text{C-C}}$ és $n_{\text{C-N}}$ a szén-szén ill. szén-nitrogén kötések számát jelenti, mely kötések hosszúságát 0,127 nm-nek vehetjük. A láncvégi metilcsoport nagyobb térigénye miatt még 0,28 nm-t hozzá kell adnunk az összeghez.) Az egyenes láncú, alifás szénhidrogénlánc keresztmetszete 0,205 nm². A HDP-montmorillonit esetén V_{alk} a piridingyűrű térfogatát is tartalmazza (0,118 nm³). A formaegységre jutó töltések száma (felületi töltéssűrűség: $\xi = 0,76$ vermikulit ill. $\xi = 0,32$ montmorillonit esetén) az alkiláncok koncentrációjából

termogravimetriás elemzésből nyerhető.

Az ún. "szabad" rétegek közötti tér térfogatát a $V_{\text{int}} - V_{\text{alk}}$ különbség adja.

Az interlamelláris térfogatot a következőképpen is felírhatjuk:

$$V_{\text{int}} = V_1^s + V_2^s + V_2^b + V_{\text{alk}} = V_1^s + V_2^{s,b} + V_{\text{alk}} \quad (21)$$

ahol $V_2^{s,b} = V_2^s + V^b$ az adszorpciós rétegben elhelyezkedő vízmolekulák térfogatának és az interlamelláris térben lévő ún. tömbi (bulk) folyadéknak az együttes térfogata [10]. Ez utóbbi nem vesz részt az adszorpciós réteg kialakításában, összetétele megegyezik a tömbfázis összetételével. V^b az oldott anyag preferált adszorpciója miatt döntő többségében vízmolekulákat tartalmaz, ezért is vonható össze V_2^s -sel. A (22) egyenletet V_{int} -tel osztva és átrendezve a következő összefüggést kapjuk az alkilánc Φ_{alk} és komponensek Φ_i^s térfogattörtjeire, amelyek a teljes relatív egyensúlyi koncentrációtartomány vagy a tömbfázis valódi térfogattörtjének függvényében ábrázolva szemléletes képet nyújtanak a rétegek közötti összetétel-viszonyokról:

$$1 = \Phi_{\text{alk}} + \Phi_1^s + \Phi_2^{s,b}. \quad (22)$$

A szerves kationok egy ill. két rétegben ("monolayer" ill. "bilayer" szerkezet) helyezkednek el az interlamelláris térben az agyagásvány töltéssűrűségétől és a szénhidrogénlánc hosszától függően [86-88].

2.3. Szerves molekulák heterogén fotokatalitikus lebontásának lehetőségei

2.3.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások – heterogén fotokatalízis

Az ún. nagyhatékonyságú oxidációs eljárások ("Advanced Oxidation Processes") közös vonása, hogy katalitikus ill. fotokémiai reakciókon alapulva, a szennyezőkből szerves gyököket előállító oxidatív folyamatok során távolítják el a vizek, illetve gázok oldott vagy diszpergált állapotú szennyezőit.

A módszerek között elfordulnak többek között hidroxilgyök generálásán alapuló eljárások [89-91], ultraibolya fotolízis ($200 \text{ nm} < \lambda < 380 \text{ nm}$) során a primer fotokémiai

lépésben képződő gerjesztett állapotú részecskék reakcióin alapuló eljárások (közvetlen, azaz adalékok nélküli és közvetett, azaz adalékot használó módszerek) [92-94]. A vákuum-ultraibolya besugárzás ($\lambda < 200$ nm) a legtöbb kémiai kötés felhasítására képes, így közvetlen és közvetett úton is alkalmas lehet a szennyezők mineralizációjának, azaz szén-dioxiddá és vízzé történő lebontásának iniciálására [95-96].

Ezen nagyhatékonyságú eljárások között a hetvenes évek elejétől [97] kezdve napjainkig sorra jelentek meg olyan ígéretes tudományos publikációk, amelyek alapját képezhették a különféle félvezető anyagokat hasznosító heterogén fotokatalitikus víztisztítási módszereknek. (A heterogén katalitikus folyamatokban a katalizátor külön fázisban – szilárd állapotban - van jelen.) A robbanásszerűen fejlődésnek indult új tudományterületen napjainkig felhalmozódott kísérleti tapasztalatok alapján a heterogén fotokatalízis olyan új eljárások alapját képezheti, amelyek hatékonyan, gazdaságosan és nem utolsósorban környezetbarát módon képesek a hagyományos biológiai, fizikai-kémiai módszerekkel nem eltávolítható szennyező anyagok lebontására is.

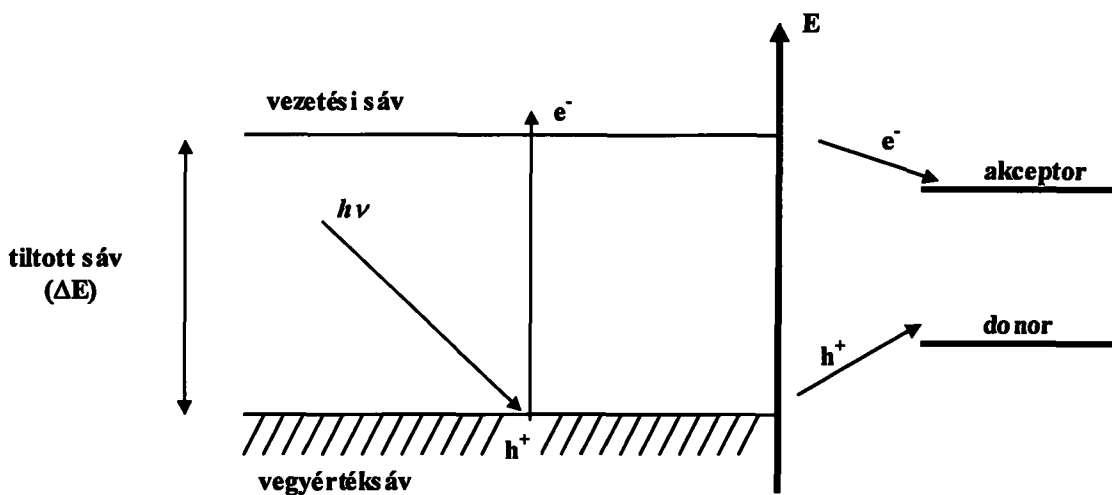
Általános értelemben *fotokatalízis*nek azt tekintik [98], ha valamely katalizátor jelenléte meggyorsítja az adott fotokémiai reakciót, vagyis katalizátor és fény egyidejű hatása eredményezi a kémiai átalakulást, illetve a reakció felgyorsítását. Ez a meghatározás magába foglalja az ún. fotoérzékenyítést is, ahol a fotoérzékenyítő anyag abszorbeálja a fénykvantumokat és ennek hatására megy végbe a célreakció. A fotoreakció mechanizmusától függően a katalizátor kölcsönhatásba léphet akár az alap-, akár a gerjesztett állapotú kiindulási molekulával, vagy a primer fototermékkel is.

2.3.2. Klórozott fenolszármazékok

A eredeti szennyezőként vagy bomlástermékként vizeinkben lévő klórozott fenolszármazékok tipikusan környezetszennyező anyagok. A szénbányák, kohók, egyéb ipari és mezőgazdasági létesítmények fenoltartalmú szennyvizeit befogadó felszíni vizek klórral történő fertőtlenítése során keletkező klór-fenolok már minimális mennyiségben is veszélyesek. A növényvédőszerként és fakonzerváló anyagként is alkalmazott vegyületek karcinogén hatása mára egyértelműen bizonyított [99-102]. Az organofil agyagásványon adszorbeált szennyezők lebonthatóságát vizsgáló kísérletekben a szerves komponenst ezért a klór-fenolok közül választottam, melyek bomlási mechanizmusára az utóbbi évek során számos közleményben [103-119] tettek javaslatot.

2.3.3. Félvezetők a heterogén fotokatalízisben – TiO_2

Azokat az anyagokat nevezzük félvezetőnek, amelyek - az adott körülményektől függően - mind szigetelőként, mind pedig vezetőként viselkedhetnek. Ezek az anyagok általában szilárd, kristályos vegyületek, amelyek különleges viselkedésének magyarázata a speciális sávszerkezet kialakulásában keresendő. Amint azt az 1. ábra mutatja, a betöltött vegyértéksávot meghatározott, az anyagi minőségre jellemző energiaszélességű ún. tiltott sáv választja el a betöltetlen vezetési sávtól.



1. ábra

Félvezető sávszerkezetének sematikus vázlata

Akkor jön létre elektromos vezetés, ha elektronokat juttatunk a vegyértéksávból a vezetési sávba, amit energiaközléssel - termikus energia, elektromágneses sugárzás stb. - érhetünk el. Fénnyel történő gerjesztés esetén a foton energiájának el kell érnie a vegyértéksáv és a vezetési sáv energiaszintjének különbségét ($h\nu \geq \Delta E$). Ebben az esetben a foton abszorpcióját követően elektron kerül a vegyértéksávból a vezetési sávba, miközben a vegyértéksávban visszamarad egy elektronhiányos hely, ún. lyuk (h^+). Ezek a mozgékony, pozitív töltéshordozók az elektronokhoz hasonlóan vezetési folyamatokban és töltéssátmenettel járó kémiai reakciókban is részt vehetnek.

A kívánatos kémiai reakció végbemeneteléhez a félvezetőnek megfelelő helyzetű vegyérték-, illetve vezetési sávval kell rendelkeznie. (Ahhoz, hogy a megvilágított félvezetőt tartalmazó rendszerben a gerjesztést követően redoxireakciók mehessenek végbe, a félvezető vegyértéksávja potenciáljának pozitívabbnak, míg a vezetési sávja potenciáljának negatívabbnak kell lennie a redoxirendszer elektrondonor, illetve akceptor

potenciáljánál, valamint a töltésátmenetnek gyorsabbnak kell lennie az elektron-lyuk rekombinációnál. Annak érdekében, hogy a kívánatos kémiai átalakulás folyamatosan fenntartható legyen, mind az oxidációnak, mind a redukciónak egyidejűleg kell végbemennie. Ellenkező esetben az egyik töltéshordozó felhalmozódik a félvezetőben, megnő a rekombináció valószínűsége, és a kémiai reakció sebessége jelentősen csökkenhet.) A gyakorlati alkalmazás szempontjából további fontos feltétel, hogy a félvezető megőrizze stabilitását a megvilágítás során, ill. biológialilag megfelelően inert legyen. Ezen követelmények mellett nagy mennyiségben, olcsón előállíthatónak kell lennie a katalizátornak, hogy gazdaságosan lehessen alkalmazni.

A titán-dioxid, különösen annak anatáz módosulata – a kísérleti eredmények tükrében - gyakorlatilag az összes felsorolt követelménynek megfelel, azaz fotostabilis, olcsó, biológialilag inert, aktivitását hosszú távon megőrzi és a szennyezők széles skálájával szemben bevethető. (A termodinamikailag legstabilisabb titán-dioxid módosulat, a rutil általában lényegesen kisebb és szelektív fotoaktivitást mutat az oxidatív reakciókban. A természetben is előforduló harmadik módosulatot, a brookit nem vizsgálták nehéz előállíthatósága miatt.)

2.3.4. A titán-dioxid felületén lejártszódo folyamatok

A megvilágított titán-dioxid felületén lejártszódo folyamatok első lépésében megfelelő hullámhosszúságú besugárzás (pl. az anatáz módosulat esetén $\lambda < 390 \text{ nm}$) hatására elektron-lyuk pár képződik:



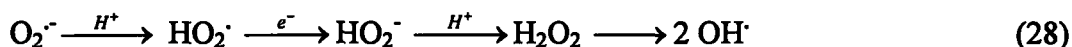
A fotogenerált elektronok a vegyértéksávban vagy ún. rekombinációs centrumokon rekombinálódhatnak a lyukakkal (24), a vezetési sávba jutva Ti(III) centrumokat eredményezve csapdázódhatnak [120] (25) vagy a felületen adszorbeálódott megfelelő redoxpotenciálú anyagokat (szubsztrátum /S/ = elektronakceptor) redukálhatják (26):



A gyakorlatban a leggyakrabban alkalmazott elektronbefogó anyag az oldott oxigén, mely elektronsapdaként működve szuperoxid-gyökionokat képez, így a (26) egyenlet a következőképpen módosul:



Általánosan elfogadott nézet [121-123], hogy a szuperoxid-gyökionból hidroxilgyök képződhet a

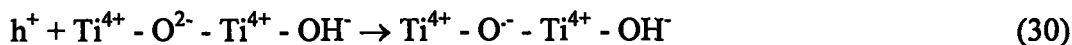


reakciókon keresztül.

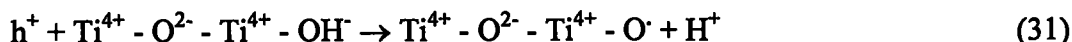
A jelenlévő oldott O_2 molekuláris formában is reagálhat a képződő gyökökkel [124-125]:



A gerjesztés során képződő lyukak csapdázódhatnak [126-127] a kristályrács felületén elhelyezkedő, illetve felülethez közel eső oxigénatomokon:



illetve a felületi hidroxilcsoportokon:



Vizes oldatokban hidroxilgyök képződését feltételezik a felületen adszorbeált vízmolekulák



illetve hidroxidionok elektronátmenettel járó



reakciói révén. A képződött hidroxilgyök ezután vagy a felületen kötött formában, vagy - diffúzió révén bekerülve - a homogén fázisban reagálhat a szerves anyagokkal.

Természetesen megfelelő reakciópartner esetén elvileg lehetőség nyílik a



lyukra történő közvetlen töltésátmenetre is.

3. Alkalmazott kísérleti anyagok és módszerek

3.1. Anyagok

3.1.1. Híg oldatok

A vizsgált híg oldatok aromás és alifás szerves vegyületek (nitro-benzol, 2-klór-fenol, 4-klór-fenol, ill. n-pentanol = 1. komponens) telített oldatai (desztillált víz = 2. komponens) és a telített oldatokból, mint törzsoldatokból készített hígítási sorozatok tagjai voltak (10-12 ponton az $x_{1,relatív} = x_1 / x_{1,telítési} = 0 - 1$ tartományban).

Az n-pentanol vizes oldatainak elkészítéséhez analitikai tisztaságú n-pentanol és desztillált vizet használtam. A telített oldatot választótölcsérben állítottam elő, amelyet $25 \pm 0,1$ °C-on termosztáltam. 50 óra telítési idővel és közben időnként mechanikus rázással segítettam elő a kétfázisú egyensúly beállítását, majd a vizes fázisból (törzsoldat) hígítási sorozatot készítettem.

Az aromás szennyezőket tartalmazó telített oldatok $20 \pm 0,5$ °C hőmérsékleten készültek, az analitikai tisztaságú szerves vegyületek desztillált vízbe történő adagolásával, folyamatos mechanikai rázás mellett, 2 hetes telítési idővel. A kisebb sűrűségű, felső, vizes fázis a törzsoldat, melyet sötét üvegben tároltam a fény hatására történő bomlás megakadályozása érdekében.

A fotokatalitikus lebontás vizsgálatára irányuló kísérleteknél oldószerként nagytisztaságú Milli-Q vizet használtam.

A szerves komponensekre jellemző fizikai adatokat az 1. táblázatban foglaltam össze [128-130].

	n-pentanol CH ₃ -(CH ₂)-OH	nitro-benzol C ₆ H ₅ -NO ₂	2-klór-fenol Cl-C ₆ H ₄ -OH	4-klór-fenol Cl-C ₆ H ₄ -OH
c_{tel} , mol/dm ³ (T, °C):	0,2496 (25)	0,0154 (20)	0,2167 (20)	0,2065 (20)
M (molekulasúly):	88,15	123,11	128,56	128,56
ρ_{rel} :	0,812	1,20	1,24	1,31
Olvadáspont, °C:	-78	6	7	43
Forráspont, °C:	138	211	175	220

I. táblázat

A híg oldatokhoz felhasznált szerves vegyületek fizikai tulajdonságai
(c_{tel} a telített vizes oldat koncentrációja az adott hőmérsékleten, ρ_{rel} a vízre vonatkoztatott sűrűség)

3.1.2. Adsorbensek

Adsorbensként a talajban nagy mennyiségben előforduló bentonit finom frakcióját, a közepes felületi töltéssűrűségű montmorillonitot ($\xi = 0,32$), valamint egy nagyobb felületi töltéssűrűségű expandáló agyagásványt, a vermikulitot ($\xi = 0,76$) választottam. Ezek a réteges szerkezetű, 2:1 típusú, tehát hármass réteggkomplexből (TOT) álló hidroszilikát adsorbensek [84] kiváló ioncserélő és vízben történő duzzadási tulajdonságokkal rendelkeznek, sajátágaik hidrofóbizálással nagymértékben befolyásolhatók.

Mivel a szerves anyagok adszorpciója a felületi hidrofóbítás növelésével nő, az oldatsorozatok elsősorban organofil adsorbenseken,

- n-hexadecil-piridínium-montmorilloniton (jele: HDP-montmorillonit) és

- n-oktadecil-ammónium-vermikuliton (jele: C₁₈-vermikulit)

vizsgáltam.

Az eredeti montmorillonit (származási hely: Mád, Tokaji-hg.; kationcsere-kapacitás: 0,851 mmol/g) és vermikulit (származási hely: Dél-Afrika; kationcsere-kapacitás: 1,97 mmol/g) mintákból az organofilizált komponenseket $65 \pm 0,5$ °C hőmérsékleten, a kationcsere-kapacitás másfélszeresének megfelelő mennyiségű kationos tenzid adagolásával állítottuk elő (montmorillonitnál: 48 óra ioncserélési idő, tenzid: hexadecil-piridínium-klorid; vermikulitnál: 1 hónap ioncserélési idő, tenzid: oktadecil-ammónium-klorid). Ezután az organokompleket alkohol-víz eleggyel mostuk, majd Soxhlet-készülékben 48 órán át extraháltuk izopropanol és desztillált víz 1:1 arányú eleggyével, végül szárítottuk és őrltük. Az egyensúly beállása után a HDP-montmorillonitos mintákat centrifugálni kellett az oldatadszorpció mérésekhez. A vermikulit lapocskákat éles pengével vágtam megfelelő (≤ 2 mm) méretűre.

A fentiekkel azonos módszerekkel, 1 M NaCl- ill. 0,5 M CaCl₂-oldatok alkalmazásával, ioncsere reakciókkal előállított ún. monokationos adsorbenseken,

- Na-montmorilloniton és Ca-montmorilloniton

összehasonlító vizsgálatokat végeztem.

A 2-klór-fenol heterogén fotokatalitikus lebontását megcélzó kísérletekben a HDP-montmorillonitra – már az adszorpció izoterma ismeretében – 2-klór-fenol ismert koncentrációjú vizes oldatát adszorbeáltattam, majd az egyensúly beállta után a szuszpendált agyagásványt leszűrtem, szárítottam és őrltem, előállítva ezzel a grammonként ismert mennyiségű szennyezőt tartalmazó komplexet.

Az immerziós adszorpciós módszer alkalmazásakor problémát jelentett az, hogy mind a hidrofil, mind a hidrofób felületű montmorillonit részecskék összetapadása nehezítette a nedvesedést ill. a diszpergálást. Ezért ezeknél a rendszereknél az adszorbenst kis részletekben adagoltam az oldatrészletekhez a kémcsövekbe. Ezután még vibrációs és ultrahangos rázással is igyekeztem a tökéletes szilárd-folyadék nedvesedést megvalósítani. Ezen teendők jelentősen nehezítették és lassították a mérést pl. a vermikuliton végzett mérésekkel szemben, ahol a nedvesítés a folyadék adszorbensre "öntéséből" állt, amit mechanikus rázás követett. Az egyensúly beállása után - a vermikulitos minták kivételével - a mintákat centrifugálni kellett az oldatadszorpciós mérésekhez.

3.1.3. Fotokatalizátor

A lebontásos kísérleteknél Degussa gyártmányú P25 titán-dioxidot használtam, aminek kiválasztását olcsó beszerezhetősége mellett a heterogén fotokatalitikus reakciókban tapasztalt igen nagy aktivitása indokolja [131-134]. (A katalizátor 25 ± 5 % rutilt és 75 ± 5 % anatázt tartalmaz, fajlagos felülete $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, az egyedi részecskék mérete pedig 25 nm körül van.)

3.2. Módszerek

3.2.1. Oldatadszorpciós mérések

Az adszorpciós többletizotermákat statikus egyensúlyi oldatadszorpciós mérésekkel, immerziós (bemerítéses) módszerrel, ZEISS gyártmányú folyadékinterferométer segítségével határoztam meg aromás szennyezők esetén $20 \pm 0,1$ °C-on, n-pentanol esetén $25 \pm 0,1$ °C hőmérsékleten. A megfelelően előkészített adszorbensminta adott rendszertől függő mennyiségéhez (0,03-0,3 g) csavarmenetes és tömítőbetétes kupakkal lezárható kémcsövekben hozzáadtam a megfelelő összetételű oldatok ismert térfogatát ($5\text{-}9 \text{ cm}^3$). Időnként összerázva állni hagytam a szuszpenziót az adott hőmérsékleten. Az egyensúly beállása után (24-48 óra) a mintát centrifugáltam, majd a tömbfázis koncentrációja és az eredeti oldat koncentrációja közötti különbséget interferometriás vizsgálattal határoztam meg.

Interferométerekkel két nagyságrenddel nagyobb érzékenységgel mérhető az anyagok törésmutatója, mint refraktométerrel [135]. A mérendő és az ismert koncentrációjú

referenciaeleggyel töltött küvetták különbségéből fakadó korrekció (skr^0) figyelembe vételével leolvasott skálarészérték ($skr' = skr - skr^0$) arányos a törésmutatókülönbséggel, amiből a mérendő és a referenciaelegy közötti koncentrációkülönbség, ill. relatív móltörtkülönbség, azaz

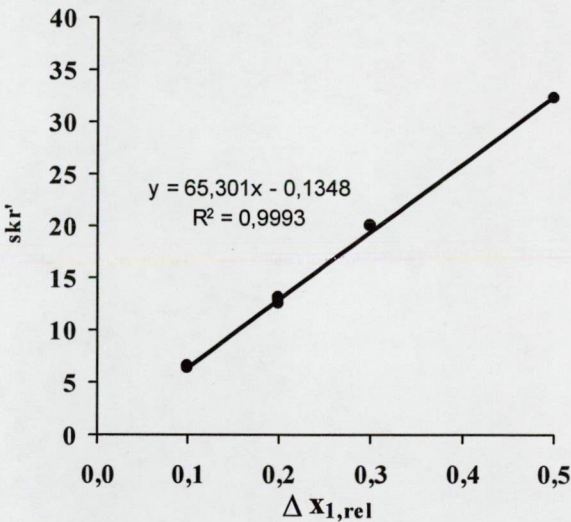
$$\Delta x_{1,rel} = \Delta c_1 / c_{1,rel} = konstans * skr' \tag{35}$$

megfelelő kalibráció után számítható. A különböző szerves komponensekkel készített híg oldatokra kapott kalibrációs egyenesek az

$$skr' = m(\Delta x_{1,rel}) + t \tag{36}$$

egyenlettel írhatók le, melyek meredekségét, tengelymetszetét, determinációs együtthatóját valamint az egyéb mérési paramétereket a II. táblázatban tüntetem fel.

Az egyik ilyen egyenes a 2. ábrán látható. A teljes összetétel tartományban vizsgált $\Delta x_{1,rel}$ különbségeknél közel azonos korrigált skálarész-értékeket mértem, tehát valójában több, egymáshoz nagyon közel lévő pont található az ábra ugyanazon abszcissa-értékeinél.



2. ábra
4-klór-fenol(1)-víz(2) rendszer kalibrációs egyenese

	T (C°)	Küvetthossz (cm)	m	t	R²	Reprodukálhatóság
n-pentanol	25	4	58,34	-0,67	0,9991	± 0,8...2,1%
nitro-benzol	20	2	4,16	-0,04	0,9983	± 3,2...5,5%
2-klór-fenol	20	4	107,64	-0,16	0,9997	± 1,1...1,8%
4-klór-fenol	20	2	65,30	-0,13	0,9993	± 2,0...2,8%

II. táblázat
Kalibráció mérési paraméterei a különböző rendszerekben

Az összetételkülönbségekből a referenciaelegyek koncentrációjának ismeretében kiszámítottam az egyensúlyi $x_{1,rel}$ összetételeket ill. c_1 abszolút koncentrációkat, melyekből a bemérések (m : adszorbens tömege, V^0 : híg oldat térfogata [cm^3]) ismeretében az elméleti részben megadott összefüggések, azaz

$$n^{\sigma(n)} \cong n^{\sigma(v)} = \frac{V^0 [10^{-3} \text{ dm}^3]}{m [\text{g}]} \Delta c_1 [\text{mol} / \text{dm}^3] / 1000 \quad (1/c)$$

alapján az $n^{\sigma(n)} = f(x_{1,rel})$ izotermákat mmol/g egységekben kaptam meg.

3.2.2. Röntgendiffrakciós vizsgálatok

Az oldatadszorpciós mérésekkel párhuzamosan nagyszögű röntgendiffrakciós mérésekkel is vizsgáltam az adszorpciót. A száraz állapotú, valamint a vízben ill. hígítási sorozatokban szuszpendált egyensúlyi adszorbenseken PHILIPS röntgendiffraktométerrel (PW 1830 generátor, PW 1820 goniometer, CuK- α sugárzás: $\lambda = 154.18 \text{ pm}$), $2\Theta = 1-10^\circ$ szórásszögtartományban, $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$ hőmérsékleten hajtottam végre a méréseket, melyek pontossága a fenti szögtartományban $\pm 0,01 \text{ nm}$.

A diffraktométerhez kapcsolt számítógép a beeső és az adszorbensen diffrakciót szenvedő távozó röntgensugár iránya közötti 2Θ szög függvényében méri az intenzitást. Az elsőrendű reflexióhoz (intenzitáscsúcs) tartozó 2Θ szögből - a PC-APD 3.5 szoftver alkalmazásával – a Bragg-egyenlet alapján határoztam meg az adott mintához tartozó bázislaptávolságot (d_L értékét).

A párolgás miatti oldatösszetételváltozás megelőzése érdekében a mintatartót egy speciális, $25 \mu\text{m}$ vastagságú Mylar műanyagfóliával fedtem le. A száraz mintáknál erre nem volt szükség. A fólia az alkalmazott szögtartományban nem ad reflexiót, így nem zavarja a mérést.

Az oldatadszorpciós mérések alapján számított $x_{1,rel}$ egyensúlyi relatív móltörtökhöz tartozó bázislaptávolságokat ábrázoltam, és az interlamelláris térben bekövetkező változásokat a többletizotermákkal összevetve értékeltem.

3.2.3. Áramlásos mikrok calorimetria

A cserélődési entalpiát LKB-2107 típusú izoterm szorpciós mikrok caloriméterrel mértem, $25 \pm 0,02$ °C hőmérsékleten. Az alkalmazott mérőrendszer úgy működik, hogy a folyadéktartályból egy mikropumpa az izoterm mikrok caloriméterbe továbbítja az adott összetételű oldatot, ami átáramlik az adszorbensoszlopon. A kiszorítási folyamat következtében létrejövő entalpiaváltozást (ld. elméleti rész) regisztrálja a mikrok caloriméter.

Az adszorbens ismert tömegét a mikrok caloriméter szorpciós cellájába mértem, a megfelelő technikai előírásokat betartva. Evakuálás után az adszorbens desztillált vízzel (tisztá 2. komponens) történő átnedvesítése következett, $24 \text{ cm}^3/\text{h}$ áramlási sebességgel, amíg a mikrok caloriméter hőcsere-egyensúlya beállt (stabil alapvonal az írószerkezeten).

