

B3608

*Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei*

---

**Vizek szerves mikroszennyezőinek fotokatalitikus  
oxidációja**



**Ilisz István**

**József Attila Tudományegyetem  
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék  
Szeged  
1998**

## 1. Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben sajnálatos módon egyreinkább megfigyelhető a hidroszféra növekvő mértékű elszennyeződése. A háztartásokban képződő, valamint az ipari, illetve a mezőgazdasági eredetű szennyvizek nagy része ugyan hatékonyan tisztítható a konvencionális biológiai, illetve fizikai-kémiai szennyvízkezelési eljárásokkal, az élővizekbe azonban egyre nagyobb mennyiségben jutnak olyan toxikus (elsősorban ipari eredetű) anyagok, amelyek nem távolíthatók el a hagyományosnak számító vízkezelési módszerekkel. Ezen egyre súlyosbodó környezeti probléma eredményes megoldásához a kémiai úton végrehajtott víztisztítási technológiák fejlesztése is szükségesszerűvé vált. Az új kihívásoknak megfelelni tudó módszerek tanulmányozása a kémiai úton végrehajtott víztisztítás területének rohamos fejlődését indította el, és már manapság is a gyakorlati életben jól hasznosítható eredményeket szolgáltat. Ezen új módszereket összefoglaló néven *nagyhatékonyágú oxidációs eljárásoknak* ("Advanced Oxidation Processes") nevezik.

A nagyhatékonyágú oxidációs eljárások között az 1970-es évek vége óta sorra jelennek meg a különféle félvezető anyagokat hasznosító víztisztítási módszerek. Ezen ún. *heterogén fotokatalitikus eljárások* szilárd félvezető anyagok és megfelelő hullámhosszúságú megvilágítás együttes alkalmazásán alapulnak. Jelentőségüket a napjainkig felhalmozódott kísérleti tapasztalatok igazolják, melyek szerint megfelelő körülmények között a félvezetők mind a napenergia kémiai energiává való átalakításában, mind pedig a rezisztens kémiai szennyező anyagok eltávolításában hatékonyan alkalmazhatók. Az elmúlt mintegy két és fél évtized során évente tudományos publikációk százai jelentek meg csak ezen a szűk tudományterületen belül is. A heterogén fotokatalízis csak meglehetősen rövid múltra tekinthet vissza, fogalomrendszere meglehetősen kiforratlan, általánosan elfogadott, egységes kép nem alakult még ki a lejátszódó folyamatok értelmezésére.

## 2. Célkitűzés

A heterogén fotokatalitikus reakciók területén megjelenő jelentős számú publikáció ellenére a fotofizikai lépéseket követő kémiai folyamatok és reakciókinetikai jellegzetességeik mindmáig nem tisztázottak. A kutatók sok esetben csak egy (vagy több) kiválasztott vegyület teljes mineralizációját tűzik ki célul. Ez ugyan fontos az eredményes víztisztítás szempontjából, de nem nyújt hasznos információkat az átalakulások részletes mechanizmusáról, aminek ismerete mind a technológiák tervezése, mind optimális üzemeltetése céljából elengedhetetlen. A heterogén fotokatalízis iránti megnövekedett érdeklődés eredményeképpen ugyan az utóbbi néhány évben ilyen mechanizmuskutatással foglalkozó részletes vizsgálatok is napvilágot láttak. Munkámmal e terület ismeretanyagának gyarapítására törekedtem.

Különösen sok figyelmet szenteltek az aromás vegyületek, főként a fenol, illetve a fenolszármazékok vizsgálatának. Nem véletlenül választottam én sem a fenolt, illetve származékait modellvegyületként. Döntésemben mind környezetvédelmi vonatkozások, mind pedig a szakirodalomban meglevő bizonytalanságok, ellentmondások behatóbb megismerése, esetleges feloldása egyaránt szerepet játszott. Céлом az aromás szennyezők vizes közegű,  $\text{TiO}_2$  tartalmú, közeli-UV-fénnyel gerjesztett szuszpenzióban való fotodegradációjának vizsgálata volt. Tanulmányoztam potenciális elektronakceptor tulajdonságú anyagok hatását a lebomlási folyamat sebességére és a termék eloszlásra, hogy információt nyerjek a gerjesztést követő primer lépésekről, illetve behatóbb képet kapjak a reakciómechanizmusról.



### 3. Alkalmazott anyagok és módszerek

A kísérletekhez használt valamennyi vegyszer analitikai tisztaságú volt. Az Aldrich gyártmányú titán-dioxidnak túlnyomórészt az anatóz, esetenként a rutil módosulátát használtam. Oldószerként minden esetben kétszer desztillált vizet alkalmaztam.