A kalibráció során a mérőhely mellé beépített ismert R ellenálláson t másodpercig I erősségű áram folyik keresztül, így a negatív előjelű (exoterm) kalibrációs hő nagysága:

$$Q_{kal} = I^2 R t \quad (37)$$

ami egy éles csúcs formájában jelenik meg a papíron, aminek a területéből a kalibrációs konstans, ill. annak segítségével a későbbi mérések hőeffektusainak nagysága és előjele meghatározható. (Ha a kalibráló csúcs irányával azonos irányban tér ki az írószerkezet az alapvonalról, akkor negatív a cserélődési entalpia, azaz exoterm az effektus, ellenkező esetben endoterm a folyamat.) A kalibrációs mérések pontossága $\pm 1,5\%$ -nak adódott.

A kalibráció után ismét megvártam a stabil alapvonalat, majd a leghígabb oldatot áramoltattam az adszorbensre. (Az egyensúly beállása után ismét létrejövő stabil alapvonal nem feltétlenül volt azonos az előzővel, hiszen az új összetételű áramló folyadék hővezető képessége eltérhet az előzőétől.) Ezután rendre az oldatsorozatban következő töménységű oldatot áramoltatva át a cellán, eljutottam a legtöményebb ($x_{1,rel} = 1$) oldatig (adszorpciós ág), majd lépésenként vissza a tiszta oldószerig (deszorpciós ág). Az általam vizsgált rendszernél a két ág nem egyezett meg. A mérések reprodukálhatósága az izoterma hőmérsékletén az oldat összetételétől függően $\pm 3,3 \dots 8,5\%$ között változott.

Az integrális cserélődési entalpiaizotermát kummulatív módszerrel határoztam meg. A nem-dugószerű áramlás miatti visszakeveredésből származó elegyedési hő figyelembe vételétől eltekintettem, mivel az a bruttó hőeffektushoz képest elhanyagolható nagyságú.

3.2.4. A heterogén fotokatalitikus lebontás reaktorai

A szerves szennyező lebontására irányuló kísérletek első fázisában egy duplafalú, termosztálható ($25 \pm 0,5$ °C) nyitott üvegcső szolgált reaktorként, amibe 100 ml megfelelő összetételű szuszpenziót öntöttem. (A titán-dioxid koncentrációja $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, az Anyagok részben leírtaknak megfelelően elkészített szennyezőt tartalmazó organokomplexé $5,0 \text{ g dm}^{-3}$ volt.) A reaktort 6 db, egyenlő távolságban elhelyezkedő, 6 wattos UV lámpa vette körül, melyek 365 nm-nél sugároztak maximális intenzitással ($I = (9,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ einstein dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$).

A kísérletek második fázisában végrehajtott méréseknél merülőlámpás termosztálható ($25 \pm 0,1$ °C) reaktorban egy 150 W-os nagynyomású higanygőzlámpa bocsátotta ki az UV-fényt, döntően 240-366 nm közötti hullámhossz-tartományban. A legnagyobb intenzitású sugárzás 254, 265, 302, 313, és 366 nm-nél van, melyekhez tartozó intenzitások rendre: 8,33, 3,06, 4,72, 11,39, $19,72 \cdot 10^{-6} \text{ einstein s}^{-1}$ (gyári minősítő adatok). Ennél a reaktornál lehetőség van a lámpát hűtő termosztáló köpeny (a forrás és a szuszpenzió közötti fal) anyagának változtatására. A lámpa által emittált UV-fényből a nagyobb energiájú 254-302 nm-es fotonokat gyakorlatilag kiszűrhetjük, ha nem kvarc, hanem Pyrex-köpenyt használunk, aminek jelentősége abban áll, hogy mivel a távoli UV-fotonok a 2-klór-fenol molekulák igen jelentős nem katalitikus, direkt fotolízisét eredményezik, így ettől a jelenségtől függetlenül is tudunk megállapításokat tenni a lebontásra vonatkozóan. Ugyanakkor ez esetben olyan körülményeket használunk, amelyek a földfelszín közelében jellemző természetes UV-sugárzáshoz jobban hasonlítanak. A reaktorba töltött 375 ml kevert szuszpenzióban levegőátbuborékolatás biztosította az állandó oldott oxigén koncentrációt ($0,25 \text{ mmol dm}^{-3}$). A kísérletek során a megvilágított szuszpenzióból meghatározott időnként mintákat vettem, melyeken a 3.2.5-9. pontban leírt vizsgálatokat ill. röntgendiffrakciós méréseket végeztem el.

3.2.5. Folyadékkromatográfia

A 2-klór-fenol és bomlástermékei koncentrációváltozásainak mérése folyadékkromatográfián történt. Az analíziseket egy Merck-Hitachi L-7100 típusú pumpából és egy L-4250 UV-Vis detektorból álló kromatográfyon végeztem el. Az aromás köztitermékek elválasztásához Lichrospher 100, RP-18 oszlopot, eluensként metanol-víz (28-72) elegyet használtam $\lambda = 210 \text{ nm}$ -nél mérve az abszorbanciát, míg az alifás köztitermékeket (elsősorban karbonsavakat)

Grom Resin ZH ioncserélő tulajdonságú oszloppal kénsav eluens alkalmazásával mértem 206 nm-nél. A reakciótermékek minőségi azonosítása és mennyiségi meghatározása ismert koncentrációjú standard minták kromatografálásával, a retenciósidők és a detektor válaszjelének megállapításával történt.

3.2.6. Összes szerves széntartalom (TOC) mérése

A lebontási folyamat időbeli előrehaladásának jellemzése a szuszpenzió összes szerves széntartalmának (Total Organic Carbon = TOC) mérésén keresztül volt lehetséges, amit egy Euroglas TOC 1200 típusú készülékkel végeztem. A vételezett szuszpenziórészek teljes széntartalmát közvetlenül mértem, 100 µl-es részleteket injektálva. A szilárd mintákat 3-10 mg-os bemérésekből vizsgáltam. (A gyorsan ülepedő szuszpenziókat a mérések előtt mechanikusan és ultrahanggal intenzíven kevertettem.) A meghatározás az 1000 °C-on, oxigén-argon keverékgázban kiégetett szuszpenziómintákból származó szén-dioxid mennyisége alapján történt. A kalibrációhoz kálium-hidrogén-ftalát standard oldatokat használtam.

3.2.7. Klórtartalom meghatározása

Az előző pontban említett Euroglas TOC 1200 készülék AOX mérésre (halogenidionok meghatározására) alkalmas feltétellel is el van látva, így a kloridion-, ill. a klórtartalmat is lehetett mérni mind a vizsgált szuszpenzióban, mind az oldatfázisban és az elválasztott szilárd anyagokban. Az oldatfázisok kloridion-koncentrációját a tiszta oldatok (felülúszó) 100 µl-es részleteinek közvetlen mikrocoulombmetriás cellába történő injektálásával mértem. A szilárd mintákban az összklor-tartalmat a minták 10 mg-os részletének 1000 °C-os hamvasztásával vizsgáltam. Ebben az esetben az oxigén-argon gázáram viszi át a kloridot a mikrocoulombmetriás cellába.

3.2.8. pH-mérés

A vételezett mintákban egy OP-208/1 típusú, Radelkis Precision Digital pH Meter berendezéssel mértem a pH-t, Radelkis RK-21 (pH = 2,07) és RK-91 (pH = 9,25) standardekkel felhasználva.

3.2.9. Termogravimetria

A 2-klór-fenollal szennyezett adszorbenst, valamint a megvilágítások után a szuszpenzióból visszanyert szárazanyagot Derivatograph Q-1500 D típusú termoanalitikai készülékkel is vizsgáltam. A termogravimetriás méréseket levegő atmoszférában 25-1000 °C között végeztem 100 mg-os légszáraz mintákkal, alumínium-oxid referenssel szemben.

4. Eredmények és értékelésük

A szerves molekulák adszorbeált mennyisége az agyagásvány adszorbens szilikát-lamellái közötti térben az adszorpciós többletizoterma alapján számítható. Az interlamelláris térfogatának változása a lamellák közötti távolság mérésével követhető. Az alkilláncok mennyiségének és térfogatának ismeretében a többletizotermák felhasználásával az interlamelláris tér összetétele is számítható, tehát a két független vizsgálat kombinálásával további információk nyerhetők az adszorpciós egyensúlyról és az adszorpciós réteg szerkezetéről. Mikrokalorimetriás mérésekkel közvetlen termodinamikai információhoz juthatunk az adszorpció lefolyását illetően. Amennyiben ez utóbbihoz megfelelő kiértékelési módszer nem áll rendelkezésünkre, az izotermák ismeretében a *Gibbs*-egyenlet felhasználásával [42,50,55-56] nyerhetünk további információkat. Ezzel a módszerrel meghatározhatóak az adszorpciós szabadentalpiaváltozás-függvények, melyeket a többlettekkel kombinálva számíthatók az adszorpciós kapacitások is [17], amelyeket híg oldatok adszorpciója esetén sok esetben nem lehet a *Langmuir* izoterma alapján meghatározni.

Munkám során először egy alifás szerves vegyület (n-pentanol) híg vizes oldatból történő adszorpciójának vizsgálatát tűztem ki célul. A különböző tulajdonságú agyagásvány-felületek összehasonlíthatósága érdekében mind hidrofíll, mind hidrofób jellegű felületen vizsgáltam az adszorpciós folyamatok lefolyását. Méréseim során adszorpciós többletizotermákat, bázislaptávolság-változásokat és az organofil vermikuliton cserélődési entalpiaizotermát határoztam meg. A három független mérési módszerrel és kombinálásukkal kvalitatív és kvantitatív információkat nyerhettem a különböző polaritású szilikátfelületek tulajdonságairól, az adszorpció lefolyásáról, az adszorpciós térben uralkodó összetétel-viszonyokról.

A kísérletek tapasztalatai alapján ezeket a méréseket a komolyabb környezeti károk lehetőségét magában rejtő aromás szennyezők (nitro-benzol, klór-fenolok) híg vizes oldatokból történő adszorpciójának tanulmányozása következett, elsősorban hidrofób felületeken. Nitro-benzol/organofil vermikulit rendszernél is megkíséréltem cserélődési entalpiát meghatározni, ám az általam használt mikrokalorimetriás módszerrel – a kis telítési koncentráció miatt - olyan kis hőeffektust mértem (még a telített oldat és a tiszta oldószer közötti csere esetén is), hogy azt e rendszernél mérésre nem találtam alkalmasnak (kalorimetriásan nem detektálható). Klór-fenol tartalmú híg oldatokban nem próbálkoztam cserélődési entalpia mérésével, mert az adott kísérleti körülmények között nem volt

biztosítható a megfelelő védelem az igen mérgező vegyületek tökéletes elszívásához. Ezeknél a rendszereknél termodinamikai információkat és adszorpciós kapacitásokat a *Dékány* és munkatársai által javasolt, a szabadentalpiaadatok és az adszorpciós többletek kombinációjából számítható $\Delta_{21}G/n_1^{\sigma(n)} = f(x_1/n_1^{\sigma(n)})$ függvény [15,17,85] és az *Everett-Schay* módszer [48,55,57,58] alapján határoztam meg.

A kísérletek befejező szakaszában azt vizsgáltam, hogy az adszorbeált aromás szennyező milyen hatékonyan távolítható el az organokomplexből heterogén fotokatalitikus lebontással, illetve a lebontási reakció után visszanyerhető-e az adszorbens. (A kísérletek ezen szakaszában munkámhoz igen sok segítséget kaptam a fotokatalitikus lebontási folyamatok tanulmányozásában számos kutatási eredménnyel rendelkező Szervetlen és Analitikai Tanszék részéről Dr. Ilisz István tanársegédtől és a Kolloidkémia Tanszék részéről Mogyorósi Károly PhD-ösztöndíjastól, amit e helyen is szeretnék megköszönni.)

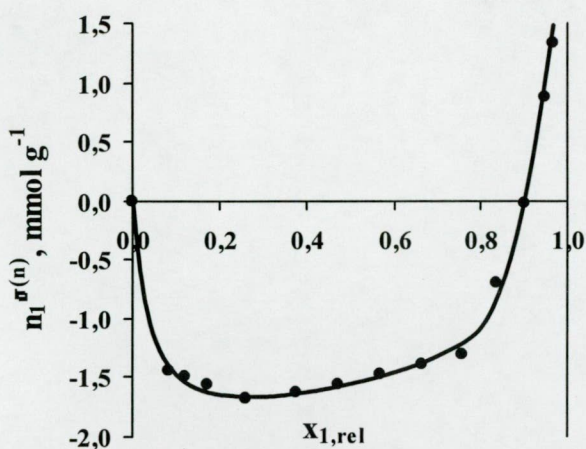
Itt szeretném megjegyezni, hogy az adszorpciós feldúsítási eljárás és a fotokatalitikus lebontás találmányi gondolatot tartalmaz, amellyel kapcsolatban szabadalom benyújtása van folyamatban. Ennek megfelelően - a témavezető és a szabadalom benyújtóinak javaslatára - az érintett eredmények bizalmas kezelését szeretném kérni a bírálókat során.

4.1. Adszorpció n-pentanol-víz / módosított felületű agyagásvány rendszerekben

4.1.1. Vizsgálatok hidrofíli felületű montmorillonit adszorbenseken

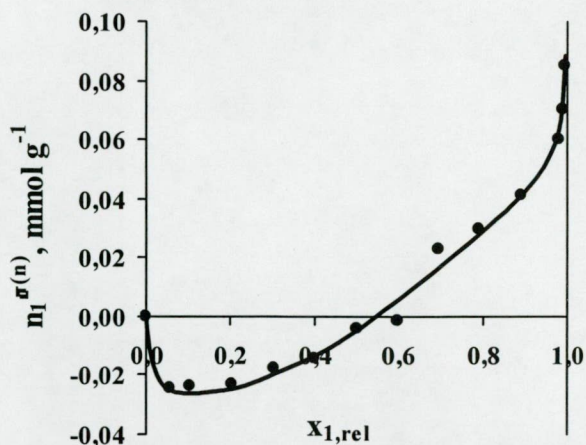
Az n-pentanol-víz korlátozottan elegyedő rendszer Na-montmorillonit és Ca-montmorillonit adszorbenseken mért adszorpciós többletizotermáit és az agyagásványok bázislaptávolságainak az egyensúlyi összetétel függvényében mért változását célszerű párhuzamosan vizsgálnunk, egyrészt azért, hogy a különböző hidrofilitású felületeket összehasonlíthassuk, másrészt, hogy a mérhető interlamelláris expanziót az adszorbeált többletek ismeretében értelmezni is tudjuk. Ennek megfelelően az adszorpciós többletizotermák a 3-4. ábrákon, az agyagásványok bázislaptávolságainak változása a 5-6. ábrákon láthatóak.

A Na- és a Ca-montmorilloniton egyaránt negatív adszorpció tapasztalható a szerves komponensre nézve a relatív összetétel tartomány kezdeti, hosszabb szakaszán (Na-montmorillonitnál $x_{1,rel} = 0,9$, Ca-montmorillonitnál $x_{1,rel} = 0,55$ relatív móltörtig), ami szükségszerűen a víz preferált adszorpcióját jelenti.



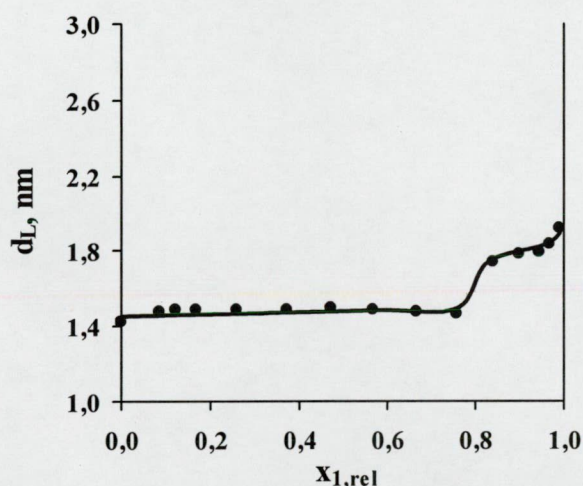
3. ábra

n-pentanol(1)-víz(2) rendszer adszorpció
többlétizotermája Na-montmorillonit adszorbensen



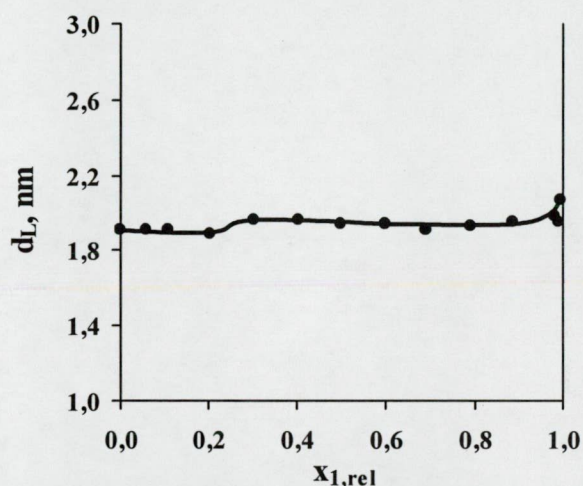
4. ábra

n-pentanol(1)-víz(2) rendszer adszorpció
többlétizotermája Ca-montmorillonit adszorbensen



5. ábra

Na-montmorillonit bázislaptávolságának változása
a tömbfázis összetételének függvényében
n-pentanol(1)-víz(2) rendszerben



6. ábra

Ca-montmorillonit bázislaptávolságának változása
a tömbfázis összetételének függvényében
n-pentanol(1)-víz(2) rendszerben

A nagy felületi hidrofilitás következtében a vízmolekulák - különösen a Na-montmorillonitnál (3. ábra) - erősen kötődnek a felületi kationokhoz, ami nem teszi lehetővé az összetétel tartomány ezen részén a szerves molekulák számára az egyensúlyi összetételnek megfelelő arányú cserélődést sem: az interlamelláris térbe csak a kis méretű vízmolekulák jutnak be. A szerves komponensre vonatkozó negatív többlet maximális értéke csaknem két nagyságrenddel kisebb a Ca-forma esetén (4. ábra). Ennek az az oka,

hogy a Ca^{2+} -ionok az egy pozitív töltéssel rendelkező Na^+ -ionoknál jóval nagyobb elektrosztatikus kölcsönhatást biztosítanak a szilikátrétegek között, ill. a Ca^{2+} -ion két pozitív töltését a két szemközti rétegben jelen lévő egy-egy negatív töltés semlegesíti, ami által a kationok összekapcsolják a lamellákat, szinte „rögzítik” a szerkezetet, így duzzadásról nem lehet szó.

Az azeotrópos összetétel elérése után a szerves komponens adszorpciója válik pozitívvá. (Ebben az esetben az n-pentanol molekulák feltehetően hidroxil-csoportjukkal kapcsolódnak a felületi kationokhoz.)

A Na-montmorillonitnál a bázislapok távolsága az összetétel tartomány nagy részén megközelítőleg konstans, majd kis mértékben megnövekszik (5. ábra). Ezt a néhány tízed nm-es növekedést a pentanolmolekulák interkalációja okozza. Jól látható, hogy a bázislaptávolság növekedése annál az összetételnél kezdődik, ahol az adszorpció többletíztermán az n-pentanol határrétegbeli koncentrációjának növekedése megindul (meredeken felfelé induló szakasz, $x_{1,rel} = 0,8$ relatív móltörtnél).

A Ca-montmorillonitnál ez a jelenség a jóval kisebb többletek miatt kevésbé jól látható. Az n-pentanol mennyiségének növekedése (negatív többlet csökkenése) $x_{1,rel} = 0,2$ relatív móltörtnél indul meg, s ezen összetétel után tapasztalható egy nagyon kis mértékű növekedés a bázislaptávolságban (6. ábra), ami csak a telítési koncentráció közelében - az izoterma meredeken felfelé induló szakaszánál - haladja meg az egy tízed nm-t.

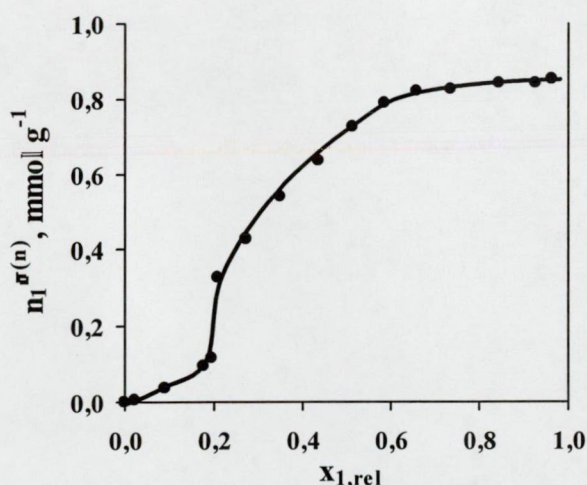
A későbbiekben bemutatásra kerülő, hidrofób felületű agyagásványokon mért röntgendiffrakciós mérések eredményeivel összevetve az ábrákat, jól látható, hogy az expanzió ezen rendszerekben mennyire kis mértékű. (A bázislaptávolságok változásának ábrázolásakor az egész dolgozatban 2,0 nm különbséget választottam az ordináta-értékek maximuma és minimuma között, hogy jól összehasonlíthatóak legyenek.)

A hidrofil agyagásványokon végzett mérésekkel (ld. még 4.2., nitro-benzol hidrofil felületeken történő adszorpciója) egy összehasonlítási alapot szerettem volna nyújtani a hidrofób felületű adszorbenseken történt megfigyelésekhez. Az organofilizált agyagásványokon történő vizsgálatok eredményeinek tükrében jól látható lesz, hogy célunk, a szerves szennyezők megfelelő mértékű megkötése érdekében – a várakozásnak megfelelően – a hidrofób felületekre kell összpontosítani figyelmünket.

4.1.2. Vizsgálatok hidrofóbizált vermikuliton

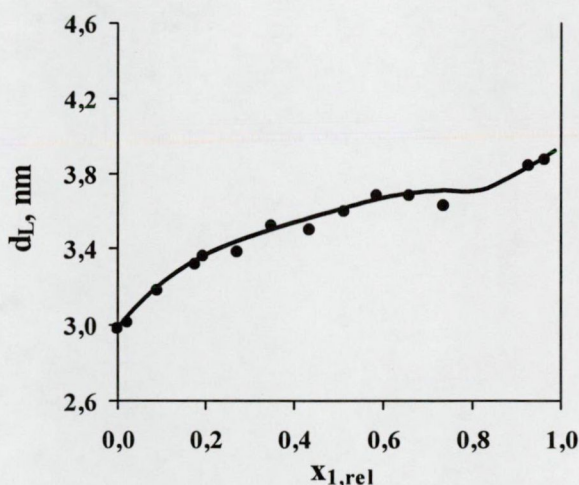
Az oktadecilammónium-kationokkal hidrofóbizált vermikuliton (C_{18} -vermikulit) - a hidrofíl agyagásványokon bemutatott mérésekkel ellentétben - a teljes ($x_{1,rel} = 0-1$) összetétel-tartományban pozitív az adszorpció az oldott n-pentanolra nézve, azaz a teljes tartományban annak adszorpciója preferált. A telítési jellegű adszorpciós többletizoterma (7. ábra) kezdeti szakaszán még kisebb mértékű a szerves komponens adszorpciója, de $x_{1,rel} = 0,2$ relatív móltört felett határozott növekedés tapasztalható, majd a többlet $0,85 \text{ mmol/g}$ értéknél éri el maximumát a telítési koncentráció közelében. Az adszorpciós mérések eredményei a független mérésekből (röntgendiffrakció, mikrokalorimetria) nyert eredményekkel jó korrelációt mutatnak.

Az expansió okozta bázislaptávolság-növekedést bemutató 8. ábrán látható, hogy csaknem 1 nm -t növekedett d_L értéke az n-pentanol interlamelláris térben növekvő mennyiségének hatására. A hidrofíl felületű agyagásványokon mért eredményekhez képest ez jelentős növekedés.



7. ábra

*n-pentanol(1)-víz(2) rendszer adszorpció
többletizotermája C_{18} -vermikulit adszorbensen*

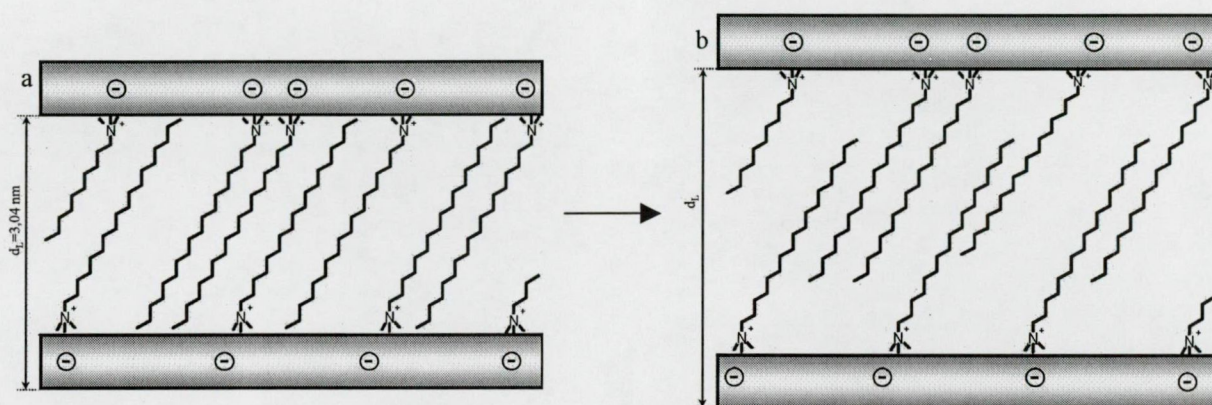


8. ábra

*C_{18} -vermikulit bázislaptávolságának változása
a tömbfázis összetételének függvényében
n-pentanol(1)-víz(2) rendszerben*

A víz a hidrofób alkiláncok között klasztereket képez [16]. Ezek a klaszterek az adszorbelódó n-pentanol molekulákkal együtt alakítják ki a rétegek közötti struktúrát egy adott egyensúlyi összetételnél. A 9. ábra azt mutatja be, hogy az alkiláncok hogyan helyezkednek el az interlamelláris térben, miközben az növekszik az adszorbeálódó n-

pentanol molekulák mennyiségének növekedésével. Az alkállancok 55° -os dőlésszögével [16, 87-88] számolva $d_L = [0,127(n_{C-C} + n_{C-N}) + 0,28]\sin 55^\circ + 0,94 = 3,04$ nm a bázislaptávolság számított értéke 9.a ábrán. A mért bázislaptávolság értékek nem érik el az 5,14 nm értéket, ami az ún. kettősréteg orientáció (a két szemben lévő szilikátréteghez kapcsolódó alkállancok két réteget alkotnak) megvalósulása esetén adódna, vagyis az alkállancok a 9.b ábrán látható módon átfedik egymást az interlamelláris térben.



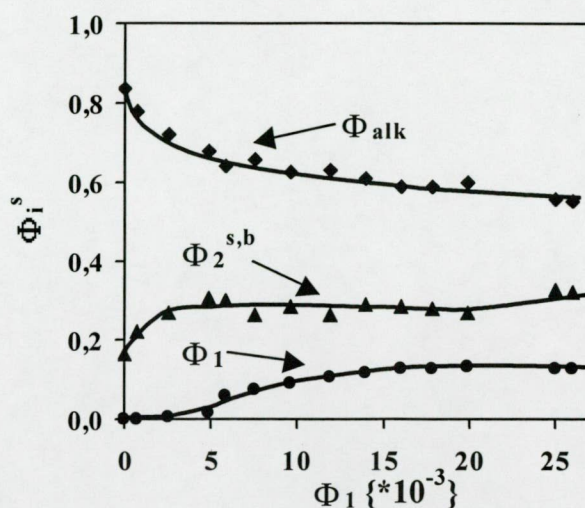
9. ábra

C₁₈-vermikulit agyagásvány n-pentanol híg vizes oldatának koncentrációnövekedésének hatására bekövetkező expansziójának sematikus ábrázolása

A bázislaptávolságok ismeretében a lamellák közötti tér szerkezetére különböző számítások végezhetőek el, melynek alapjait e rendszer példáján mutatom be. A (19-20) összefüggések alapján $\text{nm}^3/[\text{Si},\text{Al}]_4\text{O}_{10}$ egységekben kiszámítottam az adott összetételű oldatban az interlamelláris tér nagyságát és az alkállánc térfogatot. Az n-pentanol interlamelláris térben lévő térfogatát az elméleti részben leírtak alapján a $V_1^s = n_1^s V_{m,1} \approx n_1^{\sigma(n)} V_{m,1}$ összefüggésből ($V_{m,n\text{-pentanol}} \approx M_{n\text{-pentanol}} / \rho_{\text{rel}} = 108,56 \text{ cm}^3/\text{mol}$) cm^3/g egységben kaptam meg, amit a C₁₈-vermikulit formaegység moláris tömegével (595,2 g/mol $[\text{Si},\text{Al}]_4\text{O}_{10}$) szorozva és $\text{nm}^3/[\text{Si},\text{Al}]_4\text{O}_{10}$ egységekben kifejezve a fentiek és a (22) egyenlet alapján az adott egyensúlyi oldatösszetételhez tartozó rétegek közti összetételt térfogatszázalékos formában is kiszámítottam (10. ábra).

Az ábrán a tömbfázis összetételét szintén térfogatszázalékosan (a $\Phi_1 = x_1 / (x_1 + r x_2)$ összefüggés alapján, ahol $r = V_{m,2} / V_{m,1} = 0,1664$: a komponensek móltérfogatainak hányadosa) adtam meg, hogy látni lehessen a szerves komponens oldatbeli ill. adszorpciós

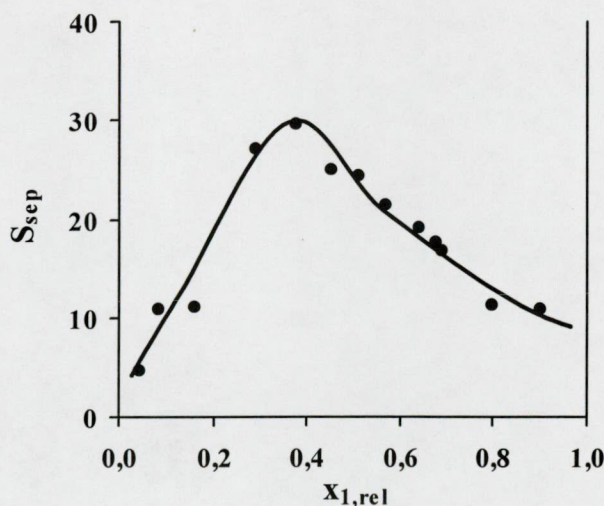
rétegbeli térfogattörtje között lévő nagyságrendkülönbséget ($\Phi_{1,rel} = 26,953 \cdot 10^{-3}$).



10. ábra

Az interlamelláris tér térfogatszázalékos összetétele a tömbfázis szerves komponensre vonatkozó abszolút térfogattörtjének függvényében C_{18} -vermikuliton n -pentanol(1)-víz(2) híg oldatsorozatban

Megállapíthatjuk, hogy a víztartalom az összetétel tartomány jelentős részén gyakorlatilag állandó (az interlamelláris tér mintegy 30%-át teszi ki), miközben a szerves komponens mennyisége növekszik a tömbfázis koncentrációjának növekedésével. (Az alkilánok móltörtje a rétegek közötti tér növekedésével értelemszerűen csökken.) Ez az állandóság azt jelenti, hogy az expansió során felszabaduló térrészbe jutó folyadéktérfogatnak szintén kb. egyharmada a vízmolekula, döntő többségében szerves molekulákból áll, azaz – a másik megközelítésből – valóban a szerves molekulák „nyitják” a rétegeket.

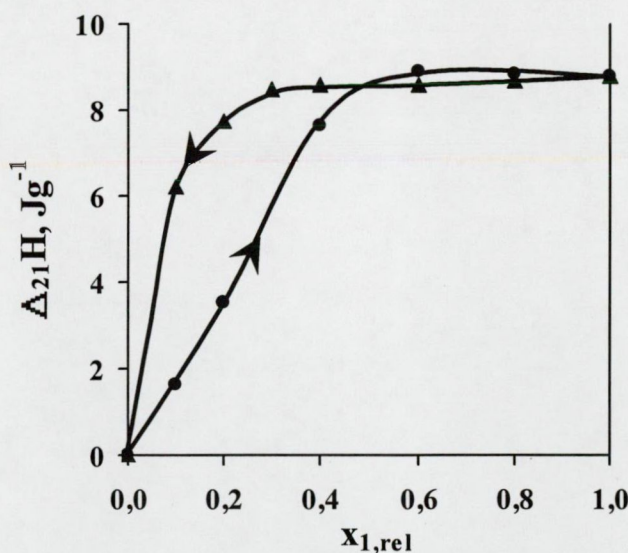


11. ábra

Az S_{sep} arányszám változása C_{18} -vermikuliton n -pentanol(1)-víz(2) híg oldatsorozatban

A szerves komponens feldúsulásának mértékét az $S_{sep} = [\Phi_1^s / (1 - \Phi_{alk})] / \Phi_1$ hányadossal is jellemezhetjük (11. ábra). S_{sep} szemléletesen adja meg a tömbfázis és a rétegek közötti térben lévő adszorbeált folyadékfázis 1. komponens által elfoglalt térfogata közötti arányt. Ez az érték ennél a rendszernél maximumgörbe szerint változik a tömbfázis összetételének függvényében.

Áramlásos mikroklorimetriás módszerrel is jól mérhető rendszerről lévén szó, a cserélődési entalpiaizotermákat is meghatároztam mind az adszorpciós, mind a deszorpciós folyamatra. Az oldatsorozatnak az adszorbenst tartalmazó mérőcellában „egymást cserélő” tagjai közötti koncentrációkülönbségeket úgy kellett megválasztani, hogy az a mérés és a kiértékelés pontosságának szempontjából is optimális legyen. (Kis Δx_1 értékek választásával több pontból állítható ugyan össze az izoterma, viszont a kisebb összetételváltozás kisebb hőeffektust eredményez, aminek következtében a kiértékelés pontatlanabb.) A kumulatív módszerrel meghatározott integrális cserélődési entalpiaizoterma a 12. ábrán látható. A folyamat a teljes összetétel tartományban endoterm.



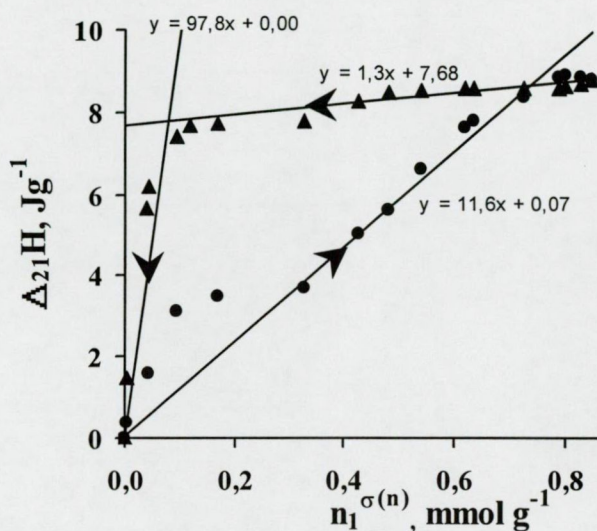
12. ábra

Az *n*-pentanol(1)-víz(2)/C₁₈-vermikulit rendszer
integrális cserélődési entalpiaizotermája 25 °C hőmérsékleten

Az adszorpciós ág egy nagy endoterm lépéssel (nagy hőszükséglet) indul (a deszorpciós ág pedig nagy exoterm lépéssel zárul). Ez az endoterm effektus nem ismeretlen a réteges szerkezetű, duzzadó rendszerek immerziós nedvesedésekor, mert a poláris molekulák és a szilikátfelület közötti kölcsönhatásával és az interlamelláris expanszió hatásával is

számolnunk kell [136-139]: az exoterm adszorpció hőt az interlamelláris expanszió és a vízkiszorítás okozta endoterm hőeffektusok túlkompenzálják.

A folyamat az adott körülmények között nem reverzibilis, a deszorpció ág nem együtt fut az adszorpció ággal, hanem hiszterézis figyelhető meg. A két ág közötti különbség még szemléletesebben látható a 13. ábrán, ahol a cserélődés integrális entalpiája az *n*-pentanol adszorpció anyagtöbbletének függvényében van ábrázolva.



13. ábra

Az *n*-pentanol adszorbeált többletének függvényében kifejezett integrális cserélődési entalpia *n*-pentanol(1)-víz(2) híg oldatsorozatban, C_{18} -vermikulit adszorbensen, 25 °C hőmérsékleten

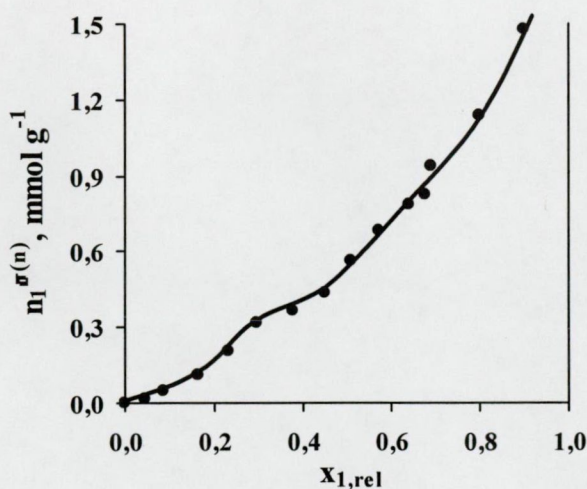
Az adszorpció ágon az adszorpció többletek és az entalpiaadatok között közel lineáris az összefüggés az $n_1^{\sigma(n)} = 0,3$ és $0,8$ mmol/g közötti tartományban. A pontokra illesztett egyenes meredekségéből számított moláris entalpia értéke ezen a szakaszon 11,6 kJ/mol. A deszorpció ágon ugyanezen összetétel tartományban jelentkező – értelemszerűen exoterm – hőeffektus (-1,3 kJ/mol) abszolút értéke ezzel szemben nagyon alacsony. A deszorpció ág utolsó szakaszán ($n_1^{\sigma(n)} < 0,1$ értékeknél) aztán nagyságrendekkel megnő a moláris hőfejlődés.

Ennek a jelenségnek a magyarázata feltehetően az *n*-pentanol-víz klaszterek létrejöttében és „felbomlásuk” kinetikai gátlásában rejlik: a felbomláshoz jóval nagyobb kémiai potenciál szükséges (a vízre nézve), mint a felépüléshez, aminek az az oka, hogy az adszorbeált *n*-pentanol egy adott összetétel eléréséig lassabban tud az interlamelláris térből a tömbfázisba deszorbeálódni, mivel a felületen kötött alkiláncok immobilizálják (maguk között rögzítik) az orientáltan adszorbeált amfifil molekulákat.

4.1.3. Vizsgálatok hidrofóbizált montmorilloniton

Az *n*-pentanol(1)-víz(2) híg oldat HDP-montmorilloniton történő megkötődését - az organofilizált vermikulitszármazékon történő folyamatokhoz hasonlóan - szintén a szerves komponens preferált adszorpciója jellemzi a teljes relatív összetétel tartományban. Az adszorpció többletizoterma (14. ábra) szigmoid típusú görbe. A többletek nagysága a telítési móltört közelében meghaladja az 1,5 mmol/g értéket (tehát a C_{18} -vermikuliton mért értékeknek majdnem kétszeresét). A bázislaptávolság-értékek az összetétel függvényében a 15. ábrán láthatóak, melyről megállapítható, hogy jelentős mértékben ($>1,2$ nm) eltávolodnak egymástól a szilikátrétegek. A folyamat nem egyenletes, az $x_{1,rel}=0,2-0,4$ tartományban egy ugrásszerű növekedés tapasztalható.

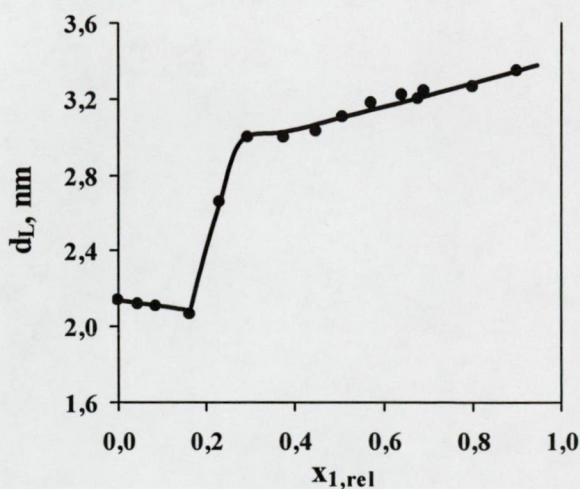
A jelenség magyarázata, hogy – az összetétel tartomány kezdeti szakaszán - a víz klaszteres szerkezetét „fellazítják” az adszorbeálódó szerves molekulák (kismértékben csökken a bázislaptávolság, ami alátámasztja ezt), majd nagy mennyiségű oldat (fő tömegében víz) jut be a lamellák közé, ami expanziós „lépcsőt” okozza. Ez az oka annak is, hogy nem telítési jellegű az izoterma, hanem a rétegek kinyílása után a vízmolekulák *n*-pentanol molekulákkal történő cseréje által folyamatosan tud növekedni az interlamelláris térben és a külső felületeken a pentanol mennyisége. Az izoterma végső szakaszán polimolekulás adszorpció réteg kialakulására is lehetőség van, amely már nem követhető röntgendiffrakciós méréssel.



14. ábra

n-pentanol(1)-víz(2) rendszer
adszorpció többletizotermája

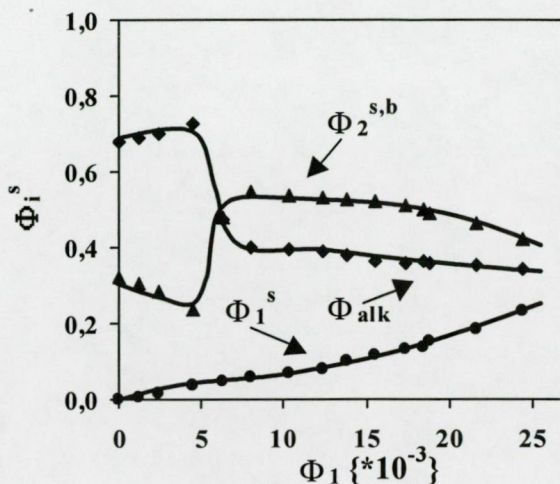
HDP-montmorillonit adszorbensen



15. ábra

HDP-montmorillonit bázislaptávolságának változása a
tömbfázis összetételének függvényében
n-pentanol(1)-víz(2) rendszerben

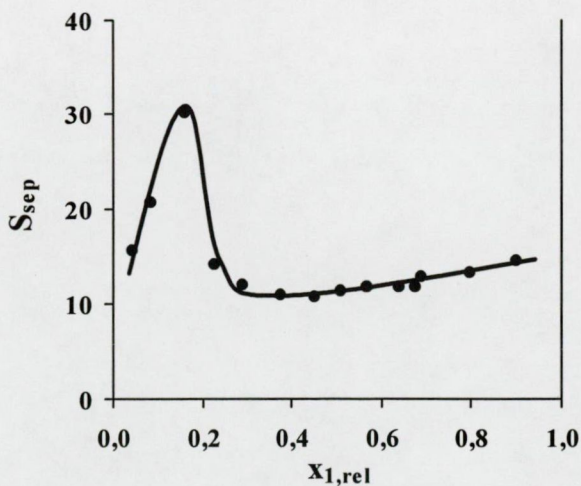
Az interlamelláris tér összetételére vonatkozó, az előző pontban leírtakkal analóg módon (a HDP-montmorillonit formaegység moláris tömege: 487,3 g/mol $[\text{Si,Al}]_4\text{O}_{10}$) számított térfogatszázalékos ábrázolásmódnál is jól követhető a folyamat (16. ábra).



16. ábra

Az interlamelláris tér térfogatszázalékos összetétele a tömbfázis szerves komponensre vonatkozó abszolút térfogattörtjének függvényében C_{18} -vermikuliton n -pentanol(1)-víz(2) híg oldatsorozatban

Az n -pentanol S_{sep} arányszámmal (ld. előző pont) kifejezett feldúsulása a lamellák közti térben az összetétel tartomány $x_{1,rel} > 0,2$ szakaszán (17. ábra) közel állandó, mintegy tíz-tizenötszörös.



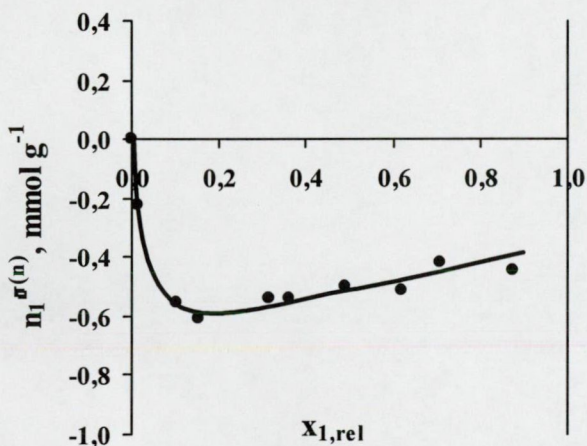
17. ábra

Az S_{sep} arányszám változása HDP-montmorilloniton n -pentanol(1)-víz híg oldatsorozatban

4.2. Nitro-benzol adszorpciója hidrofil felületű adszorbenseken

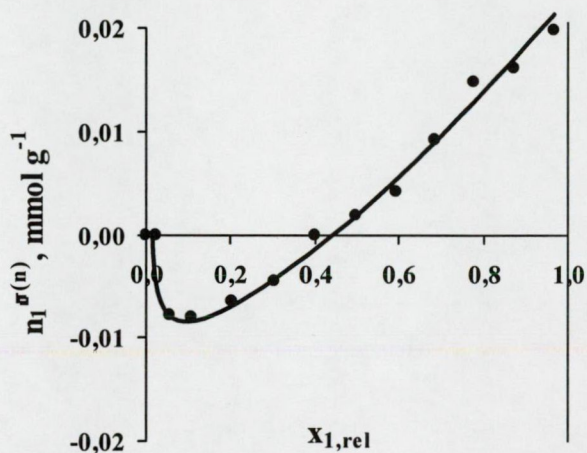
Az n-pentanol híg vizes oldataival végzett kísérletek tapasztalatainak birtokában a számos környezeti kárt okozó aromás szennyezők vizsgálata volt a kísérletsorozat következő lépése. A felület polaritásának az adszorpció lefolyását befolyásoló szerepének bemutatásához - mintegy összehasonlítási alapként - hidrofil agyagásvány adszorbenseken is végeztem néhány vizsgálatot, amihez a nitro-benzol(1)-víz(2) híg oldatsorozatot választottam.

A várakozásoknak megfelelően - mind Na-montmorillonit, mind Ca-montmorillonit adszorbensen a szerves komponens negatív adszorpciója volt tapasztalható az izotermák (18-19. ábrák) kezdeti szakaszán.



18. ábra

*Nitro-benzol(1)-víz(2) rendszer adszorpció
többletizotermája Na-montmorillonit adszorbensen*



19. ábra

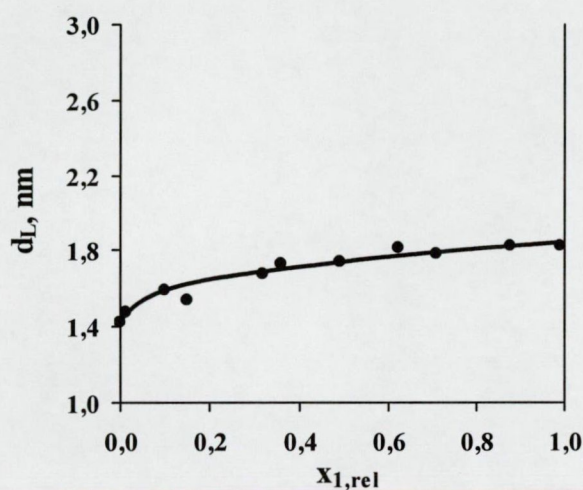
*Nitro-benzol(1)-víz(2) rendszer adszorpció
többletizotermája Ca-montmorillonit adszorbensen*

Az izotermák lefutása az n-pentanol-víz rendszer azonos adszorbenseken mért izotermáival (vö. 4.1.1.) mutat feltűnő hasonlóságot. Az adszorpció többletek nagysága mindkét rendszernél megközelítőleg egyharmada az n-pentanolnál mérteknek. (A nitro-benzol oldhatósága viszont mintegy tizenhatod része az n-pentanol oldhatóságának, így relatíve nagyoknak mondhatók ezek a többletek).

Na-montmorillonit esetén az izoterma nem vált át a – szerves komponensre vonatkozóan – pozitív adszorpció tartományába. (A telítési érték közelében gyakorlatilag nem mérhető pont: a víz nagymértékű preferált adszorpciója miatt a nitro-benzol mennyisége megnövekszik a tömbfázisban, szételegyedés jön létre az adott kísérleti

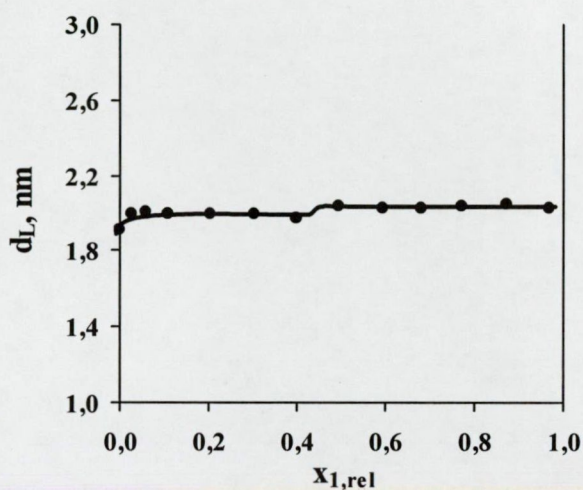
körülmények között. A görbe utolsó pontjai is jóval kisebb kiindulási összetételű oldatból „tolódtak el” a nagyobb egyensúlyi koncentrációk felé. Lehetséges, hogy a szerves komponens adszorpciója a telítési érték közelében az n-pentanol(1)-víz(2)/Na-montmorillonit rendszer izotermájához – ld. 3. ábra - hasonlóan pozitívvá válik, mindenestre ezt a röntgendiffrakciós mérések nem támasztják alá.)

A két adszorbens bázislaptávolságának változása a 20-21. ábrákon látható. A Na-formánál kismértékű, folyamatos expanszió tapasztalható, Ca-montmorillonitnál a kétértékű kationok rögzítik a lamellákat, a bázislaptávolság gyakorlatilag konstans (bár a nitro-benzol adszorpciójának preferálttá válásakor egy csekély mértékű növekedés megfigyelhető).



20. ábra

*Na-montmorillonit bázislaptávolságának változása
a tömbfázis összetételének függvényében
nitro-benzol(1)-víz(2) rendszerben*



21. ábra

*Ca-montmorillonit bázislaptávolságának változása
a tömbfázis összetételének függvényében
nitro-benzol(1)-víz(2) rendszerben*

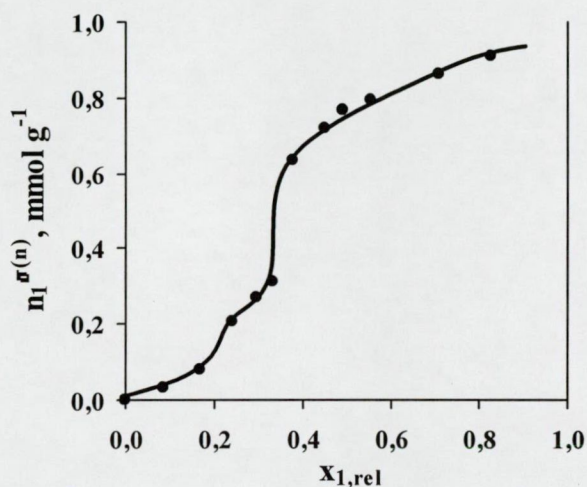
A víz preferált adszorpcióját az adszorbensek 4.1.1. pontban részletezett tulajdonságaival indokolhatjuk.

Nyilvánvaló, hogy az aromás komponensek hatékony elválasztásához az organofilizált felületeken történő megkötődés vizsgálata fog közelebb vinni. A következő alfejezetekben a hidrofób adszorbensek szerint csoportosítva fogom a három vizsgált aromás szennyező adszorpcióját tárgyalni.

4.3. Aromás szennyezők adszorpciója hidrofób HDP-montmorillonit adszorbensen

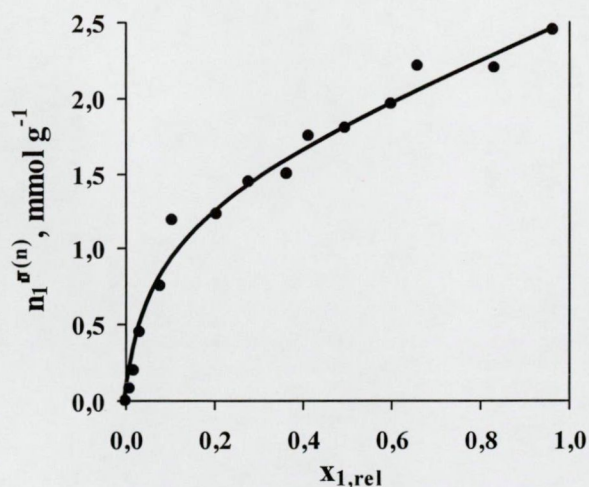
4.3.1. Többlétizotermák értékelése

HDP-montmorillonit adszorbensen mindhárom vizsgált rendszernél a teljes relatív összetétel tartományban a szerves komponens pozitív adszorpcióját tapasztaltam. A nitro-benzol vizes oldatból történő adszorpciójánál az izoterma $n_1^{\sigma(n)} = 0,9$ mmol/g érték körül kezdi közelíteni a telítési szakaszt (22. ábra). A többlétizotermából számított adszorpciós kapacitás $n_{1,0}^s = 1,27$ mmol/g (III. táblázat).