A reakciókinetikai méréseket egy nyitott, kettősfalú, termosztált ( $25 \pm 0.2$  °C) üvegedényben végeztem. Fényforrásul 6 db 6 wattos UV-lámpa szolgált, melyeket a reaktor körül egyenletesen helyeztem el. A lámpák 365 nm hullámhosszúságon sugároztak maximális intenzitással. A reaktort így érő sugárzás intenzitása az esetek többségében  $\{8.7 \pm 0.2\} \cdot 10^{-6}$  einstein  $\text{dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ , amit vas(II)-oxalát aktinométerrel határoztam meg. A besugárzás intenzitása a reaktor és a lámpák közötti távolság változtatásával szabályozható volt.

A kívánt koncentrációjú fenololdatot a választott mennyiségű  $\text{TiO}_2$  hozzáadása után erőteljesen összeráztam, majd a szuszpenziót a reaktorba öntöttem. Az így előkészített reakcióelegy lámpák közé helyezésével indult a reakció. Az egyenletes koncentrációeloszlást mágneses kevertetéssel biztosítottam.

A reakcióelegyből meghatározott időnként vett mintákból többféle úton analizáltam a fenolt, illetve az átalakulás során képződő közti- és végtermékeket. Az esetek többségében - egyszerűsége, pontossága és kényelmes alkalmazhatósága miatt - folyadékkromatográfias módszereket használtam analízisre.

Az alkalmazott körülmények között folyadékkromatográfiasan nem detektálható komponensek mérésére, illetve a mérés technika esetleges egyéb hiányosságainak, korlátainak feltérképezésére gázkromatográfias módszereket is kidolgoztam.

Vizsgálataim során a modellvegyületeink átalakulásakor alifás savak megjelenésére is lehetett számítani. Ezen nehezen azonosítható komponensek, illetve a kloridion meghatározására ionkromatográfias módszereket is igénybe vettem.

Az ezüstion koncentrációjának változását egy Jobin-Yvon 24 típusú ICP készülékkel, illetve klasszikus titrimetriás méréssel követtem nyomon.

A  $\text{H}_2\text{O}_2$  mennyiségének meghatározására - a koncentrációtól függően - spektrofotometriás, illetve titrimetriás módszereket alkalmaztam.

## 4. Eredmények

### 4.1. A $\text{H}_2\text{O}_2$ fotokémiai átalakulására vonatkozó eredmények összefoglalása

Közeli ultraibolya sugárzással gerjesztett  $\text{TiO}_2$  tartalmú vizes szuszpenzióban különböző körülmények között tanulmányoztam a hidrogén-peroxid fotokémiai bomlását.

Megállapítottam:

- 1) Számottevő hidrogén-peroxid bomlás csak besugárzott  $\text{TiO}_2$  szuszpenzióban megy végbe. A fotodegradáció jól értelmezhető a katalizátor felületén adszorbeált hidrogén-peroxidra való közvetlen töltésátmenettel (oxidációval és redukcióval).
- 2) A közvetlen töltésátmenetre további bizonyítékul szolgál az, hogy a bomlás sebességét gyökfogyó (metanol) adagolása lényegesen nem változtatja meg.
- 3) A bomlás során a  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidációs és redukációs átalakulásának lépései gyakorlatilag azonos sebességgel mennek végbe.
- 4) A  $\text{H}_2\text{O}_2$  fotodegradációja megbízhatóan leírható nulladrendű sebességi egyenlettel.
- 5) Az alkalmazott kísérleti körülmények között a  $\text{H}_2\text{O}_2$  átalakulási sebessége jó közelítéssel egyenesen arányos a besugárzás intenzitásával, azaz a szuszpenziót érő fotonok száma meghatározza az átalakulás sebességét.
- 6) A katalizátor mennyiségének növelésével a fotodegradáció sebessége telítési görbe szerint változott. Valószínűsíthető, hogy a katalizátor mennyiségének növekedésével az átalakuláshoz szükséges aktív helyek száma növekszik, egészen addig, amíg a félvezető az összes reaktort elérő fotont abszorbeálja.
- 7) A bomlásebesség kiindulási  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentráció szerinti változását a Langmuir-Hinshelwood modell nem írta le megfelelően. A Freundlich modell viszont alkalmasnak bizonyult a kiindulási  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentráció változtatásával tapasztalt kinetikai viselkedés értelmezésére. A modell alkalmazhatóságát számítógépes szimuláció is megerősítette.
- 8) Az oldott  $\text{O}_2$  nem fejt ki lényeges hatást a  $\text{H}_2\text{O}_2$  bomlásának sebességére.