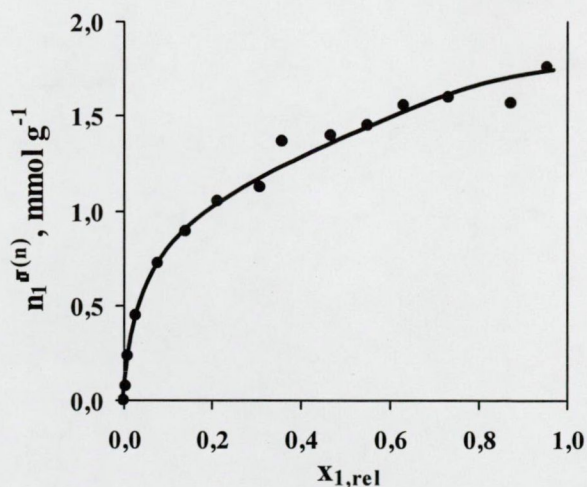
22. ábra

A nitro-benzol(1)-víz(2) rendszer adszorpciós többlétizotermája HDP-montmorillonit adszorbensen



23. ábra

*A 2-klór-fenol(1)-víz(2) rendszer
adszorpciós többlétizotermája
HDP-montmorillonit adszorbensen*

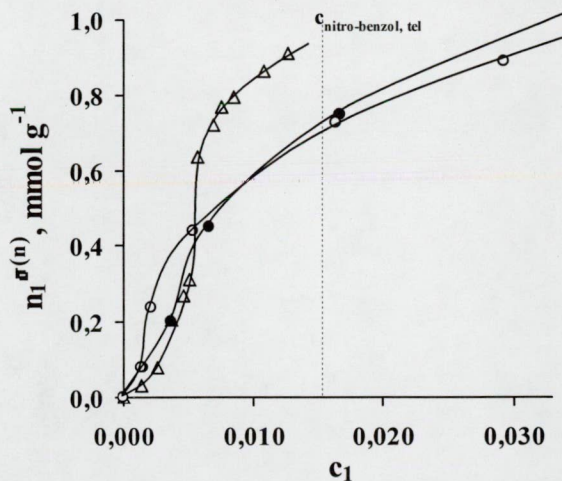


24. ábra

*A 4-klór-fenol(1)-víz(2) rendszer
adszorpciós többlétizotermája
HDP-montmorillonit adszorbensen*

A 2-klór-fenol vizes oldatból történő adszorpciójánál 2,5 mmol/g (23. ábra), a 4-klór-fenol vizes oldatánál pedig 1,8 mmol/g (24. ábra) az adszorpció többlet értéke a telítési koncentráció közelében. A két klór-fenol izomer izotermájának lefutása hasonló jellegű, a 2-klór-fenol valamivel nagyobb mértékű adszorpciójának oka egyrészt az, hogy molekulája jobban polarizálható, így az interlamelláris térben a szabad szilikátfelületeken nagyobb mértékben adszorbeálódik, másrészt szterikus okok miatt jobban rendeződhet a lamellák között.

A három izotermát azért nem együtt ábrázoltam, mert az egyes szerves komponensek relatív móltörtjei – nyilvánvalóan - különböző koncentrációkat jelentenek. Összevetni valójában az abszolút koncentráció függvényében (25. ábra) érdemes a három aromás komponens izotermáját, ill. a klór-fenolok jóval magasabb oldhatósága miatt az azok kezdeti szakaszát. Ezen ábrázolásból látszik, hogy alacsony koncentrációknál a nitro-benzol izotermája a klór-fenolokénál valamivel nagyobb értékeknél fut, mielőtt elérné a telítési koncentrációt. (A dolgozat további részében a közös ill. a külön ábrán történő ábrázolásokat az eredmények értékelésében való jelentőségük szerint szabadon alkalmazom.)

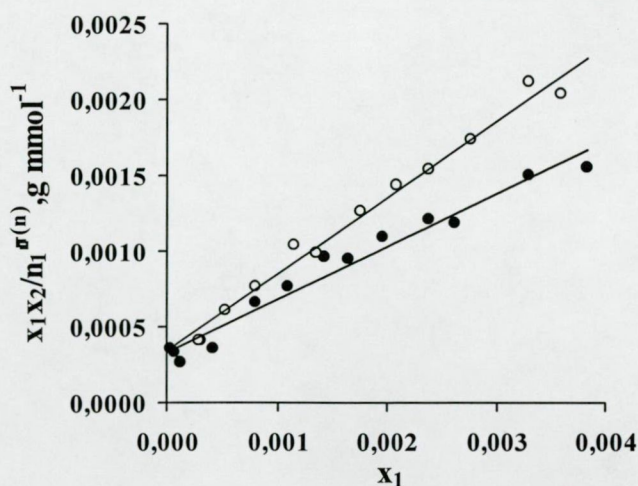


25. ábra

Aromás szennyező(1)-víz(2) rendszerek HDP-montmorillonit adszorbensen mért adszorpció többletizotermájának kezdeti szakasza a szerves komponens abszolút koncentrációjának függvényében

(1. komponens = Δ : nitro-benzol, $\bullet$: 2-klór-fenol, $\circ$: 4-klór-fenol)

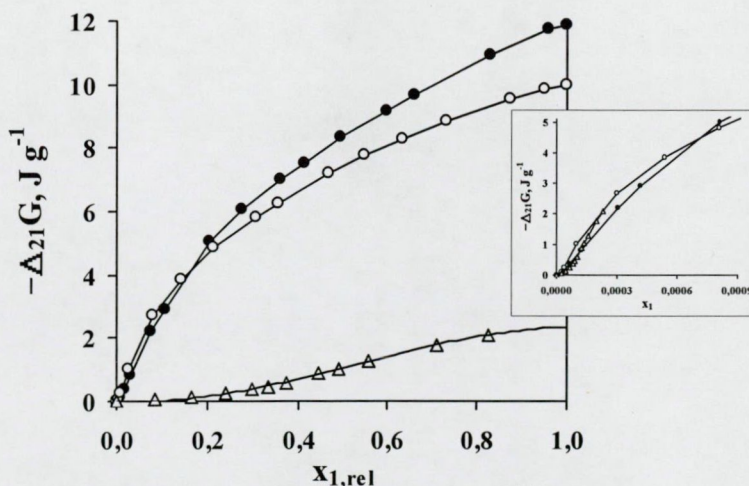
Az Everett-Schay lineáris reprezentáció (5) alapján a 2-klór-fenolnál $n_{1,0}^s = 2,86$ mmol/g, a 4-klór-fenolnál $n_{1,0}^s = 1,99$ mmol/g érték adódik a szerves komponens adszorpció kapacitására (26. ábra, III. táblázat).



26. ábra

Az adszorpciós többletizoterma Everett-Schay reprezentációja 2-klór-fenol-víz (●) és 4-klór-fenol-víz (○) rendszerekben HDP-montmorillonit adszorbensen

A Gibbs-egyenlet integrált alakja alapján meghatározott adszorpciós szabadentalpia-változás-függvényeket a 27. ábra mutatja a relatív móltört függvényében. Az adszorpciót kísérő szabadentalpia-változás igen jelentős (9,5 ill. 11,6 J/g) a klór-fenolok esetében, míg a nitro-benzolnál ez az érték jóval kisebb (2,1 J/g). Az abszolút móltört függvényében (inzertált kép) történő ábrázolásából jól látható, hogy mindhárom aromás komponens esetén ugyanabban a tartományban futnak a $\Delta_{21}G$ adatok a nitro-benzol telítési koncentrációjának eléréséig.



27. ábra

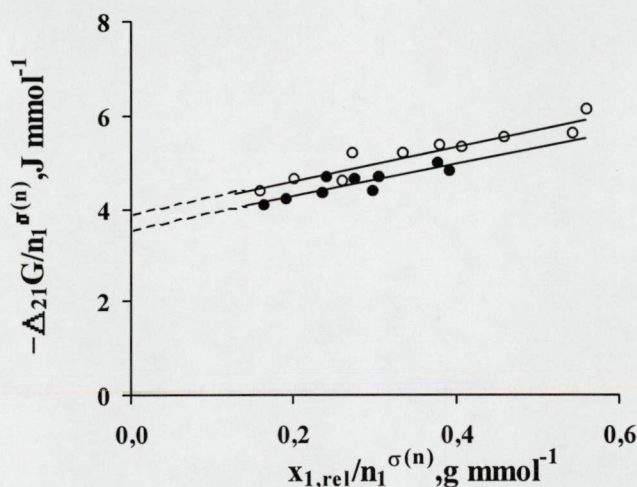
Az adszorpciót kísérő szabadentalpiaváltozás 2-klór-fenol(●)-, 4-klór-fenol(○)- és nitro-benzol(Δ)-víz rendszerekben HDP-montmorilloniton $x_{1,r}$ függvényében
(a görbék kezdeti szakasza a kis képen x_1 függvényében)

Szerves szennyező	$n_{1,0}^s$, mmol g ⁻¹	n^s , mmol g ⁻¹	$-\Delta_{21}g$, J mmol ⁻¹	S_{sep} ($x_1 = 0,0002$)	S_{sep} ($x_1 = 0,002$)
nitro-benzol	1,27	-	-	360	-
2-klór-fenol	2,86	0,94	3,59	230	40
4-klór-fenol	1,99	0,97	3,85	210	30

III. táblázat

Az Everett-Schay reprezentáció ill. az adszorpciós többlet és a szabadentalpiaváltozási adatok kombinációjából származó eredmények, valamint az S_{sep} arányszámok

A szabadentalpia-változási függvény alapján elkészíthető a $\Delta_{21}G/n_1^{\sigma(n)} = f(x_1/n_1^{\sigma(n)})$ reprezentáció is (14), amelyből a moláris szabadentalpiaváltozások és n^s értékét kapjuk (28. ábra, III. táblázat).



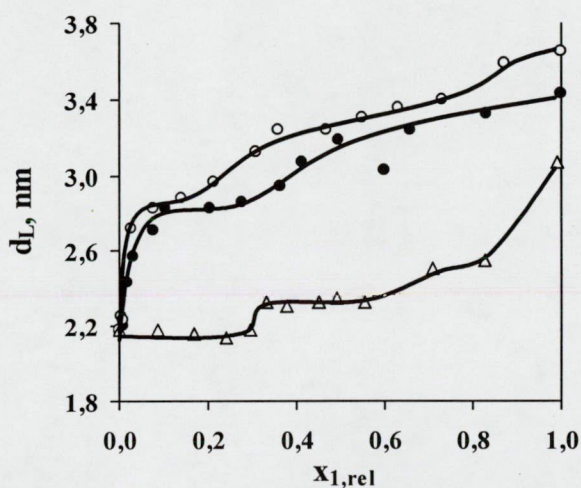
28. ábra

Az adszorpciós többletek és a szabadentalpiaváltozási adatok kombinációja HDP-montmorillonit adszorbensen 2-klór-fenol-víz (●) és 4-klór-fenol-víz (○) rendszerekben

A lineáris reprezentációból meghatározott moláris adszorpciós szabadentalpiakülönbség a víz/szerves szennyező cserélődésre jellemző érték. Láthatjuk, hogy a 4-klór-fenolnál ez az entalpiaváltozás nagyobb, mint a 2-klór-fenol esetében. (A nitro-benzol esetében a függvény nem alkalmazható a fenti kiértékelésre, mivel az izoterma kezdeti szakaszának meredeksége kicsi a gyengébb adszorpciós kölcsönhatások miatt.)

4.3.2. Bázislaptávolság-változások

Az oldatok relatív móltörtjének függvényében mért bázislaptávolság-változások a 29. ábrán láthatóak. A többletizotermák a független röntgendiffrakciós mérések eredményeivel jó korrelációt mutatnak: minden rendszernél jelentős bázislaptávolság-növekedés tapasztalható, a görbe töréspontjai a többletek növekedésével összhangban vannak. A növekedés oka az aromás molekulák interkalációja az interlamelláris térben. A lamellák - a rajtuk kötött alkiláncokkal együtt - eltávolodnak egymástól, miközben a szerves komponens koncentrációja növekszik az adszorpciós rétegben. Az expanszió mértéke az aromás komponens anyagi minőségétől függően 0,9-1,5 nm közötti érték. A 2-klór-fenol mérete az orto-helyzetben lévő klóratom miatt kisebb, mint a para-helyzetű klóratomot tartalmazó 4-klór-fenol esetén, ahol – feltételezhetően a sztérikus tényezők miatt - az interlamelláris tér nagyobbra nyílik.

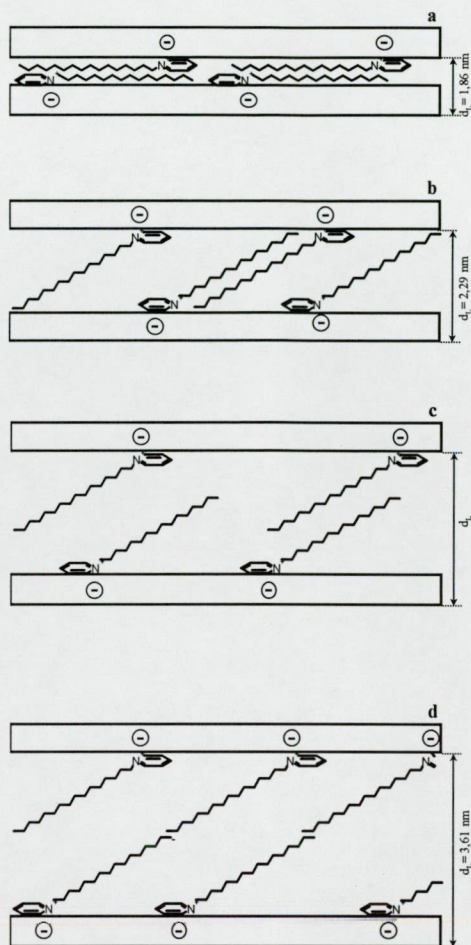


29. ábra

*HDP-montmorillonit bázislaptávolságának változása a tömbfázis összetételének függvényében
2-klór-fenol(●)-, 4-klór-fenol(○)- és nitro-benzol(Δ)-víz rendszerekben*

A 30. ábra az interlamelláris tér expanszióját mutatja be három lépésben. A 30.a ábrán a száraz állapotú adszorbens látható. Az alkiláncok ebben az esetben fekvő helyzetben helyezkednek el a szilikátrétegek között. A 30.b. ábrán az elméleti részben megadott összefüggésekből (15-16) kiindulva $d_L = [0,127(n_{C-C} + n_{C-N}) + 0,28] \sin 35^\circ + 0,96 = 2,29$ nm a számított bázislaptávolság érték, amely az alkiláncok 35° -os irányú elrendeződése alapján adódik [140]. Ebben az esetben, kis relatív móltörteknél az aromás szerves molekula az interlamelláris térben monomolekulás rétegben adszorbeálódik. A 30.c ábra

egy közbenső állapotot ábrázol, ahol az alkilláncok csak részben fedik át egymást. Az így keletkező térrészekben lehetőség nyílik újabb aromás molekulák interkalációjára.



30. ábra

A HDP-montmorillonit szerkezetének változása az aromás komponens koncentrációjának növekedésével (sematikus ábra)

A 30.d ábrán $d_L = 2[0,127(n_{C-C} + n_{C-N}) + 0,28]\sin 35^\circ + 0,96 = 3,61$ nm a számított bázislaptávolság, ha az interlamelláris térben az organofil kationokra 35° -os ún. kettősréteg orientációt tételezünk fel. Ez esetben az aromás molekulák méretétől és orientációjától függően több réteg kialakulására is lehetőség van.

A kísérleti eredmények igazolják a számításokat: a röntgendiffrakcióval mért bázislaptávolság értékek vízben 2,18 nm, a telítési koncentráció közelében lévő nitrobenzolnál 3,06 nm, 2-klór-fenolnál 3,43 nm, 4-klór-fenolnál 3,65 nm nagyságúnak adódtak (IV. táblázat). 4-klór-fenolnál tehát gyakorlatilag létrejön a kettősréteg orientáció, míg a másik két rendszernél az organofil láncok részben átfedik egymást.

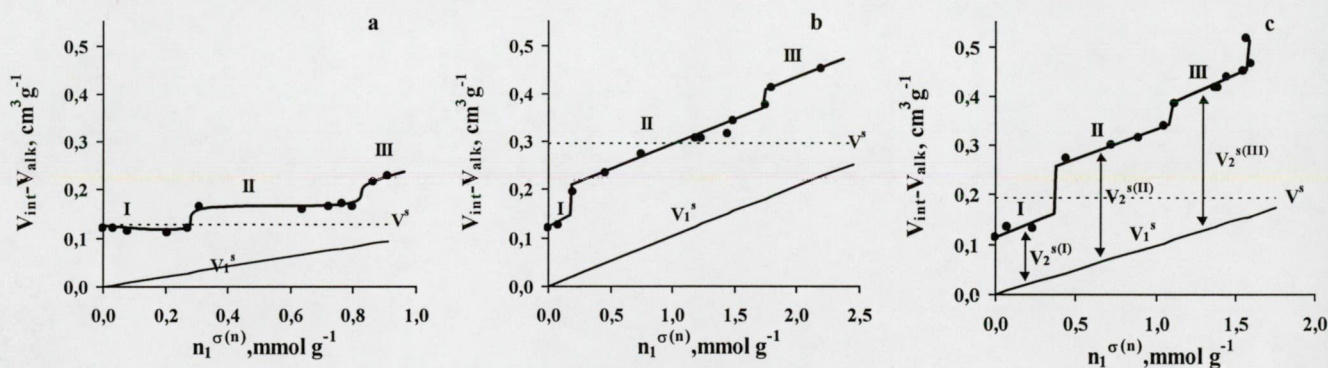
		Számított d_L , nm	Mért d_L , nm
Szárason		1,86 ($\alpha=0^\circ$)	1,77
Vízben szuszpendálva		2,29 ($\alpha=35^\circ$, egyréteg)	2,18
Szerves szennyező	nitro-benzol	3,61 ($\alpha=35^\circ$, kettősréteg)	3,06
telített oldatában	2-klór-fenol		3,43
szuszpendálva	4-klór-fenol		3,65

IV. táblázat

*A HDP-montmorillonit számított és mért bázislaptávolságai
szárason, desztillált vízben és különböző szennyezők vizes oldatában*

4.3.3. Az adszorpció tér jellemzése

Az ún. „szabad” interlamelláris tér ($V_{\text{int}} - V_{\text{alk}}$) változását a réteg anyagtöbbletének függvényében ábrázolva (31. ábra) kombinálhatjuk az adszorpció és a röntgendiffrakciós mérések eredményeit, és összevethetjük az *Everett-Schay* reprezentációból számított $V^s = n_{1,0}V_{m,1}$ térfogatokkal is.



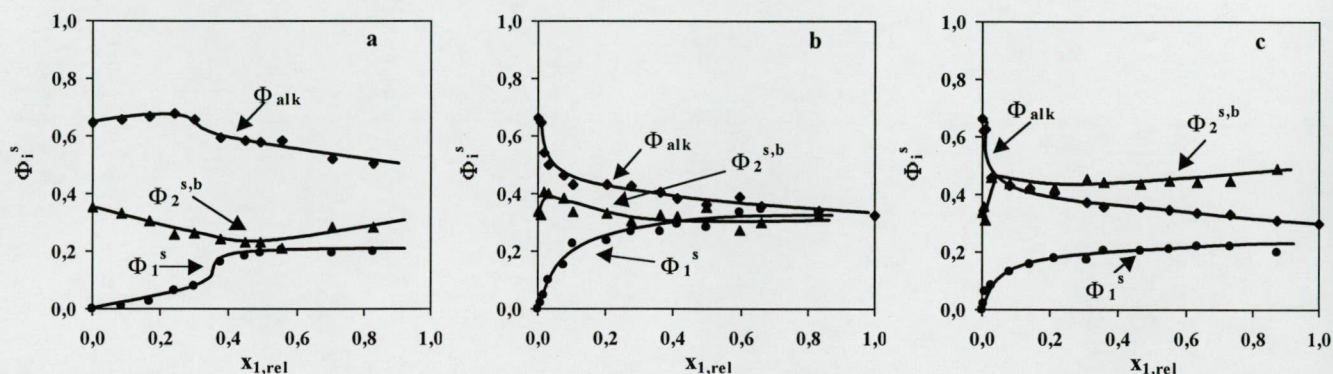
31. ábra.

*HDP-montmorillonit szabad interlamelláris terének változása
a) nitro-benzol(1)-víz(2), b) 2-klór-fenol(1)-víz(2) c) 4-klór-fenol(1)-víz(2) rendszerekben*

Ennél az ábrázolásmódnál követni tudjuk a folyamatot, ahogyan az adszorbeálódó többlet hatására változik a rétegek közötti térfogat. Az első molekulák még főleg a külső felületeken és monomolekulás rétegben adszorbeálódnak, csak kis mértékben nyílik a réteg (I. szakasz). Ha az oldat koncentrációja tovább növekszik, hirtelen megnő a tér nagysága, és mivel az alkiláncháló már nem éri át teljesen a rétegek közötti teret, a hidrofób láncok közötti térbe könnyen bejutnak a szerves molekulák. Folyamatos duzzadással kísérve ezután ismét telítődik ez a térfogatrész (II. szakasz), ami után újabb expanszió, majd ismét

folyamatos növekedés következik stb., amíg a rendszer el nem éri a telítési koncentrációt. Ezt a mechanizmust bizonyítja a kevésbé híg klór-fenoloknál jól megfigyelhető jelenség (ld. 31.c ábra): az adszorpciós tér víztartalma gyakorlatilag változatlan egy ilyen szakaszon, miközben a szerves anyag mennyisége növekszik.

A lamellák közötti tér szerkezetére vonatkozó számításokat (19-22) elvégezve, az elkészített rétegek közötti összetétel-diagramokon (32. ábra) tanulmányozni lehet a lejátszódó változásokat: megfigyelhető, hogy a különböző komponensek (alkilláncok, szerves komponens, víz) milyen arányban töltik ki a rendelkezésre álló interlamelláris teret.



32. ábra

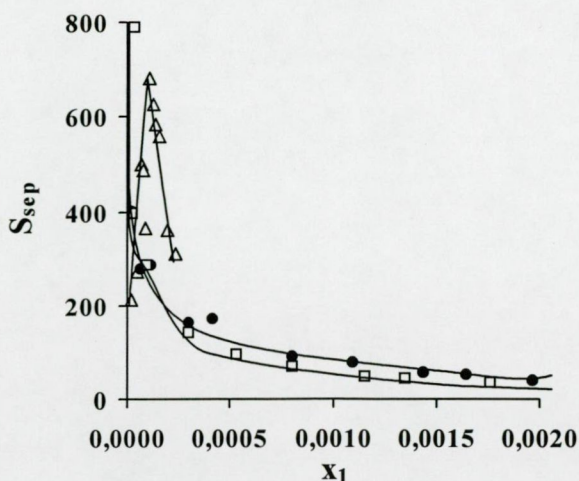
Az interlamelláris tér összetétele HDP-montmorillonit adszorbensen

a) nitrobenzol(1)-víz(2), b) 2-klór-fenol(1)-víz(2) c) 4-klór-fenol(1)-víz(2) rendszerben

Látható például, hogy a $\Phi_2^{s,b}$ vízre vonatkozó térfogattört a 4-klór-fenolt tartalmazó rendszerben nagyobb, mint a 2-klór-fenolos rendszerben, tehát az interlamelláris térben a 4-klór-fenol adszorpciója esetén több víz kötődik meg, aminek az az oka, hogy az interlamelláris duzzadás mértéke a 4-klór-fenol adszorpciója esetén nagyobb, mint a 2-klór-fenol adszorpciója esetén. Az adszorpciós izotermákból az tűnik ki, hogy a 2-klór-fenol nagyobb mértékben adszorbeálódik, mint a 4-klór-fenol, annak ellenére, hogy az adszorbens expanziója 2-klór-fenol esetén kisebb, mint 4-klór-fenolnál. Így tehát a 4-klór-fenol jobban kinyitja az interlamelláris teret, de a kisebb adszorpció miatt szükségszerűen több víz is beépül a lamellák közé, mint a 2-klór-fenol esetén.

A szerves komponens feldúsulásának mértékét jellemző $S_{sep} = [\Phi_1^s / (1 - \Phi_{alk})] / \Phi_1$ hányados az aromás komponens kis móltörtjeinél éri el a maximumot, ami akár 600-800 körüli érték is lehet (33. ábra). A három aromás molekula közül a nitro-benzolnál a legnagyobbak S_{sep} értékei (III. táblázat), de e rendszernél jóval kisebb koncentrációknál bekövetkezik a fázisszeparálódás. A két klór-fenol izomert jellemző függvény hasonló

lefutású, a 2-klór-fenolnál az értékek valamivel nagyobbak.



33. ábra

Az S_{sep} arányszám a nitro-benzol(Δ)-, 2-klór-fenol($\bullet$)- és 4-klór-fenol($\circ$)- víz rendszereknél
HDP-montmorillonit adszorbensen

4.3.4. Modellszámítás

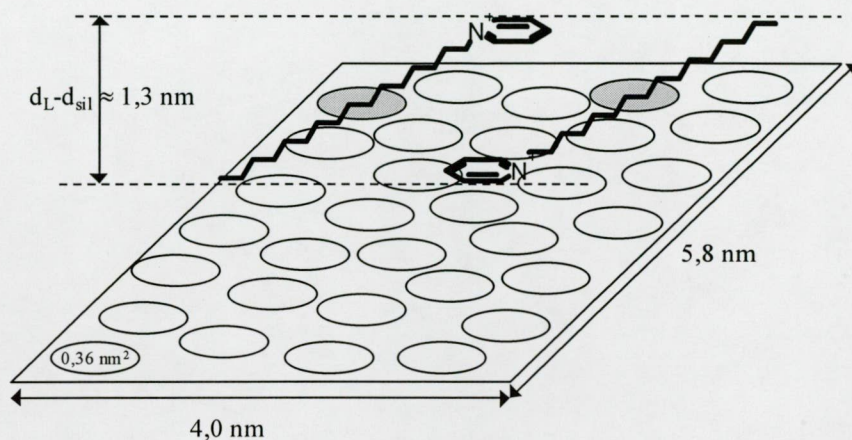
Az interlamelláris tér szerkezetének még pontosabb leírásához elvégeztem egy modellszámítást a 4-klór-fenolt tartalmazó rendszerben. Ezúttal felülnézetből is vizsgálni fogjuk a rétegek közti teret.

Hogy „kézzelfoghatóbb” legyen a molekulák számolása, vegyünk 100 formaegységet! A szilikátlamella alapjának nagysága így $100 \times 0,232 \text{ nm}^3 = 23,2 \text{ nm}^3$, pl. egy $4,0 \text{ nm} \times 5,8 \text{ nm} = 23,2 \text{ nm}^2$ nm-es téglalap. A felületi töltéssűrűség értéke 0,32, ami azt jelenti, hogy ekkora alappal rendelkező térben 32 db HDP-kation van, ebből - átlagosan - 16 db az alaphoz kötődik, 16 pedig a vele szemben lévő réteghez.

Ha a desztillált vízben szuszpendált állapotú adszorbenst vizsgáljuk, és a 205 nm^2 keresztmetszetű, 35° -os orientációjú polimetilénláncokat hengerként képzeljük el, a rétegek közti teret képzeletben elmentszve egy olyan - a szilikátrétegekkel párhuzamos - síkkal, mely nem érinti a piridingyűrűt, a 34. ábrán sematikusán ábrázolt képet kapjuk. Egy alkilánc ellipszis alakú metszete $= 0,205 \text{ nm}^2 / \sin 35^\circ = 0,3574 \text{ nm}^2$, ami 100 formaegységnyi területen $32 \times 0,3574 \text{ nm}^2 = 11,437 \text{ nm}^2$, ami az alapnak 49,3 %-a (!).

Ebből is érzékelhető, hogy milyen „szorosan” helyezkednek el az alkiláncok az interlamelláris térben. Egyenletes elhelyezkedést feltételezve kiszámítható az a távolság (kb. $0,7 \text{ nm}$), amely méretnél nagyobb molekulák nem férnek be ebbe a sűrű térbe. A

szilikátréteg közelében ez a távolság még jobban csökken, hiszen ott a piridingyűrű is helyet foglal. A klór-fenol molekulák (legnagyobb méretük: ca. 0,6 nm) sztérikusan nem könnyen juthatnak be a számukra „kedvezőbb” hidrofób térbe, tehát “nyitják” a réteget.



34. ábra

*HDP-montmorillonit interlamelláris terében elhelyezkedő alkilláncok
felületi sűrűségének sematikus bemutatása*

Mivel a mért $n_1^{\sigma(n)}$ többlet megközelítőleg megegyezik n_1^s anyagmennyiséggel [48,57], a vizsgált nagyságú térben lévő klór-fenol molekulák darabszáma egyszerűen megkapható.

Egy példa a számításra:

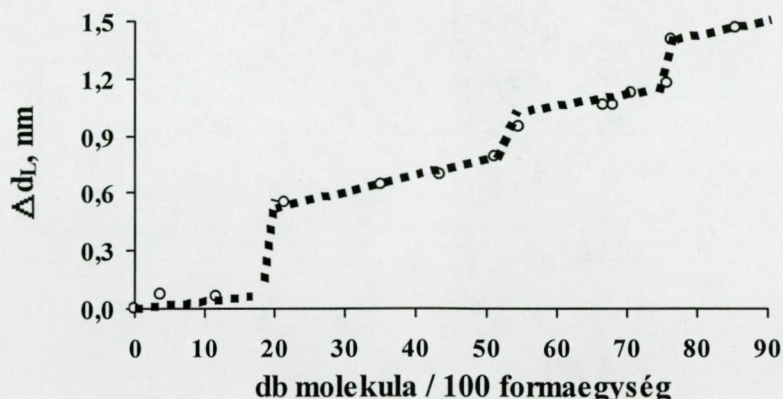
$$x_{1,rel} = 0,486 \text{ egyensúlyi móltörtnél } n_1^{\sigma(n)} = n_1^s = 1,394 \text{ mmol/g (ld. izoterma),}$$

1 mol formaegységet tartalmazó adszorbens tömege: 487,3 g, tehát

$$\begin{aligned} 1,394 \text{ mmol/g} \times 487,3 \text{ g} &= 679,3 \text{ mmol 4-klór-fenol van 1 mol formaegységben, azaz} \\ 0,6793 \text{ mol adszorptívum} / 1 \text{ mol formaegység} &= 0,6793 \text{ db / formaegység} = \\ &= 67,93 \text{ db / 100 formaegység.} \end{aligned}$$

Tehát a 32 HDP-kation mellett még 68 db 4-klór-fenol molekula van az adott nagyságú térben ebben az adszorpciós egyensúlyi állapotban.

Szemléletes az ilyen módon kiszámított molekula-darabszám függvényében a bázislaptávolság növekedésének ábrázolása (35. ábra)



35. ábra

*Illusztráció a modellszámításhoz HDP-montmorillonit adszorbensen
4-klór-fenol híg vizes oldatból történő adszorpciójához*

Az első 15-20 klór-fenol molekula még főleg a külső felületeken adszorbeálódik, csak kis mértékben nyílik a réteg. Ha a tömbi koncentráció tovább növekszik, hirtelen megnő a tér nagysága, és mivel az alkiláncok már nem érik át teljesen a rétegek közti teret, az alkiláncsűrűség szempontjából “megüresedő” térbe könnyebben bejutnak a szerves molekulák. Miután 25-30 újabb szerves molekulával ismét “telítődött” ez a térrész, ismét egy expansziós lépcső tapasztalható, bár az első, meghatározó lépésnél jóval kisebb mértékű. A folyamat (nyitás-telítődés) a szerves komponens telítési koncentrációjának eléréséig folytatódik.

Hasonló számítások – a fentiekkel analóg eredményekkel - a többi rendszerben is végezhetők.

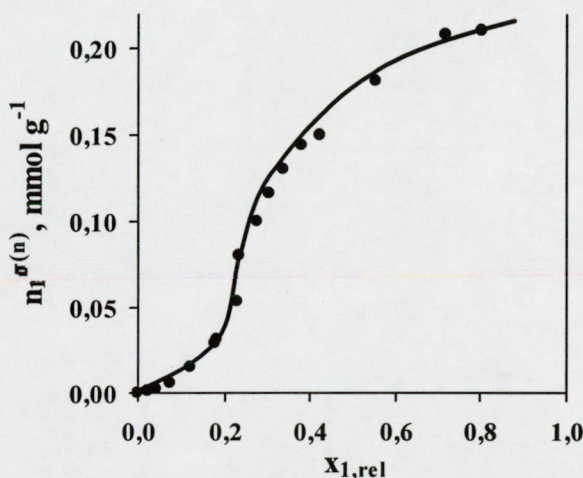
Az n-alkilammónium ionokkal módosított felületű Na- és Ca-montmorillonitok nedvesedési tulajdonságait a szerves kationok lánchossza jelentősen befolyásolja [141-142]. Az adszorpció mértékét szintén szabályozni lehet megfelelő organofilizáló kation anyagi minőségének és az ioncsere mértékének megfelelő megválasztásával. A következő alfejezetben egy nagyobb töltéssűrűségű, n-oktadecilammónium kationokkal teljesen organofilizált vermikulit adszorbensen vizsgálom az aromások adszorpcióját.

4.4. Aromás szennyezők adszorpciója hidrofób C₁₈-vermikulit adszorbensen

Az C₁₈-vermikulit sok tekintetben hasonlóan viselkedik, mint az előző pontban vizsgált hidrofób montmorillonit. Ezért e részben több helyen utalok azokra a magyarázatokra, melyeket az előzőekben részletesen kifejtettem, elkerülve ezzel az ismétléseket.

4.4.1. Többlétizotermák értékelése

C₁₈-vermikulit adszorbensen szintén minden vizsgált rendszernél a teljes relatív összetétel tartományban pozitív az adszorpció a szerves komponensre nézve. A nitro-benzol vizes oldatból történő adszorpciójánál az izoterma 0,2 mmol/g körüli többletnél ér el telítési értéket (36. ábra). A többlétizotermából számított adszorpciós kapacitás $n_{1,0} = 0,72$ mmol/g (V. táblázat).

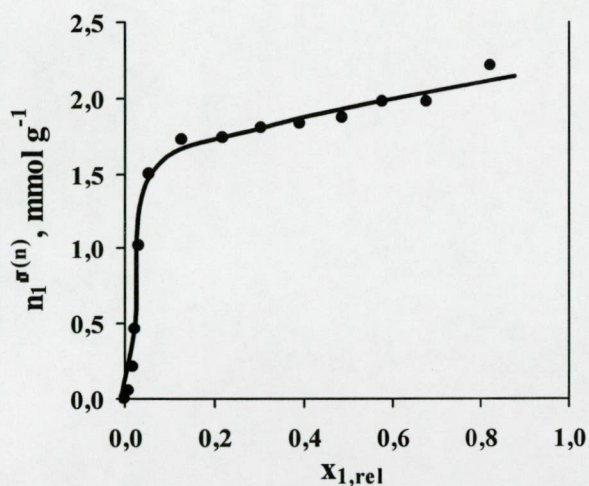


36. ábra

A nitro-benzol(1)-víz(2) rendszer adszorpciós többlétizotermája C₁₈-vermikulit adszorbensen

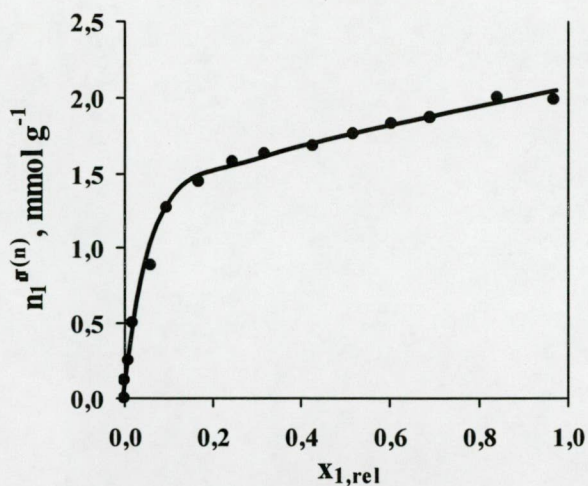
A klór-fenolok adszorpciós többlétizotermái telítési jellegűek, 2,0-2,2 mmol/g körüli maximális értékekkel a telítési koncentráció közelében (37-38. ábrák). A jobban polarizálható molekulájú 2-klór-fenol esetén az izoterma valamivel nagyobb értékeknél fut (ld. 4.3.1.).

Az Everett-Schay lineáris reprezentáció (5) alapján a 2-klór-fenolnál $n_{1,0} = 2,09$ mmol/g, a 4-klór-fenolnál $n_{1,0} = 2,12$ mmol/g érték adódik a szerves komponens adszorpciós kapacitására (39. ábra, V. táblázat).



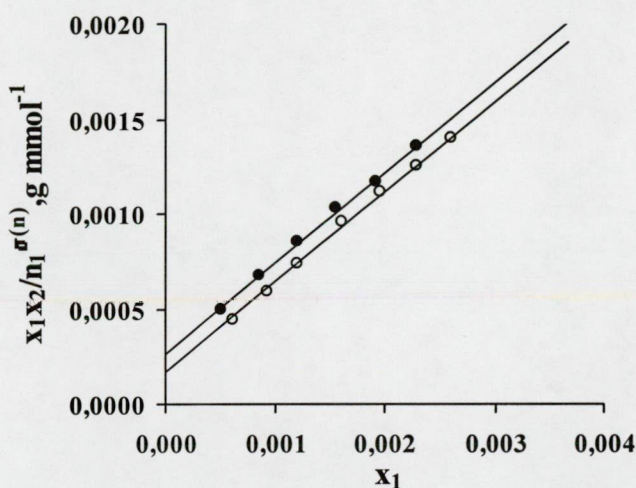
37. ábra

A 2-klór-fenol(1)-víz(2) rendszer adszorpciós többletizotermája C_{18} -vermikulit adszorbensen



38. ábra

A 4-klór-fenol(1)-víz(2) rendszer adszorpciós többletizotermája C_{18} -vermikulit adszorbensen



39. ábra

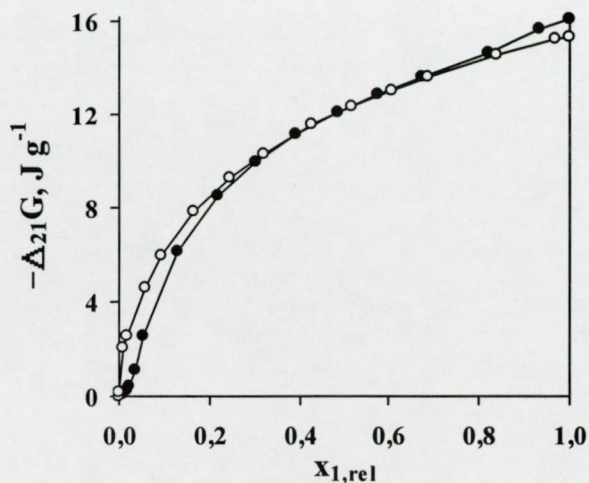
Az adszorpciós többletizotermá Everett-Schay reprezentációja 2-klór-fenol(●) és 4-klór-fenol(○) híg vizes oldataiban C_{18} -vermikulit adszorbensen

Szerves szennyező	$n_{1,0}^s$, mmol g ⁻¹	n^s , mmol g ⁻¹	$-\Delta_{21}g$, J mmol ⁻¹	S_{sep} ($x_1=0,0002$)	S_{sep} ($x_1=0,002$)
nitro-benzol	0,72	-	-	90	-
2-klór-fenol	2,09	1,08	4,89	600	70
4-klór-fenol	2,12	0,70	5,74	400	70

V. táblázat

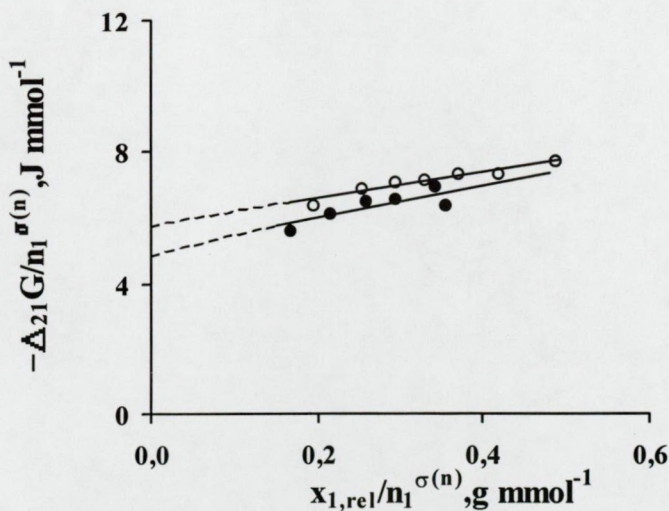
Az Everett-Schay reprezentáció ill. az adszorpciós többlet és a szabadentalpia adatok kombinációjából származó eredmények, valamint az S_{sep} arányszámok

A klór-fenolt tartalmazó rendszerek *Gibbs*-egyenlet (13) alapján meghatározott szabadentalpiaváltozás-függvényeit a 40. ábra mutatja a relatív móltört függvényében. A $\Delta_{21}G/n_1^{\sigma(n)} = f(x_1/n_1^{\sigma(n)})$ reprezentációból a moláris adszorpciós szabadentalpiák és n^s értékét is kiszámítottam (41. ábra, V. táblázat).



40. ábra

Az adszorpciót kísérő szabadentalpiaváltozás 2-klór-fenol(●)- és 4-klór-fenol(○)-víz rendszerekben C_{18} -vermikulit adszorbensen

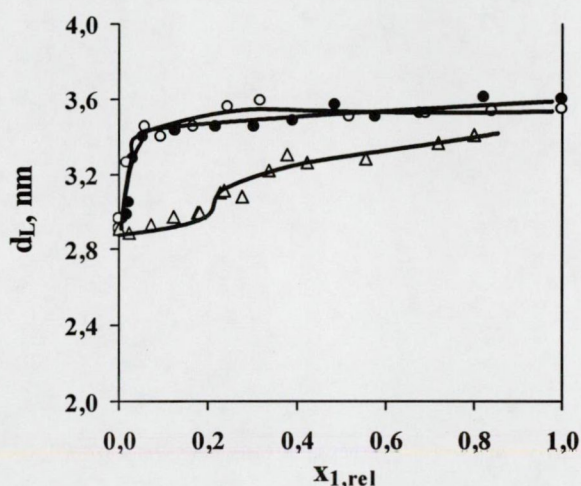


41. ábra

Az adszorpciós többletek és a szabadentalpiaadatok kombinációja C_{18} -vermikulit adszorbensen 2-klór-fenol(●)- és 4-klór-fenol(○)-víz rendszerekben

4.4.2. Bázislaptávolság-változások

A röntgendiffrakcióval mért bázislaptávolság-változásokat az oldatok relatív móltörtjének függvényében a 42. ábra mutatja (néhány értéket a VI. táblázatban tüntettem fel). A többletizotermák a független röntgendiffrakciós mérések eredményeivel jó korrelációt mutatnak. Az organofilizált montmorillonitnál tapasztaltakkal analóg módon viselkednek a rendszerek, a szerves anyag mennyiségének növekedésével a rétegek eltávolodnak egymástól, miközben az 55°-os orientációjú [16] oktadecil-ammónium láncok között az aromás molekulák először mono-, majd többmolekulás rétegben megkötődnek az adszorbens felületén, tulajdonképpen szolvatálják az alkiláncokat.



42. ábra

C₁₈-vermikulit bázislaptávolságának változása a tömbfázis összetételének függvényében 2-klór-fenol(●)-, 4-klór-fenol(○)- és nitro-benzol(Δ)-víz rendszerekben

Az expansió nagysága 0,5-0,7 nm az aromás komponens anyagi minőségétől függően. Az elméleti részben megadott összefüggésekből kiindulva desztillált vízben $d_L = 3,04$ nm az alkiláncok 55°-os dőlésszöge alapján adódó - számított - bázislaptávolság érték (vö. 4.1.2. és 8. ábra).

		d_L , nm
Szárason		2,77
Vízben szuszpendálva		2,91
Szerves szennyező	nitro-benzol	3,41
telített oldatában	2-klór-fenol	3,60
szuszpendálva	4-klór-fenol	3,55

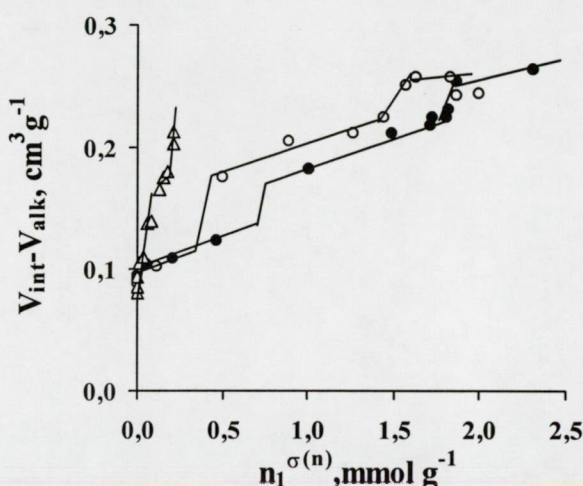
VI. táblázat

A C₁₈-vermikuliton mért bázislaptávolság értékek, vízben és különböző szennyezők vizes oldatában

Az expansziós folyamat során az alkilláncok részben fedik át egymást, az így keletkező térrészekben lehetőség nyílik újabb aromás molekulák interkalációjára, melyek már többmolekulás adszorpciós réteget is alkothatnak.

4.4.3. Az adszorpciós tér jellemzése

Az adszorpciós és a röntgendiffrakciós mérések eredményeinek korábban bemutatott kombinálásával (a “szabad” interlamelláris tér változása az anyagtöbbség függvényében - 43. ábra), szintén felfedezhetjük az adszorpciós “lépcsőket”.

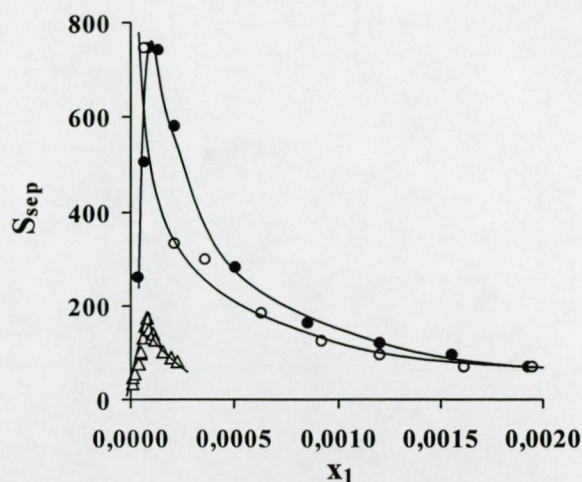


43. ábra.

*C₁₈-vermikulit szabad interlamelláris terének változása
2-klór-fenol(●)-, 4-klór-fenol(○)- és nitro-benzol(Δ)-víz rendszerekben*

Az ábrán követhető a folyamat, ahogyan az adszorbeálódó többlet hatására változik a rétegek közötti térfogat. A hidrofób montmorillonittal végzett méréseknél tapasztaltakhoz hasonló módon viselkednek a rendszerek (telítődés-expanszió váltakozása).

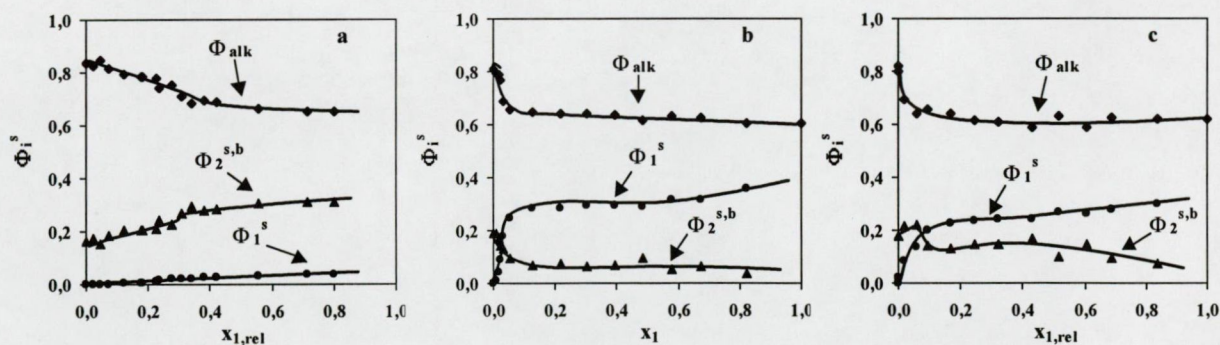
A szerves komponens feldúsulásának mértékét jellemző S_{sep} hányados (44. ábra) az aromás komponens kis móltörtjeinél éri el a maximumot, ami klór-fenolok esetén akár 600-800 körüli érték is lehet. A három aromás molekula közül a nitro-benzolnál a legkisebbek S_{sep} értékei (VI. táblázat). A két klór-fenol izomert jellemző függvény hasonló lefutású, a 2-klór-fenolnál az értékek valamivel nagyobbak, ami a nagyobb mértékű adszorpció következménye.



44. ábra

Az S_{sep} arányszám a 2-klór-fenol(●)-, 4-klór-fenol(○)- és nitro-benzol(Δ)-víz rendszereknél C_{18} -vermikulit adszorbensen

A lamellák közötti tér szerkezetére vonatkozó számítások (19-22) alapján készített rétegeközi összetétel-diagramokat (45. ábra) tanulmányozva nyomon követhetjük, hogy az alkiláncok, a szerves komponens és a víz milyen arányban tölti ki a rendelkezésre álló teret. A két klór-fenol izomert tartalmazó rendszer $\Phi_2^{s,b}$ vízre vonatkozó térfogattörtjeire a 4.3.3. pontban, HDP-montmorillonitnál tett megfigyelések C_{18} -vermikuliton is érvényesek.

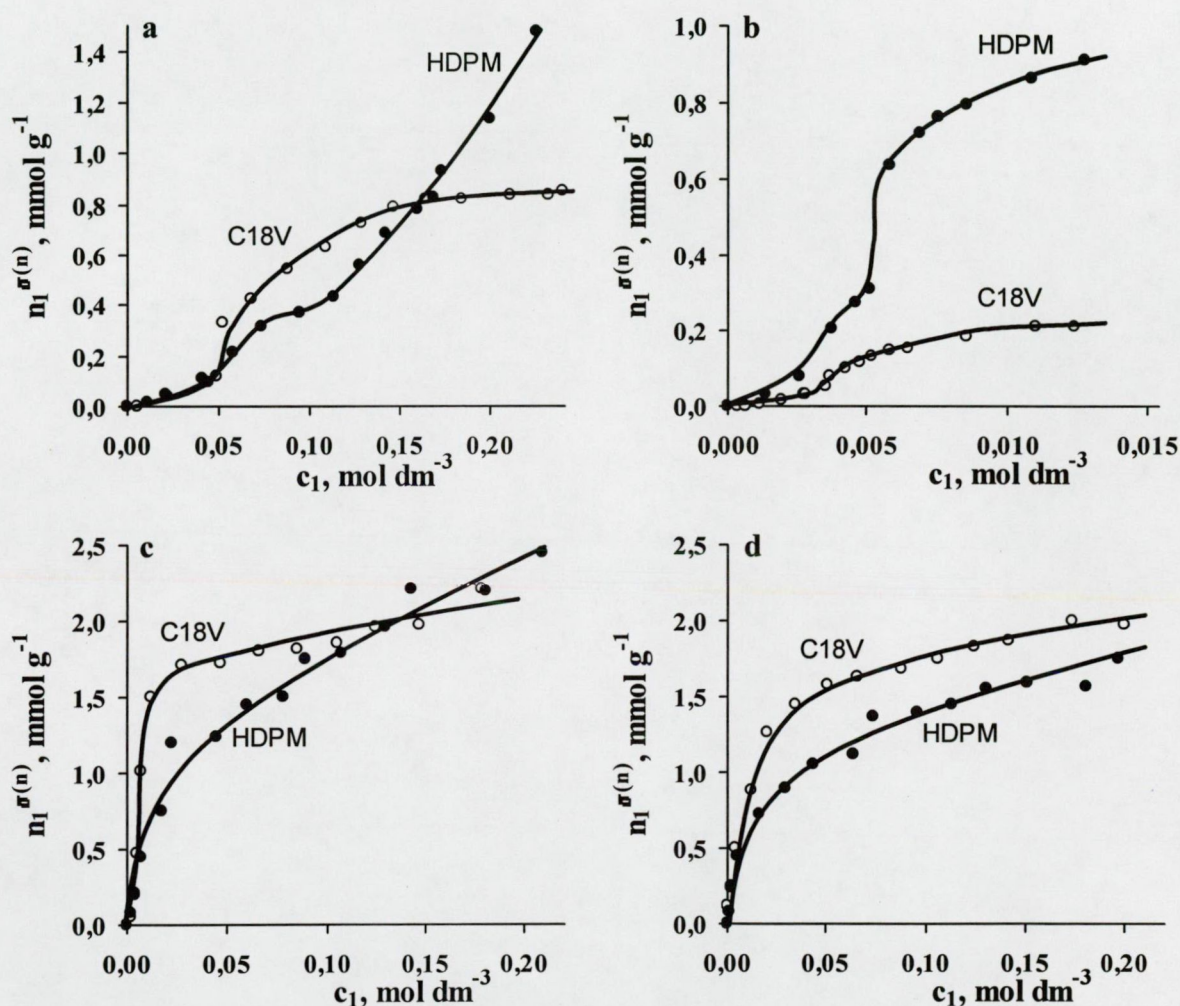


45. ábra

C_{18} -vermikulit adszorbens interlamelláris terének térfogatszázalékos összetétele
a) nitro-benzol(1)-víz(2), b) 2-klór-fenol(1)-víz(2) és c) 4-klór-fenol(1)-víz(2) rendszerekben

4.5. Hidrofób adszorbenseken mért adszorpciós többletek összehasonlítása

Ugyanazon szerves szennyező különböző anyagi minőségű (meghatározza: láncvég, lánc hossz) és mennyiségű (meghatározza: töltéssűrűség, organofilizálás mértéke) alkilláncot tartalmazó hidrofób rétegszilikáton mért anyagtöbblete a szerves szennyező anyagi minőségétől is jelentősen függ. Az abszolút egyensúlyi koncentráció függvényében ábrázolt többletek a 46. ábrán láthatóak.



46. ábra

HDP-montmorilloniton (HDPM) és C_{18} -vermikuliton (C18V) mért adszorpciós többletek összehasonlítása
a) n -pentanol(1)-, b) nitro-benzol(1)-, c) 2-klór-fenol(1)-, és d) 4-klór-fenol(1)-víz(2) rendszerekben

A nitro-benzol pl. HDP-montmorilloniton jóval nagyobb mértékben adszorbeálódik, mint C_{18} -vermikuliton (46.b ábra), ugyanakkor a 4-klór fenol a vermikulit organokomplexén mutat nagyobb mértékű adszorpciót (46.d ábra). Az n -pentanol és a 2-klór-fenol esetén kisebb

egyensúlyi koncentrációknál a vermikulitszármazékon, a szerves szennyező kb. $0,15 \text{ mol/dm}^3$ feletti koncentrációja esetén a montmorillonit organokomplexen mutat nagyobb adszorpciót (46.a-c ábrák).

Amennyiben tehát a célunk a szerves szennyező lehető leghatékonyabb megkötése az interlamelláris térben, az adott típusú és mennyiségű szennyezőre meg kell keresni, illetőleg elő kell állítani a legmegfelelőbb adszorbenst. Az előállítás során szem előtt tartani többek között a következő szempontokat:

- az adszorbens töltéssűrűségének, az adszorbeáló kation minőségének és az organofilizálás mértékének megválasztása optimális legyen (túl kevés/kis méretű alkillánc esetén nem eléggé hidrofób az interlamelláris tér a megfelelő mértékű adszorpcióhoz, túl sok alkillánc sztérikus gátlást jelenthet)
- mivel egyensúlyi folyamatról van szó, az adszorbens az adszorpció egyensúly beállása után már nem adszorbeál több szerves szennyezőt, azaz a tömbfázisban továbbra is marad szennyező anyag. Ki kell tehát dolgozni az adott szennyezőkre a megfelelő technológiát (pl. adszorbensoszlopok sorba kötésével, megfelelő S/L tömegarányok meghatározásával stb.), ami által az egyes lépcsőkben megvalósuló egyensúlyok beállításán keresztül a lehető legjobb elválasztás valósítható meg
- a szerves szennyező lebontása folyamán az adszorbens ne szenvedjen jelentős károsodást, azaz újra felhasználható legyen (pl. egy víztisztítási technológiában).