#### 4.2. A fenolátalakulás kinetikájára vonatkozó eredmények összefoglalása

Különbféle elektronakceptorok hatását vizsgáltam a fenolátalakulás kinetikájára közeli-UV-fénnyel megvilágított  $\text{TiO}_2$  szuszpenziókban. Megállapításaim:

- 1) A fenol fotodegradációja csak hatékony elektronakceptor ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) jelenlétében megy végbe.
- 2) A fenol átalakulása - az alkalmazott kísérleti körülmények között - leírható volt látszólagos nullarendű kinetikával.
- 3) A Langmuir-Hinshelwood modell mind az oldott  $\text{O}_2$  koncentrációváltozás, mind a fenol koncentrációváltozás hatását megfelelően leírta. A látszólagos adszorpciós együtthatók értékeinek összevetéséből kitűnik, hogy az  $\text{O}_2$  erősebben adszorbeálódik a  $\text{TiO}_2$  felületén, mint a fenol.
- 4) A gyakorlati alkalmazás szempontjából érdekes, hogy számottevő hatékonyságnövekedés nem érhető el, ha az oldott  $\text{O}_2$  koncentrációját oxigén és nem levegő átbuborékolatásával állítjuk be.
- 5) Oldott  $\text{O}_2$ , mint egyedüli elektronakceptor jelenlétében a fenolátalakulás sebességmeghatározó folyamata a katalizátor felületén adszorbeált  $\text{O}_2$  általi elektronbefogás.
- 6) Ezüstion, mint elektronakceptor adagolásával a fenol fotodegradációja dominánsan közvetlen elektronátmenettel indul. A fenol átalakulásának sebességét a fenolról a lyukra való közvetlen elektronátmenet határozza meg.
- 7) A hidrogén-peroxid szintén hatékony elektronakceptor. A fenol oxidatív átalakulását, a  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mint feltételezett pótlólagos gyökforrás számottevően nem növeli a levegővel telített szuszpenzióban.

### 4.3. A fenolátalakulás kémiai mechanizmusára vonatkozó eredmények összefoglalása

A fenolátalakulás mechanizmusára vonatkozó kísérleti eredményeim alapján megállapítottam, hogy:

1. Oldott  $O_2$  jelenlétében a fenolból, OH-gyök szubsztitúciójával köztitermékkeként katechol, hidrokinon és 1,2,4-trihidroxi-benzol képződik. Ezen aromás termékek mellett már a reakció kezdetén gyűrűfelhasadással alifás vegyületek is képződnek.
2. Hidroxilgyökfógo (metanol) jelentős inhibiáló hatásával igazoltam, hogy oldott oxigén, mint egyedüli elektronakceptor jelenlétében a rendszerben a hidroxilgyök a fő oxidáló ágens.
3. Ellentétben az irodalomban általánosan elfogadott állásponttal, eredményeim szerint az alifás termékek kezdeti megjelenése nem elegendő bizonyíték a közvetlen töltésátmenet bizonyítására.
4. Ezüstion, mint elektronakceptor adagolásakor az egyetlen aromás köztitermék az elreagált fenol néhány százalékát kitevő 1,4-benzokinon.
5. Az összes szerves széntartalom (TOC) párhuzamosan csökken a fenol koncentrációjával, ami az előző (4.) pontban foglalt állítás megerősítése mellett azt igazolja, hogy ezüstion hatására azonnal megindul a fenol teljes lebomlása.
6. A metanol, mint gyökfógo kismérvű inhibiáló hatása ezüstion jelenlétében alátámasztja, hogy ebben az esetben a közvetlen töltésátmenet indítja a fenol átalakulását.
7.  $H_2O_2$ , mint elektronbefógo jelenlétében a termékeloszlás a levegővel egyensúlyban lévő szuszpenziókban mérthez hasonlóan alakult. A metanol, mint hidroxilgyökfógo adagolásakor mért jelentős, de nem teljes inhibíció azt mutatja, hogy mind a hidroxilgyök, mind a közvetlen töltésátmenet fontos szerepet tölt be az átalakulásban.