4.6. Az interkalálódott szerves molekulák lebontása fotooxidációval

A 2-klór-fenol(1)-víz(2)/HDP-montmorillonit rendszer adszorpció s többletízotermájából (23. ábra) megállapítható, hogy az organokomplex 2,0-2,5 mmol g⁻¹ szerves szennyezőt adszorbeál az $x_{1,rel} > 0,7$ relatív összetételeknél, azaz a 2-klór-fenol 0,15 mol dm⁻³ egyensúlyi koncentrációjától a telítésig (0,2167 mol dm⁻³) tartó tartományban. Az izoterma ismeretében a lebontást célzó kísérletekhez gyakorlati megfontolásokból azt az egyensúlyi adszorbeált állapotot hoztam létre, ahol a 2-klór-fenol oldat koncentrációja viszonylag alacsony és az adszorbeált szerves komponens mennyisége az izoterma telítési szakaszának kezdete előtt van (0,5-1,0 mmol g⁻¹). Az adszorpció s egyensúly beállítását követően az interlamelláris térben feldúsult lebontandó szerves szennyezőt vittem be a TiO₂ szuszpenzióba.

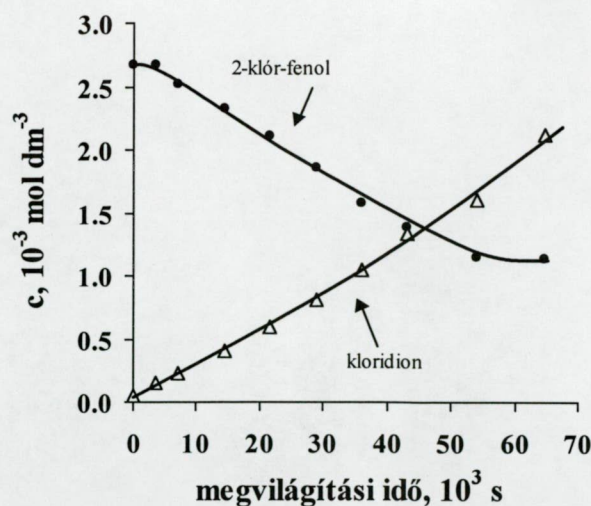
Ebben a fejezetben rendszerek könnyebb kezelése érdekében a következő jelöléseket vezetem be:

HDPM	HDP-montmorillonit (por)
2-CP/HDPM/...	adszorbeált 2-klór-fenolt tartalmazó HDP-montmorillonit komplexet tartalmazó rendszer
2-CP/...	2-klór-fenolt tartalmazó, adszorbens nélkül vizsgált rendszer
.../UV	megvilágított rendszer katalizátor nélkül
.../UV/TiO ₂	TiO ₂ katalizátor jelenlétében megvilágított rendszer

4.6.1. Kis intenzitású bevilágítás

A kísérlet első szakaszában a 2-klór-fenol kicsiny fényintenzitással ($I = (9.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$ einstein dm⁻³ s⁻¹) történő, „kíméletes” lebontását vizsgáltam. 18 órán keresztül világítottam meg a szuszpenziót, mely 5 g 2-CP/HDPM organokomplexet (az adszorbens 0,965 mmol 2-klór-fenolt tartalmazott grammonként) és 1 g titán-dioxidot tartalmazott literenként.

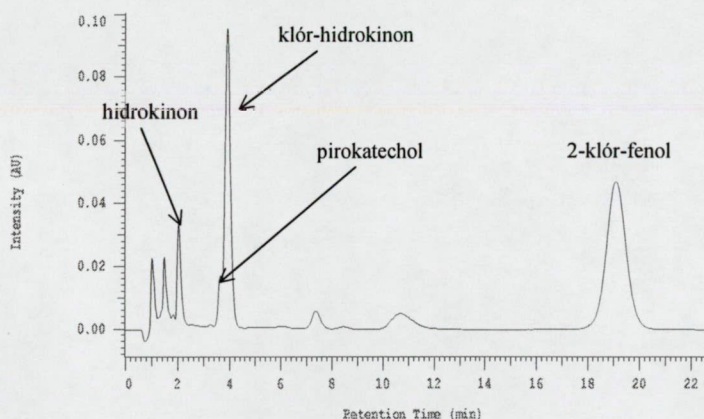
A megvilágított reakció rendszerből meghatározott időközönként vett mintákat analizáltam. A folyadékkromatográfiás mérések eredményei azt mutatták, hogy az adszorbeált 2-klór-fenol közel 50%-a szinte azonnal deszorbeálódik a vizes fázisba. A 47. ábrán jól látható, ahogy a szerves szennyező mennyisége az oldatban folyamatosan csökken, megindul az átalakulása, míg az oldat kloridtartalma folyamatosan (gyakorlatilag lineárisan) növekszik.



47. ábra

A 2-klór fenol átalakulása és kloridion képződése a 2-CP/HDPM/UV/TiO₂ rendszerben

A folyadékkromatográfiás mérések alapján az oldatfázisban aromás átmeneti terméként klór-hidrokinon ($c_{\max} \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$), pirokatechol ($c_{\max} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$), illetve nyomnyi mennyiségben ($c_{\max} < 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) hidrokinon jelent meg az átalakulás kezdetén. A 48. ábrán látható egy tipikus folyadékkromatogram, a VII. táblázatban pedig az ismertetett közttermékek retenciós időit foglaltam össze.



48. ábra

2-klór-fenol heterogén fotokatalitikus lebomlásakor képződő termékek jellemző folyadékkromatogramja

Vegyület	Retenciós idő, perc
2-klór-fenol	19,1
klór-hidrokinon	4,0
pirokatechol	3,6
hidrokinon	2,1
alifás vegyületek	<2

VII. táblázat

Szerves vegyületek folyadékkromatográfiás retenciós idői

Hosszabb megvilágítási időknél már alifás karbonsavak is megjelentek az oldatban, ezek között az ecetsav és a hangyasav volt azonosítható, koncentrációjuk $1 \dots 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ tartományban változott. Az említett termékek mellett az analízis még több, igen kis koncentrációban jelenlevő oxigéntartalmú alifás bomlástermék jelenlétét is kimutatta. A 18 órás megvilágítás során a TOC mérések szerint a teljes szerves széntartalom (TOC)

gyakorlatilag nem változott. Ez azt jelenti, hogy az adott körülmények között a szén-dioxidot eredményező teljes bomlás nem zajlott le.

Röntgendiffrakcióval is vizsgáltam a rendszerek bázislaptávolságának változását az elvégzett műveletek során. Az eredményeket a VIII. táblázatban foglaltam össze.

Minta	d_L , nm
HDP-montmorillonit, száraz	1.75
2-CP/HDPM komplex, száraz	2.55
HDP-montmorillonit, vízben szuszpendálva	2.18
2-CP/HDPM komplex	2.90
+ TiO_2 , vízben szuszpendálva, kiindulási állapot (0 óra)	
2-CP/HDPM komplex	2.30
+ TiO_2 , vízben szuszpendálva, 18 óra reakcióidő után	

VIII. táblázat

Röntgendiffrakciós mérések eredményei különböző HDP-montmorillonit rendszerekre

Az adatokból látható, hogy a módosított agyagásvány bázislaptávolsága megnövekszik, ha azon 2-klór-fenol adszorbeálódik. A vízben szuszpendált 2-klór-fenolt tartalmazó adszorbens rétegeinek távolsága tovább növekedett, ahogy a vízmolekulák beáramlottak az interlamelláris térbe, és beállt az új egyensúly. 18 óra megvilágítás után szignifikánsan csökken a bázislaptávolság, ami azt mutatja, hogy a rétegek közül a 2-klór-fenol egy jelentős része deszorbeálódik, és kikerül az oldatba.

4.6.2. Mineralizáció

A kísérlet második fázisában a szennyezők teljes (szén-dioxidig történő) lebontása volt a cél. Ennek érdekében lényegesen nagyobb intenzitású megvilágítást (nagy nyomású higanygőzlámpa) és az Alkalmazott anyagok és módszerek részben leírtaknak megfelelően más reaktor-elrendezést alkalmaztam.

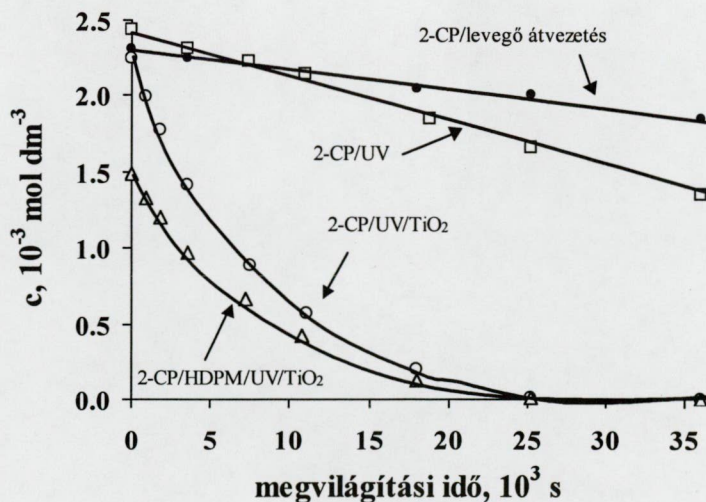
Az említett körülmények között vizsgáltam a 2-klór-fenol oldat közvetlen fotolízisét (2-CP/UV), a 2-klór-fenol átalakulását megvilágított titán-dioxid tartalmú szuszpenzióban (2-CP/UV/ TiO_2) és a HDP-montmorilloniton adszorbeált 2-klór-fenol bomlását megvilágított titán-dioxid szuszpenzióban (2-CP/HDPM/UV/ TiO_2).

A 2-CP/HDPM komplexből, valamint a Degussa P 25 titán-dioxidból készített porkeveréket szuszpendáltam MilliQ-vízben úgy, hogy a szuszpenzió töménysége 5,0 g/l-es legyen a komplexre, 1,0 g/l-es a titán-dioxidra nézve. Az ezeknél a kísérleteknél

használt organokomplex 2-klór-fenol tartalma 0,533 mmol/g volt. (A HDP-montmorillonit tartalmú rendszerekben a szuszpendálást kb. 30 perces ultrahangozással segítetttem elő.) A szuszpenzió reaktorba történő betöltése után folyamatos levegőátvezetéssel biztosítottam az állandó ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³) oldott oxigén koncentrációt.

A 2-CP/HDPM/UV/TiO₂ rendszerben végzett kísérlet esetében az oldatfázisba deszorbeálódó, kiindulási egyensúlyi 2-klór-fenol koncentráció $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ körüli volt, ahogyan az a 49. ábrán is látható. A teljes rendszerben azonban kb. $2,6 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ volt a 2-klór-fenol koncentráció, ezért az adszorbenst nem tartalmazó kísérletekben a kiindulási szerves szennyező koncentrációt $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³-nek választottam.

A 49. ábrán bemutatott mérések szerint 10 órás levegőátvezetéssel a vízben oldott 2-klór-fenol mennyiségének kb. 18 %-a távozik az oldatból. Közele UV fénnnyel megvilágított, levegőztetett 2-klór-fenol oldatban már fotokémiai átalakulások is lejátszódnak. A két hatás együttesen mintegy 45%-kal csökkentette a vízben oldott $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ kiindulási koncentrációjú oldatban a 2-klór-fenol mennyiségét 10 óra alatt. Titán-dioxid hozzáadásával és a szuszpenzió megvilágításával ilyen (45%) mértékű 2-klór-fenol koncentráció csökkenés már 1 óra alatt elérhető volt, és mintegy 7 órás megvilágítás hatására a szuszpenzióban a 2-klór-fenol gyakorlatilag teljesen átalakult. Abban az esetben, amikor ugyanilyen mennyiségű ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ koncentrációnak megfelelő) 2-klór-fenolt agyagásvány organokomplexre adszorbeáltatva vittem be a TiO₂-ot tartalmazó szuszpenzióba, a 2-klór-fenol ugyanennyi megvilágítási idő (~7 óra) alatt teljesen átalakult, noha oldatfázisbéli koncentrációja kisebb volt.

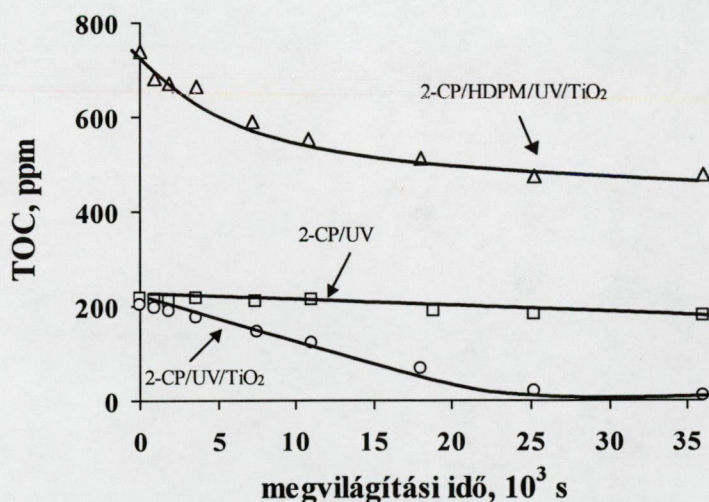


49. ábra

A 2-klór fenol koncentrációjának változása különböző kísérleti körülmények között

Figyelemre méltó, hogy - amint az a 2-CP/HDPM/UV/TiO₂ és a 2-CP/UV/TiO₂ rendszerekben végzett kísérletek összevetéséből látszik - tulajdonképpen a nagy töménységű szuszpenzióban lévő adszorbens árnyékoló hatása az átalakulás szempontjából nem jelentős. Feltételezhetjük, hogy a közegben bekövetkező 2-klór-fenol átalakulás gyorsan követi a S/L határfelületen zajló dinamikus egyensúly beállítását, így a szerves szennyező titán-dioxid fotokatalizátor jelenlétében végbemenő oxidációja, nem pedig a módosított montmorillonitról való deszorpciója a sebességmeghatározó az átalakulás során. A kísérleteknél - a korábban tárgyalt kis intenzitású megvilágításhoz hasonlóan - klór-hidrokinon, pirokatechol, illetve hidrokinon jelent meg aromás közttermékként. (A 2-CP/UV/TiO₂ rendszerben végzett kísérlet esetében szemmel is megfigyelhető volt az összetétel változása a kivett mintákon, mivel a szuszpenzió stabilitása csökkent a reakciótermékek felhalmozódása miatt. A hosszabb megvilágítási időkhöz tartozó, kicsiny köztitermék koncentrációjú minták ismét kevésbé ülepedő szuszpenziók voltak, míg a köztitermék teljes lebomlása után a TiO₂ szuszpenzió visszanyerte eredeti hidrofilitását.)

A 50. ábrán foglaltam össze a TOC mérések eredményeit. (A HDP-montmorillonitot tartalmazó rendszerben a szuszpenzió TOC tartalmát korrigáltam a HDP-kation széntartalmával.)



50. ábra

Az összes szerves széntartalom (TOC) változása különböző kísérleti körülmények között

Az UV fénnel megvilágított katalizátor nélküli oldatban ugyan folyamatosan megy a 2-klór-fenol átalakulása, de a TOC csökkenése csekély, 10 óra után mindössze 18% körüli, ami gyakorlatilag megegyezik a levegőátvezetéssel az oldatból eltávozott 2-klór-fenol koncentrációcsökkenésével, azaz az átalakulás ebben az esetben még hosszabb

megvilágítási időknél sem eredményez teljes mineralizációt. Az aromás köztitermékek közül lényegesen kevesebb klór-hidrokinon ($c_{\max} \approx 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) és kissé több pirokatechol ($c_{\max} \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) képződött, mint a katalizátort is tartalmazó rendszerben.

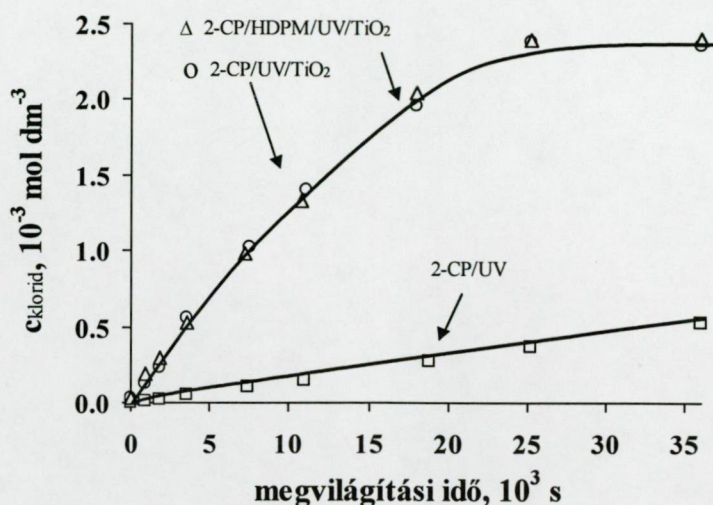
Katalizátor és megvilágítás együttes hatására monoton csökken a TOC (szénatomra számolva mintegy $6,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ sebességgel). A 49. ábrán bemutatott 2-klór-fenol fogyás eredményeit összevetve a TOC változással, megállapítható, hogy a TOC lassabban csökken, mint ahogyan a 2-klór-fenol koncentrációja, összhangban a köztitermékek - klór-hidrokinon ($c_{\max} \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$), hidrokinon ($c_{\max} \approx 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$), pirokatechol ($c_{\max} \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, alifás vegyületek) - tapasztalt megjelenésével.

A 2-CP/HDPM/UV/TiO₂ rendszert vizsgálva a TOC analízis eredményeit a HPLC mérések eredményeivel összevetve megállapítható, hogy a szerves széntartalom csökkenése egyidőben (kb. 7 h megvilágítás után) áll meg a kiindulási 2-klór-fenol, ill. a belőle képződött bomlástermékek eltűnésével. (Az átalakulás során ugyanazok a köztitermékek jelentek meg, mint a 2-CP/UV/TiO₂ rendszerben, továbbá koncentrációik időbeli alakulása is teljesen hasonló volt.)

Fontos kiemelni, hogy ezután a széntartalom már nem változik a rendszerben, azaz az adszorbens tulajdonságait módosító HDP-kation feltételezhetően nem bomlik el a vizsgált időtartamon belül. Annak eldöntésére, hogy az organofilizáló kation leszakad-e az agyagásványról az átalakulás során (pl. a savasodó közegben a montmorilloniton lévő HDP-kationok lecserélődnek-e hidrogénionokra), a 2-CP/HDPM/TiO₂/UV rendszerben végzett kísérlet esetében vett mintáknál a széntartalmat a centrifugálás után kapott felülúszóból is mértem. A 2-klór-fenol és bomlástermékeinek teljes mineralizációja után a széntartalmat már csak az adszorbensen kötött, ill. deszorbeált HDP-kationok szolgáltatják. Mintegy 7 óra megvilágítás után már nem csökken tovább a szuszpenzió széntartalma, jelezve, hogy a HDP-kationok nem oxidálódnak. Ugyanakkor az oldat (felülúszó) széntartalma mindössze 5-10 ppm. Ezen eredmények alapján feltételezhető, hogy az ultrahangozás kis mennyiségű HDP deszorpciót eredményezett, de számottevő mennyiségű HDP-kation nem kerül az oldatba.

A klórozott aromás szennyező bomlása során a fotooxidáció végterméke szén-dioxid, víz és hidrogén-klorid. Ennek megfelelően az oldatfázisban folyamatosan nő a kloridion-koncentráció. A 51. ábrán látható, hogy a 2-CP/UV/TiO₂ és a 2-CP/HDPM/UV/TiO₂ kísérletek esetében a kloridionoknak a rendszerben lévő 2-klór-fenolról történő lehasadása gyakorlatilag ugyanolyan időbeli lefutású, tehát mindkét rendszerben szinte ugyanolyan

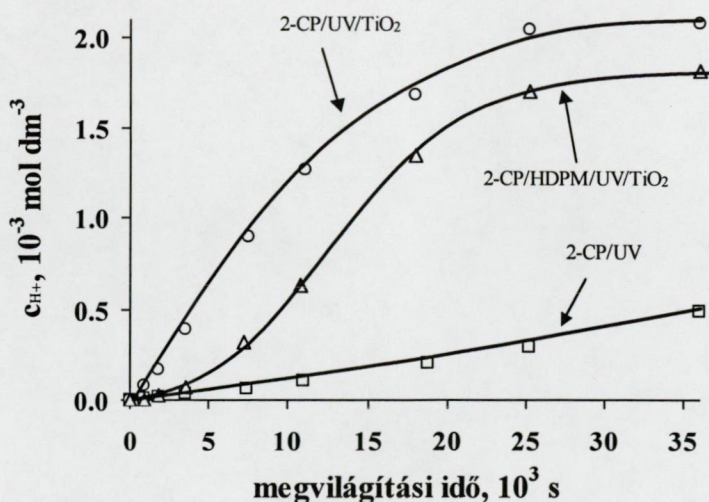
gyorsasággal bomlik le a 2-klór-fenol. A klór-fenol direkt fotolízise során - a korábban bemutatott eredményekkel összhangban - lényegesen lassabb kloridion-felhalmozódást tapasztaltam.



51. ábra

A kloridionok koncentrációjának változása különböző kísérleti körülmények között

A 2-klór-fenol fotolitikus és fotokatalitikus átalakulása során az oldatfázisban csökken a pH. Az 52. ábrán bemutatott görbéken látható, hogy az oldatban (tömbfázisban) a hidrogénion-koncentráció növekedése közel azonos a kloridion-koncentráció növekedésével. Csekély eltérés csak a szuszpendált anyagot tartalmazó átalakulásoknál mutatható ki, ami a titán-dioxid és/vagy a montmorillonit hidrogénion adszorpciójára vezethető vissza.



52. ábra

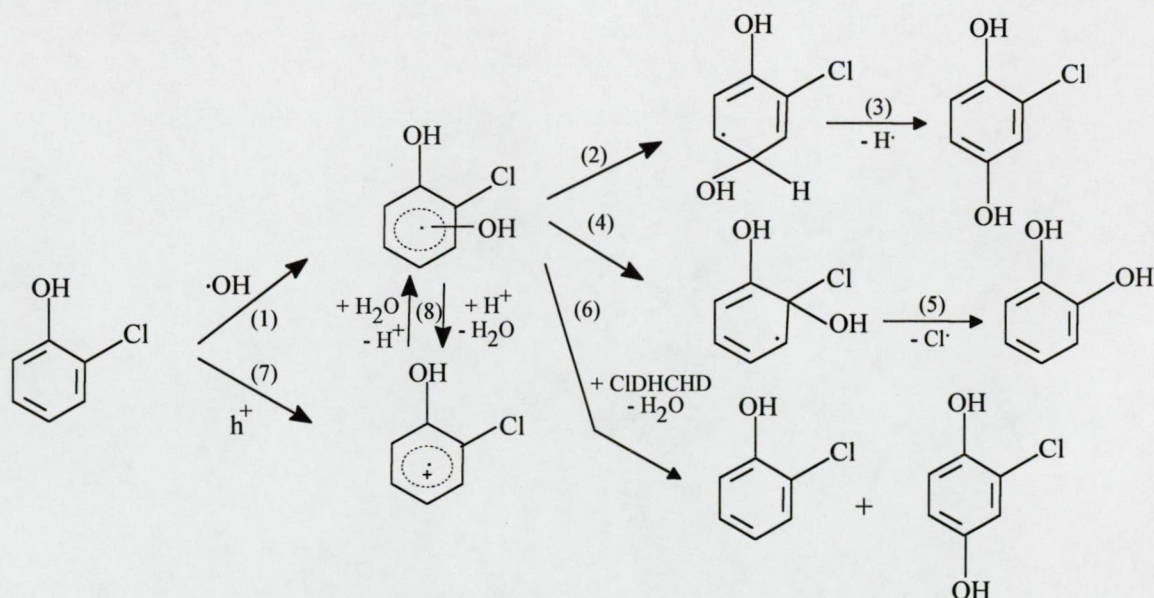
A hidrogénion-koncentrációjának változása különböző kísérleti körülmények között

4.6.3. A 2-klór-fenol lebontásának mechanizmusa

A 2-klór-fenol átalakulásának kezdeti lépéseire az említett publikációkban [102-118] leírt irodalmi analógiákra támaszkodva az ezen dolgozatban ismertetett mérési eredmények alapján az 53. ábrán vázolt mechanizmus javasolható. A katalizátor felületén képződő hidroxilgyök addíciós reakcióba (1) lép a 2-klór-fenollal, ami 2-klór-dihidroxi-ciklohexadienilgyök képződését eredményezi. A para-helyzetű addíciót (2) követő hidrogénatom absztrakció (3) klór-hidrokinon, az orto-helyzetű addíciót (4) követő klóratom absztrakció (5) pirokatechol képződéséhez vezet. A 2-klór-dihidroxi-ciklohexadienilgyök (CIDHCHD) - vízkilépés mellett történő – diszproporcionálódása (6) a 2-klór-fenol visszaképződését és klór-hidrokinon képződését eredményezi.

A 2-klór-fenol molekuláról a katalizátorra történő közvetlen töltésátmenet egy gyökkation kialakulásához vezethet (7), ami nukleofil vízáddíciót (8) követően szintén klór-dihidroxi-ciklohexadienilgyökké alakulhat, amiből akár az ismertetett módon, akár további közvetlen elektronátmenettel lehetőség nyílik a tárgyalt termékek kialakulására.

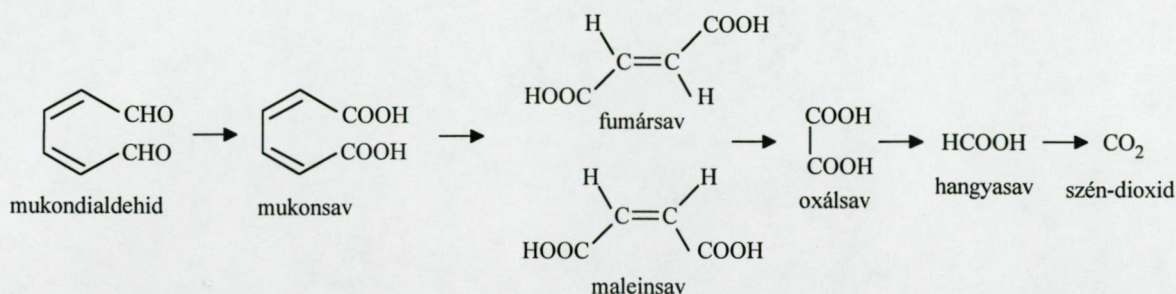
A pirokatecholból és a klór-hidrokinonból az előzőekben ismertetett átalakulások analógiájára trihidroxi-benzol és klór-trihidroxi-benzol képződhet, melyek további oxidációja gyűrűfelnyílást eredményez, így megjelennek az alifás vegyületek (pl. karbonsavak, hidroxilált karbonsavak) az oldatban.



53. ábra

2-klór-fenol fotokatalitikus átalakulásának egyszerűsített mechanizmusa

Az aromás gyűrű felnyílását követő reakciók során többek között mukondialdehid képződik [143-145], melynek egy lehetséges átalakulási sorrendjét [146-147] a 54. ábra szemlélteti.



54. ábra

Aromás gyűrű felnyílását követően képződött termékek egyik lehetséges átalakulási sorrendje

Hasonló lépéseken keresztül történhet a gyűrű felnyílása után klórt és/vagy hidroxil-csoportot szubsztituáltan tartalmazó alifás vegyületek további oxidációja, mely végül a teljes mineralizációhoz, azaz szén-dioxid és víz képződéséhez vezet. Oldott oxigén jelenlétében az említett reakciók mellett peroxigyökök képződésére is számítani lehet, melyek további átalakulási utakat nyithatnak meg.

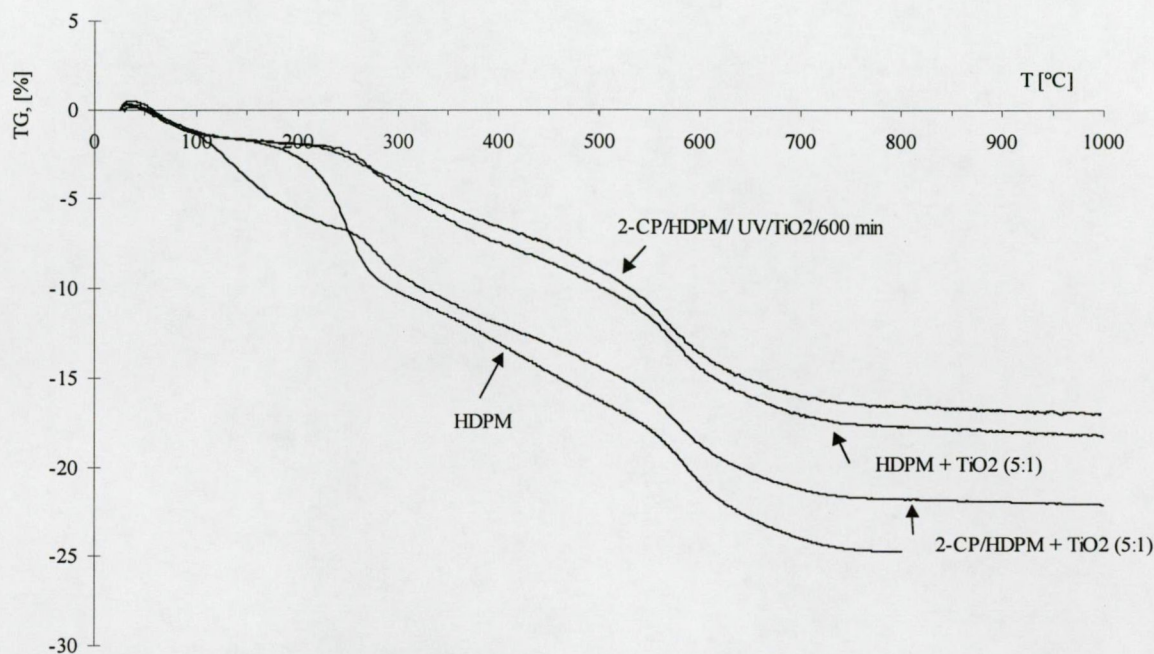
A teljes mineralizáció során képződő szervesetlen vegyületek (víz, HCl, CO₂) már ártalmatlanok a környezetre nézve.

4.6.4. A visszamaradt adszorbens vizsgálata

A kiindulási és az adott idejű megvilágítás után visszamaradt adszorbens összehasonlíthatósága érdekében centrifugálással elválasztottam az oldattól az üledéket (TiO₂+HDP-montmorillonit), majd szobahőmérsékleten megszáritottam. Az így visszanyert légszáraz porokkal termoanalitikai és röntgendiffrakciós méréseket végeztem, valamint hamvasztással meghatároztam a klórtartalmukat.

Az 55. ábrán látható termogravimetriás görbék közül a HDP-montmorillonit:TiO₂ 5:1 tömegarányú porkeverék mintára kapott görbe mutatja, hogy az organofil agyag 200 °C-ig alig veszít a tömegéből (kicsi az adszorbeált víz mennyisége), majd 200 és 750 °C között van egy igen jelentős tömegváltozás. Ezen a szakaszon ég le a HDP-kationok teljes mennyisége. Ebbe a tartományba esik a montmorillonit dehidroxilációs tömegcsökkenése is (endoterm folyamat 550-650 °C között), ami csak néhány % tömegvesztéssel jár. A

változás zömét a szerves anyag égése teszi ki. A 2-CP/HDPM:TiO₂ 5:1 tömegarányú porkeverék mintára kapott TG-görbe azt mutatja, hogy a 100-225 °C tartományban van egy jelentősebb tömegcsökkenés lépcső, ami az adszorbeált 2-klór-fenol termikus deszorpciójára jellemző.

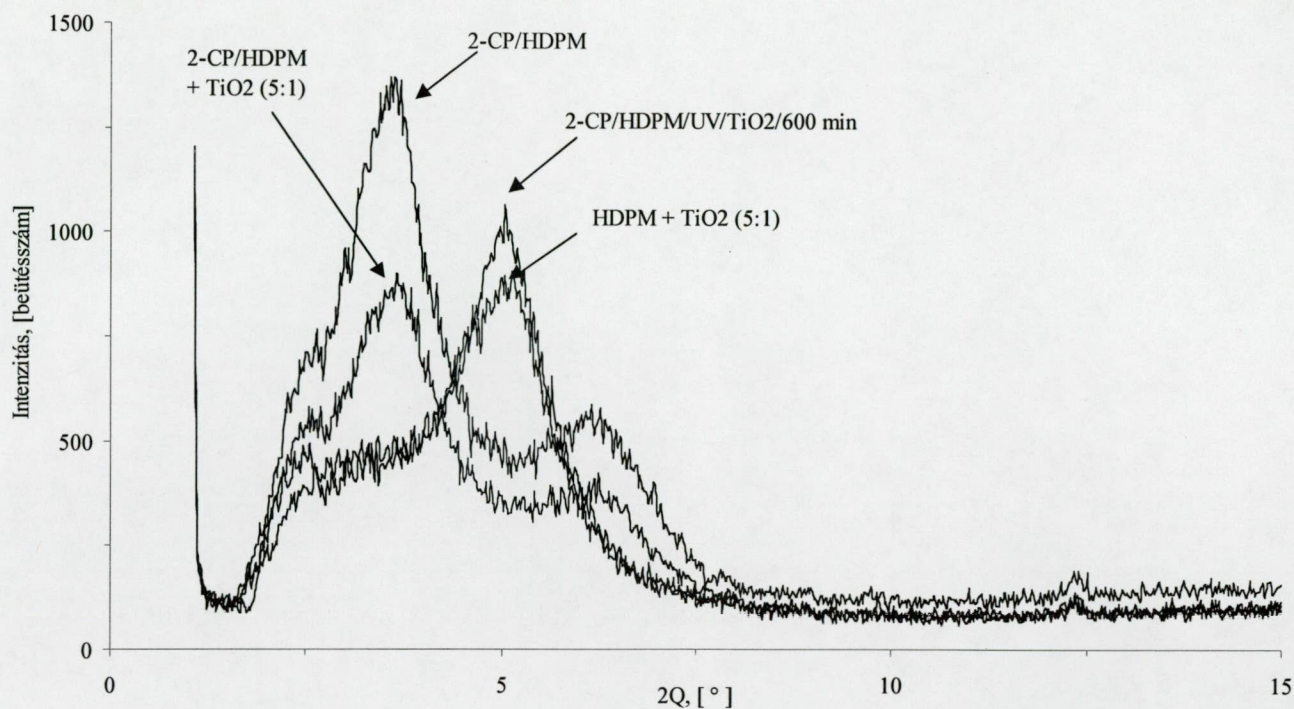


55. ábra

Különböző HDP-montmorillonit minták termoanalitikai görbéi

Megfigyelhető, hogy a 600 perces UV-megvilágítás után visszanyert légszáraz adszorbensre kapott TG-görbe csak jelentéktelen mértékben tér el az eredeti adszorbens TG-görbétől. (A HDPM termogravimetriás görbe a kiindulási termék extrakciós tisztítás előtti állapotról jellemző tömegváltozásokat mutatja be.)

A légszáraz mintákra kapott röntgendiffraktogramok az 56. ábrán láthatóak. Az eredeti HDP-montmorillonitra jellemző 5° (2 Θ) körüli reflexió a 2-klór-fenol adszorpciójával a kisebb szögek felé tolódik el, ami azt mutatja, hogy az organofil agyagásvány lamellákat duzzasztják a 2-klór-fenol molekulák ($d_L = 2,46$ nm). (Megfigyelhető egy másik reflexió is a 2-CP/HDPM minta diffraktogramján ($d_L = 1,43$ nm), ami Na⁺-formában maradt hidrofíl felületek egymáshoz hajlásával magyarázható.) Jól látszik, hogy a 600 perces megvilágítás után visszakapott adszorbens röntgendiffraktogramja alig tér el az eredeti HDP-montmorillonit diffraktogramjától ($d_L = 1,75$ nm).



56. ábra

Különböző HDP-montmorillonit minták röntgendiffraktogramjai

A mintáknál hamvasztással vizsgáltam az összes klórtartalmat is. A IX. táblázat adatai szerint a porminták klórtartalma inorganikus klorid, tehát nem tartalmaznak organikus klórvegyületet, legfeljebb az eredeti mennyiség 1-2 százalékát, összhangban a korábban bemutatott eredményekkel.

Minta	Összes klór, mmol kg ⁻¹
TiO ₂	29,8
HDPM	23,5
HDPM/TiO ₂	25,1
2-CP/HDPM	556,0
2-CP/HDPM/TiO ₂ /UV (600 perc)	31,7

IX. táblázat

Az összes klórtartalom alakulása a különféle szilárd mintákban

5. A gyakorlati felhasználás lehetőségei

Rendkívül fontos, hogy a heterogén fotokatalitikus lebontás után visszamaradó és megfelelő módszerekkel (pl. ülepitéssel) elválasztott adszorbens ill. fotokatalizátort tartalmazó szuszpenzió gyakorlatilag regenerálás nélkül – tehát gazdaságosan - ismét felhasználható.

Ez a tény alapot ad a kutatási eredmények környezetvédelmi gyakorlatban való kipróbálásához ill. a kutatások gyakorlati szempontú folytatásához, amellyel kapcsolatban - szerzőtársakkal - szabadalom [148] benyújtása van folyamatban.

6. Összefoglalás

Munkám során - elsősorban - a különböző felületi töltéssűrűségű rétegszilikátok felületén környezetvédelmi szempontból veszélyes szerves vegyületek híg vizes oldatukból történő adszorpciójának, majd egy hidrofóbizált montmorilloniton megkötött aromás szennyező heterogén fotokatalitikus lebontásának tanulmányozását tűztem ki célul.

Értekezésem *elméleti részében* áttekintést nyújtottam a híg oldatok szilárd felületeken végbemenő adszorpciójának általános jellemzőiről és termodinamikai sajátosságairól, a duzzadó agyagásványok interlamelláris terének szerkezetéről és a heterogén fotokatalitikus lebontás alapvető jellegzetességeiről.

A *kísérleti részben* bemutattam a vizsgált szerves szennyezőket (n-pentanol, nitro-benzol, 2-klór-fenol, 4-klór-fenol), ^amódosított felületű agyagásvány adszorbenseket (HDP-montmorillonit, C₁₈-vermikulit, Na-montmorillonit, Ca-montmorillonit) és ^afotokatalizátort (P25 TiO₂), valamint az alkalmazott technikákat: az adszorpció többletízotermák meghatározásához az immerziós módszert, a bázislaptávolság-változás vizsgálatához a röntgendiffrakciót, a cserélődési entalpia méréséhez az áramlásos mikroklorimetriát valamint a fotokatalitikus lebontáshoz alkalmazott reaktorokat és a minták elemzésénél alkalmazott analitikai eljárásokat (folyadékkromatográfia, TOC-, AOX-, pH-mérés, termogravimetria).

A *mérési eredmények* alapján az alábbiakban foglalom össze megfigyeléseimet:

- Na- és Ca-montmorillonit hidofil felületű agyagásványokon a vizsgált alifás (n-pentanol) és aromás (nitro-benzol) szerves komponensre nézve egyaránt negatív adszorpció tapasztalható az összetételtartomány kezdeti, hosszabb szakaszán, ami szükségszerűen a víz preferált adszorpcióját jelenti az ásvány felületén. A nagy felületi hidrofilitás következtében a vízmolekulák - különösen a Na⁺-ionok erős hidratációs tulajdonsága miatt - erősen kötődnek a felületi kationokhoz. A szerves komponensre vonatkozó negatív többlet maximális értéke csaknem két nagyságrenddel kisebb a Ca-montmorillonit esetén, aminek az az oka, hogy a Ca²⁺-ionok a Na⁺-ionoknál jóval nagyobb elektrosztatikus kölcsönhatást biztosítanak a szilikátrétegek között, ill. a Ca²⁺-ion két pozitív töltését a két szemközti rétegben jelen lévő egy-egy negatív töltés semlegesíti, ami által a kationok „összekapcsolják” a lamellákat. Ennek megfelelően a bázislaptávolság csak kis mértékben (néhány tized nm) növekszik – a többletízotermákkal összhangban – ezeknél az adszorbenseknél, amit a szerves molekulák interkalációja okoz.

- Az n-pentanol(1)-víz(2)/C₁₈-vermikulit rendszerben a teljes összetétel-tartományban pozitív az adszorpció az oldott szerves komponensre nézve, azaz végig a pentanol adszorpciója preferált. A többletek nagysága a telítési tartományban 0,85 mmol/g. Az adszorpciós mérések eredményei a független mérésekből (röntgendiffrakció, mikrokalorimetria) nyert eredményekkel jó korrelációt mutatnak. Az expanzió okozta bázislaptávolság-növekedés eléri az 1 nm-t a szerves komponens interlamelláris térben növekvő mennyiségének hatására. A klaszteres szerkezetű víz a hidrofób alkiláncok közötti térben az adszorbeálódó n-pentanol molekulákkal együtt alakítja ki a rétegek közötti struktúrát egy adott egyensúlyi összetételnél. A lamellák közötti tér szerkezetére vonatkozó számításaim szerint a víztartalom az összetétel-tartomány jelentős részén gyakorlatilag állandó (az interlamelláris tér mintegy 30%-át teszi ki), miközben a szerves komponens mennyisége növekszik a tömbfázis koncentrációjának növekedésével. A szerves komponens feldúsulásának mértéke maximumgörbe szerint változik a tömbfázis összetételének függvényében.

- Az integrális cserélődési entalpiaizoterma alapján az n-pentanol(1)-víz(2)/C₁₈-vermikulit rendszerben az adszorpciós folyamat endoterm: az exoterm adszorpciós hő az interlamelláris expanzió és a vízkiszorítás okozta endoterm hőeffektusok túlkompensálják. A cserélődési folyamat az adott körülmények között nem reverzibilis, az izoterma hiszterézishurokkal rendelkezik. Ennek magyarázata feltehetően az n-pentanol-víz klaszterek létrejöttében és „felbomlásuk” kinetikai gátlásában rejlik: az adszorbeált n-pentanol egy adott összetétel eléréséig lassabban tud az interlamelláris térből a tömbfázisba deszorbeálódni, mivel a felületen kötött alkiláncok immobilizálják az orientáltan adszorbeált amfifil a molekulákat.

- Az n-pentanol(1)-víz(2)/HDP-montmorillonit rendszert szintén a szerves komponens preferált adszorpciója jellemzi a teljes relatív összetétel-tartományban. Az adszorpciós többletizoterma szigmoid típusú görbe. A többletek nagysága a telítési móltört közelében meghaladja az 1,5 mmol/g értéket. A szilikátrétegek az adszorpciós folyamat során jelentős mértékben (>1,2 nm) eltávolodnak egymástól.

- HDP-montmorillonit adszorbensen mindhárom vizsgált aromás szennyező (nitro-benzol, 2-klór-fenol, 4-klór-fenol) híg oldatánál a teljes relatív összetétel-tartományban a szerves komponens pozitív adszorpcióját tapasztaltam ($n_1^{\sigma(n)}$ maximális értékei 1-2,5 mmol/g között vannak). A két klór-fenol izomer közül a 2-klór-fenol nagyobb mértékű adszorpciójának oka az, hogy molekulája jobban polarizálható, ill. kisebb mértékű a szterikus gátló hatás, mint a 4-klór-fenol molekula esetén. Az *Everett-Schay* lineáris reprezentáció ill. az adszorpciós

szabadentalpiaváltozás-függvények és többletizotermák kombinációja alapján meghatároztam a szerves komponensek adszorpciós kapacitását és a moláris szabadentalpiakülönbségeket.

- Az adszorpciós kapacitások és a bázislaptávolság-adatok kombinálásával következtettem az interlamelláris tér szerkezetére. A többletizotermák analízisével kapott eredmények a független röntgendiffrakciós mérések eredményeivel jó korrelációt mutatnak: mindhárom rendszernél jelentős bázislaptávolság-növekedés tapasztalható, a görbe töréspontjai a többletek növekedésével összhangban vannak. A növekedés oka az aromás molekulák interkalációja az interlamelláris térben: a szerves szennyező molekulái behatolnak a szilikát-lamellák közé, és szolvatálják a kationos tenzid alkilláncát. Az expanszió mértéke az aromás komponens anyagi minőségétől függően 0,9-1,5 nm közötti érték. Rendezett rétegek közötti szerkezet alakul ki, melynek átalakulásait három fázisban vázoltam: alacsony szerves szennyező koncentrációknál egy rétegű (monolayer) orientáció alakul ki, majd átmeneti állapot következik, melynek során az alkilláncok átfedik egymást, végül pedig kettősréteg (bilayer) orientáció jön létre (4-klór-fenol). Az adszorpciós és a röntgendiffrakciós mérések eredményeinek kombinálásával az adszorpciót expansziós és telítődési szakaszok váltakozásaként, lépcsős folyamattal jellemezhetjük. A szerves komponens feldúsulásának mértékét jellemző hányados az aromás komponens kis móltörtjeinél akár 600-800 körüli érték is lehet.

- C₁₈-vermikulit adszorbensen szintén mindenhárom aromás szennyező esetén a teljes relatív összetétel tartományban pozitív az adszorpció a szerves komponensre nézve ($n_1^{\sigma(n)}$ maximális értékei 0,7-2,2 mmol/g között vannak). Az alkil-ammónium-montmorillonitnál tapasztaltakkal analóg módon viselkednek a rendszerek, a szerves anyag mennyiségének növekedésével a rétegek eltávolodnak egymástól, miközben az 55°-os orientációjú okta-decil-ammónium láncok között az aromás molekulák megkötődnek. Az expanszió nagysága 0,5-0,7 nm az aromás komponens anyagi minőségétől függően. A folyamat során az alkilláncok részben fedik át egymást, az így keletkező térrészekben lehetőség nyílik újabb aromás molekulák interkalációjára, melyek már többmolekulás adszorpciós réteget is alkothatnak. Az adszorpciós és a röntgendiffrakciós mérések eredményeinek kombinálásával szintén felfedezhetjük az adszorpciós „lépcsőket” ill. a HDP-montmorillonittal végzett méréseknél tapasztaltakkal analóg jelenségeket (telítődés-expanszió váltakozása, feldúsulási hányados).

- Ugyanazon szerves szennyező különböző anyagi minőségű és mennyiségű alkilláncot tartalmazó hidrofób rétegszilikáton mért anyag-többlete a szerves szennyező anyagi minőségétől is jelentősen függ. A nitro-benzol pl. HDP-montmorilloniton jóval nagyobb

mértékben adszorbeálódik, mint C_{18} -vermikuliton, ugyanakkor a 4-klór-fenol a vermikulit organokomplexén mutat nagyobb mértékű adszorpciót.

- Az HDP-organokomplexben adszorbeált 2-klór-fenol jelentős része a TiO_2 -tartalmú szuszpenzióba vitel után szinte azonnal deszorbeálódik a vizes fázisba. A 18 órás, kis intenzitású megvilágítás hatására a szerves szennyező mennyisége az oldatban folyamatosan csökken, annak kloridtartalma - gyakorlatilag lineárisan - növekszik. Az oldatfázisban aromás átmeneti termékként klór-hidrokinon, pirokatechol, illetve nyomnyi mennyiségben hidrokinon jelenik meg az átalakulás kezdetén. Hosszabb megvilágítási időknél alifás karbonsavak (ecetsav, hangyasav) és egyéb, igen kis koncentrációban jelenlevő oxigéntartalmú alifás bomlástermékek is megjelennek. A 18 órás megvilágítás során a teljes szerves széntartalom (TOC) gyakorlatilag nem változik, azaz az adott körülmények között a szén-dioxidot eredményező teljes bomlás nem zajlik le, a bázislaptávolság viszont szignifikánsan csökken, ami azt mutatja, hogy a rétegek közül a 2-klór-fenol egy jelentős része deszorbeálódik, és kikerül az oldatba.

- A szennyező teljes mineralizációjához lényegesen nagyobb intenzitású megvilágítást (nagynyomású higanygőzlámpa) kellett alkalmazni. A klór-fenol direkt fotolízise során lassú átalakulás indul meg a rendszerben. Titán-dioxid fotokatalizátor jelenlétében a 2-klór-fenol teljes mennyisége jóval rövidebb idő alatt – az adott kísérleti körülmények között 7 óra alatt - átalakult (aromás köztermékként a kis intenzitású megvilágításhoz hasonlóan klór-hidrokinon, pirokatechol, illetve hidrokinon jelent az oldatban) mind az adszorbenssel mind az adszorbens nélkül végzett kísérletnél: a nagy töménységű szuszpenzióban lévő adszorbens árnyékoló hatása az átalakulás szempontjából nem volt jelentős. Feltételezhető, hogy a közegben bekövetkező 2-klór-fenol átalakulás gyorsan követi a S/L határfelületen zajló dinamikus egyensúly beállását, így a szerves szennyező titán-dioxid fotokatalizátor jelenlétében végbemenő oxidációja, nem pedig az organokomplexből való deszorpciója a sebességmeghatározó az átalakulás során. Ezt erősítik meg az AOX-mérések eredményei: a fotooxidáció során keletkező kloridionok koncentrációjának változása az adszorbens nélküli és adszorbenst tartalmazó kísérletek esetében ugyanolyan időbeli lefutású, tehát mindkét rendszernél szinte ugyanolyan gyorsasággal bomlik le a 2-klór-fenol.

- A TOC analízis eredményeit a HPLC mérések eredményeivel összevetve megállapítható, hogy a szerves széntartalom csökkenése egyidőben áll meg a kiindulási 2-klór-fenol, ill. a belőle képződött bomlástermékek eltűnésével. Ezután a széntartalom már nem változik a rendszerben, azaz az organofilizáló HDP-kation nem bomlik el a vizsgált időtartamon belül.

- A visszamaradó adszorbensen elvégzett röntgendiffrakciós és termoanalitikai vizsgálatok eredményei alapján az organofilizáló kationok a lebontás során gyakorlatilag változatlanul az adszorbensen maradnak, így az – gyakorlatilag regenerálás nélkül, tehát gazdaságosan – újra felhasználható. A 2-klór-fenol teljes mineralizációja során a környezetre nézve ártalmatlan szervetlen vegyületek (víz, HCl, CO₂) képződnek. Ezek a tények alapot adnak a kutatási eredmények környezetvédelmi gyakorlatban való kipróbálásához ill. a kutatások gyakorlati szempontú folytatásához.

Irodalomjegyzék

- [1] Barrer, R.M.; Brummer, K. *Clays Clay Miner.* **1963**, 3, 959
- [2] German, W. L.; Harding, D. A. *Clays Clay Miner.* **1969**, 8, 213
- [3] Stul, M.S.; Mortier, W.J. *Clays Clay Miner.* **1974**, 22, 391
- [4] Stul, M.S.; Maes, A.; Uytterhoeven, J.B. *Clays Clay Miner.* **1978**, 26, 309
- [5] Stul, M.S.; Uytterhoeven, J.B.; De Bock, J.; Huykens, P.L. *Clays Clay Miner.* **1979**, 27, 377
- [6] Stul, M.S.; De Bock, J. *Clays Clay Miner.* **1985**, 33, 350
- [7] Klumpp, E.; Heitmann, H.; Lewandowski, H.; Schwuger, M.J. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1992**, 89, 181
- [8] Schieder, D.; Dobias, B.; Klumpp, E.; Schwuger, M.J. *Colloids and Surfaces* **1994**, 88, 103
- [9] Dékány, I.; Farkas, A.; Regdon, I.; Klumpp, E.; Narres, H.D.; Schwuger, M.J. *Colloid Polym. Sci.* **1996**, 274, 981
- [10] Dékány, I.; Farkas, A.; Király, Z.; Klumpp, E.; Narres, H.D. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1996**, 119, 7
- [11] Dékány, I.; Szántó, F.; Weiss, A.; Lagaly, G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1985**, 89, 62
- [12] Dékány, I.; Szántó, F.; Weiss, A.; Lagaly, G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1986**, 90, 427
- [13] Marosi, T.; Dékány, I.; Lagaly, G. *Colloid Polym. Sci.* **1992**, 270, 1027
- [14] Marosi, T.; Dékány, I.; Lagaly, G. *Colloid Polym. Sci.* **1994**, 272, 1136
- [15] Regdon, I.; Király, Z.; Dékány, I.; Lagaly, G. *Colloid Polym. Sci.* **1994**, 272, 1129
- [16] Lagaly, G.; Witter, R. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1982**, 86, 74
- [17] Regdon, I.; Dékány, I.; Lagaly, G. *Colloid Polym. Sci.* **1998**, 276, 511
- [18] Regdon, I.; Király, Z.; Dékány, I.; Lagaly, G. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1998**, 109, 214
- [19] Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. *Chemical Reviews* **1993**, 93, 671
- [20] Ruppert, G.; Bauer, R.; Heisler, G. *Chemosphere* **1994**, 28, 1447
- [21] Preis, S.; Kamanev, S.; Kallas, J.; Munter, R. *Ozone Sci. Eng.* **1995**, 17, 399
- [22] Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. *Catal. Today* **1999**, 53, 51
- [23] Dzengel, J.; Theurich, J.; Bahnemann, D.W. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 294
- [24] Yeber, M.C.; Rodriguez, J.; Freer, J.; Baeza, J.; Duran, N.; Mansilla, H.D. *Chemosphere* **1999**, 39, 1679
- [25] Dombi A.; Ilisz I.: *Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában*, A kémia újabb eredményei 86, Akadémiai Kiadó, Budapest 2000
- [26] Fox, M.A.; Dulay, M.T. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 341
- [27] Kamat, P.V. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 267
- [28] Ollis, D. F.; Al-Ekabi, H.: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam 1993
- [29] Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.Y.; Bahnemann, D.W. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69
- [30] Linsebigler, A.L.; Lu, G.; Yates, J.T. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735
- [31] Ilisz, I.; Laszlo, Z.; Dombi, A. *Appl. Catal. A* **1999**, 180, 25
- [32] Ilisz, I.; Dombi, A. *Appl. Catal. A* **1999**, 180, 35
- [33] Fujishima, A.; Rao, T.N.; Tryk, D.A. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2000**, 1, 1
- [34] Matthews, R.W. *J. Catal.* **1988**, 113, 549
- [35] Crittenden, J.C.; Suri, R.P.S.; Perram, D.L.; Hand, D.W. *Water Res.* **1997**, 31, 411
- [36] Matos, J.; Laine, J.; Herrmann, J.M. *Appl. Catal. B. Environ.* **1998**, 18, 281
- [37] Suri, R.P.S.; Liu, J.B.; Crittenden, J.C.; Hand, D.W. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **1999**, 49, 951
- [38] Ruppert, G.; Bauer, R.; Heisler, G. *Chemosphere* **1994**, 28, 1447
- [38] Gibbs, J.W. *Collected Works*, Vol.1, Dower, New York, 1961