#### 4.4. Egyéb aromás termékek átalakulására vonatkozó eredmények összefoglalása

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

1. A hidrokinon-benzokinon redoxipár a reakciókörülményektől (oxidatív vagy redukzív) függően megvilágított  $\text{TiO}_2$  szuszpenzióban képes egymásba alakulni. Átalakulásuk során alifás termékek is képződhetnek.
2. A vizsgált, döntően oxidatív úton átalakuló modellvegyületek fotooxidációjához hatékony elektronakceptor jelenléte szükséges. Az elektronakceptor oldatfázisbeli koncentrációjának növelése növeli a fotooxidáció sebességét.
3. Ezüstion, mint elektronakceptor adagolásával valamennyi modellvegyület esetében gyorsabb az átalakulás, mint az oldott oxigéntartalmú rendszerekben. Kivételt csak a redukcióval (is) átalakuló benzokinon képez, ami ezüstion jelenlétében a gátolt redukció miatt nem alakul át.
4. A vizsgált vegyületek oxidációjának sebességében lényeges különbség nincs (ugyanazon nagyságrendbe esnek) és átalakulásaik jól értelmezhetőek a fenolátalakulás mechanizmusára javasoltakkal analóg reakciókkal.



## 5. Az értekezés anyagához kapcsolódó közlemények

1) A. Dombi, Gy. Wittmann, I. Ilisz

Gyökgenerálási eljárások a vízkezelésben alkalmazott nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokhoz

*Múzeumi Füzetek* 6 (1997) 58.

2) I. Ilisz, K. Főglein, A. Dombi

The photochemical behavior of hydrogen peroxide in near UV-irradiated aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions

*J. Mol. Catal. A. Chem.*, 135 (1998) 55.

3) I. Ilisz, Zs. László, A. Dombi

Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. I. Effect of charge-trapping species on the degradation kinetics

*Appl. Catal. A.*, (nyomtatás alatt)

4) I. Ilisz, A. Dombi

Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. II. Effect of charge-trapping species on the product distribution

*Appl. Catal. A.*, (nyomtatás alatt)

5) Zs. László, I. Ilisz, G. Peintler, A. Dombi

VUV intensity measurement for a 172 nm Xe excimer lamp using oxygen actinometry

*Ozone Sci. Technol.*, (nyomtatás alatt)

## 6. Előadások nemzetközi és hazai konferenciákon

### 1) A. Dombi, I. Ilisz

Advanced oxidation processes in the water treatment

CERECO 94: The 1st Hungarian-Ukrainan Conference on Carpathian Euroregion

Ecology

1994. május 30-június 2, Ungvár

### 2) Gy. Wittmann, I. Ilisz, A. Dombi

Az ózon vízkezelésben végbemenő fotokatalitikus átalakulásának vizsgálata

2. Veszprémi Környezetvédelmi Konferencia

1995. május 30-június 1, Veszprém

### 3) I. Ilisz

Photodegradation of phenol as model compound in excited  $\text{TiO}_2$  suspensions

II. Nemzetközi Környezetvédelmi Szakmai Diákkonferencia

1996. június 26-28, Mezőtúr

### 4) I. Ilisz, Gy. Wittmann, A. Dombi

Photodegradation of phenol as model compound in excited  $\text{TiO}_2$  suspensions

Regional Conference on Ozone, Ultraviolet light, Advanced Oxidation Processes in Water Treatment

1996. szeptember 23-27, Amszterdam

### 5) Gy. Wittmann, I. Ilisz, A. Dombi

Mechanism of catalysed ozone decomposition in aqueous solutions

Regional Conference on Ozone, Ultraviolet light, Advanced Oxidation Processes in Water Treatment

1996. szeptember 23-27, Amszterdam



6) I. Ilisz, A. Dombi

Heterogén fotokatalitikus eljárások a vízkezelésben

The 2nd Symposium on Analytical and Environmental Problems

1996. november 4, Szeged

7) I. Ilisz

Félvezetők - energiahasznosítás - víztisztítás. Ígéretes alternatívák a jövő évezred küszöbén

XX. Kémiai Előadói Napok

1997. október 13-15, Szeged

8) I. Ilisz, A. Dombi

Role of electron scavengers in heterogeneous photochemical reactions in near uv-irradiated aqueous suspensions sensitized by TiO<sub>2</sub>

Inorganic Reaction Mechanism Meeting 97

1998. január 8-10, Debrecen

9) I. Ilisz, A. Dombi

Investigation of photocatalytic reactions in near-UV-irradiated aqueous suspensions sensitized by TiO<sub>2</sub>

3rd International Symposium Interdisciplinary Research

1998. szeptember 24-25, Újvidék

10) I. Ilisz, A. Dombi

Heterogeneous photocatalysis. A promising alternative in water treatment

Ozonation and AOP's in Water Treatment : Applications and Research

1998. szeptember 23-25, Poitiers