- [39] Szántó F.: *A kolloidkémia alapjai*, Gondolat Kiadó, Budapest, 1987
- [40] *Kolloidika* (Szerk.: Rohrsetzer S.), Tankönyvkiadó, Budapest, 1991
- [41] Fóti Gy., Szekrényesi T., Wolfram E. *Kémiai közlemények* **1981**, 55, 397
- [42] Everett, D.H. *Pure Appl. Chem.* **1981**, 53, 2181
- [43] Schay G., Nagy L.Gy.: *Elegyadszorpció folyadék/szilárd és folyadék/gőz határfelületen*, A kémia újabb eredményei 18, Akadémiai Kiadó, Budapest 1974
- [44] Motomura, K.J. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, 110, 294
- [45] Good, R.J. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, 85, 128
- [46] Good, R.J. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, 85, 141
- [47] Good, R.J. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, 110, 298
- [48] Kipling, J.J. *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*, Academic Press, London 1965, p 58
- [49] Everett, D.H. in: *IUPAC Manual Appendix II*, Butterworth, London, 1972
- [50] Everett, D.H. in: Everett, D.H. (Ed.) *Colloid Science*, Vol. 3, p. 66, Chem. Soc., London, 1979
- [51] Noll, L.A.; Burchfield, T.E. *Colloids Surfaces* **1983**, 8, 1
- [52] Nagy, L.Gy.; Schay, G. *Magy. Kém. Folyóirat* **1971**, 77, 113
- [53] Giles, C.H.; MacEwan, T.H.; Nakhwa, S.N.; Smith, D. *J. Chem. Soc.* **1960**, 3973
- [54] Giles, C.H.; Smith, D.; Huitson, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, 47, 755
- [55] Schay, G. *Pure Appl. Chem.* **1976**, 48, 373
- [56] Király, Z.; Dékány, I. *Colloids Surfaces* **1988**, 34, 1
- [57] Schay, G. in: E. Matijevic (Ed.): *Surface and Colloid Science*, Vol. 2, p. 155, Wiley, London, 1969
- [58] Schay, G. in: Everett, D.H. (Ed.) *Prog. Int. Symp. on Surface Area Determination*, p. 273, Butterworth, London, 1970
- [59] Fóti, G.; Nagy, L.Gy.; Schay, G. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1974**, 80, 25
- [60] Schay, G.; Nagy, L.G. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, 38, 302
- [61] Everett, D.H. *Trans. Faraday Soc.* **1965**, 61, 2478
- [62] Fóti, G.; Nagy, L.Gy.; Schay, G. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1973**, 76, 269
- [63] Schay, G. *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, 42, 478
- [64] Everett, D.H. in: Ottewill, R.H.; Rochester, C.H.; Smith, A.L. (Eds.) *Adsorption from Solution*, Academic Press, London, 1983
- [65] Everett, D.H. in: Everett, D.H. (Ed.) *Colloid Science, Specialist Periodical Reports*, Vol. 1, Chap. 2, Chem. Soc., London, 1975
- [66] Dékány, I.; Marosi, T.; Király, Z.; Nagy, L.G. *Colloids Surfaces* **1990**, 49, 81
- [67] Dékány, I.; Szántó, F.; Weiss, A. *Colloids Surfaces* **1989**, 41, 107
- [68] Király, Z.; Dékány, I. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1989**, 85, 3373
- [69] Király, Z.; Dékány, I. *Colloids Surfaces* **1989**, 49, 95
- [70] Király, Z.; Dékány, I. *Coll. Polym. Sci.* **1990**, 268, 687
- [71] Király, Z.; Dékány, I.; Nagy, L.G. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1993**, 71, 287
- [72] Király, Z.; Dékány, I. *Coll. Polym. Sci.* **1989**, 266, 663
- [73] Allen, T.; Patal, R.M. *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, 35, 647
- [74] Kern, H.E.; Piechocki, A.; Brauer, U.; Findenegg, G.H. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1978**, 65, 118
- [75] Liphard, M.; Glanz, P.; Pilarski, G.; Findenegg, G.H. *Prog. Colloid Polym Sci.* **1980**, 67, 131
- [76] Dékány, I.; Zsednai, Á.; Király, Z.; László, K.; Nagy, L. G. *Colloids Surfaces* **1986**, 19, 47
- [77] Dékány, I.; Zsednai, Á.; Király, Z.; László, K.; Nagy, L. G. *Colloids Surfaces* **1987**, 29, 41
- [78] Dékány, I.; Ábrahám, I.; Nagy L. G.; László, K. *Colloids Surfaces* **1987**, 23, 57
- [79] Everett, D.H. *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 965

- [80] Dékány I.: *Folyadékadszorpció és immerziós nedvesedés hidrofíli/hidrofób felületeken*, A kémia újabb eredményei 76, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1993
- [81] Abraham, M.H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1984**, *80*, 153
- [82] Findenegg, G.H. *Calorim. Anal. Thermodyn.* **1985**, *16*, 1
- [83] Findenegg, G.H.; Koch, C.; Liphard, M. in: *Proc. Int. Meeting on Adsorption from Solution*, Bristol, 1982
- [84] Nemecz, E. *Agyagásványok*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972
- [85] Farkas, A.; Dékány, I. *Colloid Polym. Sci.* **2001**, *279*, 459
- [86] Weiss, A.; Mehler, A.; Hoffman, U. *Z. Naturforschg.* **1956**, *11b*, 431
- [87] Weiss, A. *Angew. Chem., Intern. Edit.* **1963**, *2*, 134
- [88] Lagaly, G. *Clays Clay Miner.* **1982**, *30*, 215
- [89] Walling, C.; Weil, T. *Int. J. Chem. Kinet.* **1974**, *6*, 507
- [90] Walling, C. *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 125
- [91] Bandar, J.; Marrison, C.; Kiwi, J.; Pulgarin, C.; Pevinger, P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, *99*, 57
- [92] Cesareo, D.; Di Domenico, A.; Marchini, S.; Passerini, L.; Tosato, M.L. *Environmental Photochemistry of Chlorinated Aromatics in Aqueous Media*, A Review of Data, in: Pelizzetti, E., Serpone, N. (Eds.) *Homogenous and Heterogenous Photocatalysis*, D. Reidel Publishing Comp., Dordrecht, 1986
- [93] Peterson, D.; Watson, D.; Winterlin, W. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1990**, *44*, 744
- [94] Nicole, I.; De Laat, J.; Dore, M.; Duguet J.P.; Suty, H. *Environ. Technol.* **1991**, *12*, 21
- [95] Kogelschatz, U. *Appl. Surf. Sci.* **1992**, *54*, 410
- [96] László, Zs.; Ilisz, I.; Peintler, G.; Dombi, A. *Ozone Sci. Eng.* **1998**, *20*, 421
- [97] Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *37*, 238
- [98] Serpone, N.; Pelizzetti, E. *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, Wiley & Son, New York, 1989, H. Kisch, Chapter 1
- [99] *Környezetegészségügyi toxikológia* (KÖTKORC jegyzet) Szeged, 1994
- [100] *Környezetegészségtan* (Szerk.: Dési I.) Szeged, 1995
- [101] Halász, J.; Hannus, I.; Kiricsi Imre *A környezetvédelmi technológia alapjai*, Szeged, 1998
- [102] *Környezettechnika* (Szerk.: Barótfi István) Környezetvédelmi és Településfejlesztési Minisztérium, Budapest, 1991
- [103] Sehili, T.; Boule, P.; Lemaire, J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1989**, *50*, 117
- [104] D'Oliveira, J.C.; Al-Sayyed, G.; Pichat, P. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 990
- [105] Kochany, J.; Bolton, J.R. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5116
- [106] Kawaguchi, H. *Environ. Technol.* **1993**, *14*, 289
- [107] Cunningham, J.; Sedlak, P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, *77*, 255
- [108] Serpone, N.; Maruthamuthu, P.; Pichat, P.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *85*, 247
- [109] Theurich, J.; Lindner, M.; Bahnemann, D.W. *Langmuir* **1996**, *12*, 6368
- [110] Ku, Y.; Leu, R.M.; Lee, K.C. *Water Res.* **1996**, *30*, 2569
- [111] Apak, R.; Hugul, M. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1996**, *67*, 221
- [112] Gerdes, R.; Wohrle, D.; Spiller, W.; Schneider, G.; Schnurpfeil, G.; SchulzEkloff, G. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *65*, 111
- [113] Rideh, L.; Wehrer, A.; Ronze, D.; Zoulalian, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 4712
- [114] Chen, J.N.; Chan, Y.C.; Lu, M.C. *Water Sci. Technol.* **1999**, *39*, 225
- [115] Rideh, L.; Wehrer, A.; Ronze, D.; Zoulalian, A. *Catal. Today.* **1999**, *48*, 357
- [116] Li, X.J.; Cubbage, J.W.; Tetzlaff, T.A.; Jenks, W.S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8509
- [117] Li, X.J.; Cubbage, J.W.; Jenks, W.S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8525
- [118] Lin, J.G.; Ma, Y.S. *J. Environ. Eng. – ASCE* **2000**, *126*, 130
- [119] Doong, R.A.; Maithreepala, R.A.; Chang, S.M. *Water Sci. Technol.* **2000**, *42*, 253

- [120] Howe, R. F.; Grätzel *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4495
- [121] Matthews R.W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* **1984**, *80*, 457
- [122] Izumi, I.; Fan, F.-R.F.; Bard A. J. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 218
- [123] Cundall, R.B.; Rudham, R.; Salim, M. S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* **1976**, *72*, 1642
- [124] Lipczynska-Kochany, E.; Kochany, J.; Bolton, J.R. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **1991**, *62*, 229
- [125] Martin, S.T.; Lee A.T.; Hoffmann M.R. *Env. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 2567
- [126] Howe, R.F.; Grätzel *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3906
- [127] Micic, O.I.; Zhang, Y.; Cromack, K.R.; Trifunac, A.D.; Thurnauer, M.C. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7277
- [128] A. Weissberger - S.E. Proskauer - A.J. Riddick - E.E. Toops jr.: *Technique of Organic Chemistry*, Vol. VII, Organic Solvents, Intersci. Publ. Inc., New York
- [129] *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds* (Ed.: H. Stephen - T. Stephen), Vol. 1, Pergamon Press, New York, 1979
- [130] Perry, J.H.: *Vegyeszmérnökök kézikönyve*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968
- [131] Herrmann, J. M.; Disdier, J.; Pichat, P. *J. Catal.* **1988**, *113*, 72
- [132] Mu, W. ; Herrmann, J. M.; Pichat, P. *Catal. Letters* **1989**, *3*, 73
- [133] Terzian, R.; Serpone, N.; Minero, C.; Pelizzetti, E. *J. Catal.* **1991**, *128*, 352
- [134] Tabata, S.; Nishida, H.; Masaki, Y.; Tabata, K. *Catal. Letters* **1995**, *34*, 245
- [135] Csányi L., Farsang Gy., Szakács O.: *Műszeres Analízis*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1974
- [136] Zettlemoyer, A.Z.; Young, G.J.; Chessick, J.J. *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 962
- [137] Slabaugh, W.H.; Hiltner, P.A. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 4295
- [138] Slabaugh, W.H.; Carter, L.S. *J. Colloid Sci.* **1968**, *27*, 235
- [139] Slabaugh, W.H.; StClair, A.D. *J. Colloid Interface. Sci.* **1969**, *29*, 586
- [140] Lagaly, G.; Stange H.; Weiss A. *Kolloid Z. u. Z. Polymere* **1972**, *250*, 675
- [141] Brindley, G.W.; Satyabrata, R. *The American Mineralogist* **1964**, *64*
- [142] Theng, B.K.G *Clay Miner.* **1966**, *7*, 1
- [143] Goodman, J.; Steigman, J. *J. Phys Chem.* **1958**, *62*, 1020
- [144] Srinivasan, T.K.K.; Balakrishnan, I.; Reddy, M.P. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 2071
- [145] Balakrishnan, I.; Reddy, M. P. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 1273
- [146] Getoff, N. *Proc. Ind. Ac. Sci. Chem. Sci.* **1993**, *105*, 373
- [147] Scheck, C.K.; Frimmel, F. H. *Water. Res.* **1995**, *29*, 2346
- [148] Dékány I., Dombi A., Farkas A., Mogyorósi K., Ilisz I.: Eljárás vizek szerves szennyezőinek fotooxidációs lebontására organofil bentonit alkalmazásával (szabadalom benyújtása folyamatban, 2001)

Summary

The aim of my work was to study the adsorption of environmentally dangerous organic compounds from dilute aqueous solutions on the surface of layer silicates with different surface charge densities, as well as to investigate the heterogeneous photocatalytic degradation of an aromatic pollutant adsorbed on hydrophobized montmorillonite.

In the *theoretical part* of my thesis I review the general characteristics and thermodynamic properties of the adsorption of dilute solutions on solid surfaces, the structure of the interlamellar space of swelling clay minerals and the main characteristics of heterogeneous photocatalytic degradation.

In the *experimental part* I describe the organic pollutants (n-pentanol, nitrobenzene, 2-chlorophenol and 4-chlorophenol), the surface-modified clay mineral adsorbents (HDP-montmorillonite, C₁₈-vermiculite, Na-montmorillonite and Ca-montmorillonite) and the photocatalyst (P25 TiO₂) studied. The methods and equipment used are also presented: the immersion technique for the determination of adsorption excess isotherms, X-ray diffraction for the determination of changes in basal spacing, flow microcalorimetry for measuring the enthalpy of displacement, the reactors used in photocatalytic degradation experiments and analytical methods used for the analysis of samples (liquid chromatography, measurement of TOC, AOX and pH, thermogravimetry).

Based on the *experimental results* my observations can be summarized as follows:

— On Na-montmorillonite and Ca-montmorillonite, clay minerals with hydrophilic surface, both the aliphatic (n-pentanol) and the aromatic (nitrobenzene) component studied show negative adsorption over an extended part of the initial section of the concentration range: this means preferential adsorption of water on the surface of these minerals. Due to the strongly hydrophilic nature of the surface (especially because of the extensive hydration of Na⁺ ions), water molecules are strongly bound to the surface cations. In the case of Ca-montmorillonite the maximal value of the negative excess relative to the organic component is nearly two magnitudes lower than in the case of Na-montmorillonite. The reason for this is that Ca²⁺ ions provide a much stronger electrostatic interaction between the silicate layers: the two positive charges of the Ca²⁺ ion are neutralized by two negative charges located on opposite surfaces; in this way the cations "bind" the layers together. Accordingly, in this adsorbent the increase in basal spacing caused by the intercalating organic molecules is minimal (a few tenths of a nanometer only), in agreement with the characteristics of the excess isotherms measured.

— In the n-pentanol(1)-water(2)/C₁₈-vermiculite system positive (preferential) adsorption of the dissolved organic component was observed over the entire concentration range. In the vicinity of saturation concentration the values of adsorption excesses are 0.85 mmol/g. Adsorption data show a good correlation with results obtained in independent measurements (X-ray diffraction, microcalorimetry). The increase in basal spacing due to expansion brought about by the presence of increasing amounts of the organic component in the interlamellar space may be as high as 1 nm. The interlamellar structure at a given equilibrium composition is formed by the concerted action of the clustered water between the alkyl chains and of the adsorbed n-pentanol molecules. My calculations show that the amount of water in the interlamellar space is practically constant (about 30 percent of the interlamellar volume) over a significant portion of the concentration range, whereas the amount of adsorbed organic component increases as its concentration is increased in the bulk phase. Enrichment of the interlamellar space in organic component (separation factor) as a function of its concentration in the bulk phase shows a maximum.

— According to the integral enthalpy isotherm of displacement, in the n-pentanol(1)-water(2)/C₁₈-vermiculite system the adsorption process is endothermic: the exothermic heat of adsorption is overcompensated by the endothermic effects of interlamellar expansion and water displacement. Under the conditions studied the displacement process is not reversible, the isotherm has a hysteresis loop. A possible explanation for this phenomenon is the formation of n-pentanol/water clusters and the kinetic inhibition of their "disassembly": below a certain concentration, the desorption of adsorbed n-pentanol from the interlamellar space into the bulk phase is slower, because the amphiphilic molecules adsorbed in an oriented fashion are immobilized by the alkyl chains bound to the surface.

— Preferential adsorption of the organic component over the entire concentration range is also characteristic of the n-pentanol(1)-water(2)/HDP-montmorillonite system. The adsorption excess isotherm has a sigmoid shape. In the vicinity of saturation concentration the value of excesses exceeds 1.5 mmol/g. The distance between the silicate layers increases significantly (by more than 1.2 nm) during the adsorption process.

— On HDP-montmorillonite, in dilute solutions of all three aromatic pollutants studied (nitrobenzene, 2-chlorophenol and 4-chlorophenol) positive adsorption was observed over the entire relative composition range (the maximal values of $n_1^{\sigma(n)}$ fall between 1.0 and 2.5 mmol/g). Higher adsorption of 2-chlorophenol as compared to that of 4-chlorophenol occurs because 2-chlorophenol is easier to polarize and steric hindrance is weaker than in the case of

4-chlorophenol. The adsorption capacities of the organic components and molar free enthalpy differences were determined on the basis of the *Everett-Schay* linear representations and a combination of functions of changes in free enthalpy of adsorption with excess isotherms.

- The structure of interlamellar space was inferred from the combination of adsorption capacities with basal spacing values. Results obtained by the analysis of excess isotherms are in good agreement with those derived from independent X-ray diffraction measurements. A significant increase in basal spacing is observed in all systems. Breakpoint positions in the excess isotherms tally with the increases in excesses. Increases in basal spacing are due to the intercalation of aromatic molecules in the interlamellar space: organic pollutant molecules penetrate between the silicate lamellae and solvate the alkyl chains of the cationic surfactant. The magnitude of expansion is 0.9 to 1.5 nm, depending on the nature of the aromatic compound used. An ordered structure is formed between the layers, the transformations of which may be characterized by three phases. At low concentrations of the organic pollutant a monolayer is formed, followed by a transition state in which the alkyl chains overlap; finally a bilayer is formed (in the case of 4-chlorophenol). Combination of adsorption measurements with X-ray diffraction data reveals that adsorption can be described as a step-by-step process with alternating expansion and saturation phases. The separation factor of the organic component may be as high as 600 to 800 at low molar fractions of the aromatic compound.

— On octadecylammonium-vermiculite adsorbent, positive adsorption of all three aromatic compounds was also observed over the entire composition range (the maximal values of $n_1^{\sigma(n)}$ fall between 0.7 and 2.2 mmol/g). These systems behave in a manner analogous to that observed for alkylammonium-montmorillonite: the distance between the layers increases with increasing concentrations of the organic compound, the aromatic molecules are meanwhile bound among the octadecylammonium chains oriented at 55°. The magnitude of expansion is 0.5-0.7 nm depending on the nature of the organic compound. During the process the alkyl chains partially overlap; the excess space formed in this way allows the intercalation of further aromatic molecules which may then form multimolecular adsorption layers. By combining results from adsorption measurements and X-ray diffraction studies, phenomena analogous to those observed for HDP-montmorillonite are revealed also in this case ("stepwise" adsorption, alternation of expansion and saturation phases, high separation factor at low concentrations).

— Adsorption excesses measured for a given organic pollutant on hydrophobic layer silicates carrying varying amounts of different alkyl chains are also highly dependent on the quality of the organic pollutant. For example, nitrobenzene is adsorbed by HDP-montmorillonite to a much higher extent than on C₁₈-vermiculite, whereas 4-chlorophenol is adsorbed better by the vermiculite organocomplex.

— A significant portion of 2-chlorophenol adsorbed on the HDP-organocomplex is desorbed nearly immediately after transfer to TiO₂ suspension. During an 18-hour illumination using low light intensity, the concentration of the organic pollutant in the solution decreases steadily, and chloride concentration increases practically linearly. At the beginning of the degradation process the aromatic intermediates chlorohydroquinone, pyrocatechol and trace amounts of hydroquinone can be detected in the bulk phase. After prolonged illumination aliphatic carboxylic acids (acetic acid, formic acid) and very small amounts of other oxygen-containing degradation products also appear. During the 18-hour illumination the total organic carbon (TOC) content of the system remains practically constant: this means that under the given conditions total decomposition yielding carbon dioxide does not occur. Basal spacing, however, decreases significantly, indicating that a large proportion of 2-chlorophenol is desorbed and migrates to the bulk phase.

— Total mineralization of the pollutant requires substantially higher light intensities. For this purpose high-pressure mercury lamps had to be used. Direct photolysis of 2-chlorophenol is a slow process. In the presence of titanium dioxide photocatalyst the entire amount of 2-chlorophenol is degraded in a much shorter time (in 7 hours under the experimental conditions applied) in both types of experiments (with or without the adsorbent), indicating that the shading effect of high amounts of suspended adsorbent is not significant as far as the degradation process is concerned. Just like in the experiments using low-intensity illumination, formation of the aromatic intermediates chlorohydroquinone, pyrocatechol and hydroquinone was observed. It may be assumed that the conversion of 2-chlorophenol in the bulk phase quickly follows the establishment of the dynamic equilibrium at the S/L interface. Thus, the rate limiting step of the process is photooxidation of the organic pollutant in the presence of titanium dioxide catalyst rather than its desorption from the organocomplex. This conclusion is supported by the results of AOX measurements: changes in the concentration of chloride ions produced by photooxidation follow the same course in both types of experiments (with and without adsorbent), i.e. in both systems 2-chlorophenol is degraded at nearly the same rate.

— By correlating the results of TOC measurements with HPLC data it can be established that the decrease in organic carbon content stops concurrently with the disappearance of the starting material, 2-chlorophenol (and its decomposition products). Total organic carbon content of the system remains constant after this point, i.e. the organophilizing HDP cations are not destroyed within the time span of the experiment.

— X-ray diffraction and thermoanalytic studies carried out on the depleted adsorbents show that the organophilic cations remain practically unchanged on the adsorbent during photooxidative degradation. Therefore, the adsorbent may be reused economically, without regeneration. Total mineralization of 2-chlorophenol yields inorganic compounds (water, HCl, CO₂) harmless to the environment. These facts provide an initiative for the application of the results in the practice of environmental protection, as well as for extending this line of research in a practically oriented direction.

Publikációs lista

Tudományos közlemények a témában

1) I. Dékány, A. Farkas, Z. Király, Z., E. Klumpp, H.D. Narres

Interlamellar adsorption of 1-pentanol from aqueous solution on hydrophobic clay mineral.

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 119:7-13, 1996.

2) I. Dékány, I., A. Farkas, I. Regdon, E. Klumpp, H.D. Narres, M.J. Schwuger

Adsorption of nitrobenzene and n-pentanol from aqueous solution on hydrophilic and hydrophobic clay minerals.

Colloid and Polymer Science 274:981-988, 1996.

3) A. Farkas, I. Dékány

Interlamellar adsorption of organic pollutants in hydrophobic montmorillonite.

Colloid and Polymer Science 279:459-467, 2001.

4) Farkas, A., Dékány, I.

Szerves szennyezők interlamelláris adszorpciója organofilizált montmorillonit-adszorbensen.

Magyar Kémiai Folyóirat (közlésre elfogadva, 2001)

5) A. Farkas, I. Dékány .

Interlamellar adsorption of organic pollutants on hydrophobic vermiculite.

Progress in Colloid and Polymer Science (közlésre elfogadva, 2001)

6) A. Farkas, K. Mogyorosi, I. Dékány, I. Ilisz, A. Dombi

Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol adsorbed on hydrophobic clay in TiO₂ suspensions

Environmental Science and Technology (közlésre benyújtva, 2001)

7) Dékány I., Dombi A., Farkas A., Mogyorósi K., Ilisz I.

Eljárás vizek szerves szennyezőinek fotooxidációs lebontására organofil bentonit alkalmazásával

Magyar Szabadalom (eljárás folyamatban, benyújtva: 2001. szeptember)

Előadások és poszterek nemzetközi és hazai konferenciákon

1) I. Dékány, A. Farkas, Z. Kiraly, E. Klumpp, H.D. Narres

Interlamellar adsorption of organic pollutants from water on hydrophobic clay minerals

209th ACS National Meeting

2-9 April, 1995, Anaheim, California, USA *Abstracts of papers coll. p116*

2) I. Dékány, A. Farkas, Z. Kiraly, E. Klumpp, H.D. Narres

Interlamellar adsorption of n-pentanol and nitrobenzene from water on hydrophobic clay minerals

Euroclay 95, Clays and Clay Minerals Science

20-25 August, 1995, Leuven, Belgium *Abstracts of papers coll. p135*

3) Farkas, A., Dékány, I.

Nitrobenzol és klórozott fenolok megkötése hidrofóbizált rétegszilikátokon

The 6th Symposium on Analytical and Environmental Problems

30 September, 1999, Szeged, Hungary *Abstracts of papers coll. p77*

4) I. Dékány, A. Farkas

Adsorption of organic pollutants from aqueous solutions on hydrophobic clays

Bouyoucos Conference. Environmental Chemistry at the Clay-Water Interface

6-9 March, 2000, Honolulu, Hawaii *Abstracts of papers coll. p29*

5) I. Dékány, A. Farkas

Adsorption of organic pollutants from aqueous solutions on hydrophobic clays

13th International Symposium on Surfactants in Solution (SIS – 2000)

11-16 June, 2000, Gainesville, Florida, USA *Abstracts of papers coll. p222*

6) A. Farkas, I. Dékány

Adsorption of organic pollutants from aqueous solutions on hydrophobic vermiculites

3rd International Conference of the Kolloid-Gesellschaft e.V., Colloids 2000

25-28 September, 2000, Budapest, Hungary *Abstracts of papers coll. p121*

Tudományos közlemény témán kívül

S. Puskás, J. Balázs, A. Farkas, I. Regdon, O. Berkesi, I. Dékány.

The significance of colloidal hydrocarbons in crude oil production Part 1. New aspects of the stability and rheological properties of water-crude oil emulsions.

***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 113:279-293, 1996.**

Köszönetnyilvánítás

Őszinte köszönetemet szeretném kifejezni Dr. Dékány Imre tanszékvezető egyetemi tanárnak, amiért lehetővé tette, hogy az évekkel korábban elkezdett munkát folytathassam a Kolloidkémia Tanszéken, témavezetőként iránymutatásával, értékes elméleti és gyakorlati tanácsaival segítette munkámat.

Köszönöm a Kolloidkémiai Tanszék minden dolgozójának munkám során nyújtott támogatását. Külön szeretném megköszönni Mogyorósi Károly Ph.D. hallgatónak a kísérlet-sorozat utolsó szakaszában nyújtott önzetlen segítségét.

Dr. Ilisz István tanársegéd a folyamatos szakmai segítségnyújtás mellett a barátságával is megtisztel immár hosszú évek óta. Bátorítása nélkül bele sem mertem volna kezdeni. Mindent köszönök. Remélem, hogy megvalósulnak majd közös terveink.

Köszönöm továbbá az Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék Dr. Dombi András vezette Környezetkémiai kutatócsoportjának támogatását.

Köszönöm Szüleimnek, hogy mindig bíztak és bíznak bennem és a legnehezebb pillanatokban is számíthatok rájuk. Köszönet Andinak, Bélának, Bencének és Nagyszüleimnek a szeretetért, mellyel körülvettek és körülvesznek.

Köszönöm Bujdosó Imre barátomnak, hogy mindig számíthattam rá, bármilyen problémával is küszködtem. Nem ismerek nála jobb rendszergazdát.

Végül, de nem utolsósorban köszönöm Aninak, hogy mellettem áll, és elhiszi nekem, hogy valóra válhatnak az álmaink.

2001. augusztus