



EFOP-3.6.2-16-2017-00010

III. RING – FENNTARTHATÓ NYERSANYAG-GAZDÁLKODÁS

III. SUSTAINABLE RAW MATERIALS

Sopron, 2019. október 10 – 11.

KONFERENCIAKÖTET - PROCEEDINGS

Szerkesztő:
Czupy Imre

Tudományos bizottság:

Czupy Imre
Kiss Tibor
Mucsi Gábor
Nagy Sándor
Rákhely Gábor

Ajánlott hivatkozás:

Czupy I. (szerk.) (2019): III. RING Fenntartható nyersanyag-gazdálkodás. III. Sustainable Raw Materials. Konferenciakötet. Proceedings. Sopron, Hungary 2019. e-book 310 p.

ISBN 978-963-334-353-1



Copyright © Soproni Egyetem Kiadó, Sopron, 2019.
Felelős kiadó: Alpár Tibor rektorhelyettes

SZÉCHENYI 2020



MAGYARORSZÁG
KORMÁNYA

Európai Unió
Európai Szociális
Alap



BEFEKTETÉS A JÖVŐBE

VÍZSZENNYEZŐ ANYAGOK LEBONTÁSA MIKROHULLÁMMAL INTENZIFIKÁLT FENTON-REAKCIÓ ALKALMAZÁSÁVAL

Jákói Zoltán¹; Lemmer Balázs¹; Hodúr Cecilia^{1,2}; Vágvolgyi Andrea³; Dittrich Ernő⁴;
Beszédes Sándor¹

¹Folyamatmérnöki Intézet
Szegedi Tudományegyetem, Mérnöki Kar
6725 Szeged, Moszkvai krt. 9.
jakoiz@mk.u-szeged.hu

²Környezettudományi és Műszaki Intézet
Szegedi Tudományegyetem
6726 Szeged, Közép fasor 52

³Erdészeti-műszaki és Környezettechnikai Intézet
Soproni Egyetem

⁴Környezetmérnöki Tanszék
Pécsi Tudományegyetem, Műszaki és Informatikai Kar

Absztrakt: Az élelmiszeripari technológiai láncban a feldolgozás, tisztítási és működtetési folyamatok során jelentős mennyiségben keletkezik számottevő szerves- és szervesanyag-tartalommal rendelkező szennyvíz. A feldolgozástechnológiától és az alapanyagoktól függően a keletkező szennyvizek mennyiségi és minőségi jellemzői jelentős eltéréseket mutathatnak, előrejelzésük sokszor nem is lehetséges. Emiatt a csatornarendszerbe, esetleg környezetbe való kihelyezésük előtt a szennyvizek károsanyag-tartalmát mindenképpen csökkenteni kell, amelyre napjainkban már számtalan technológia rendelkezésre áll. Számos tudományos kutatás számolt be arról, hogy bizonyos oxidoreduktív reakciókon alapuló folyamatokkal a szennyvizek szerves szennyezőanyag-tartalma jelentős mértékben csökkenthető. Kutatásaink során mikrohullámmal kombinált Fenton-eljárás szennyezőanyag-tartalom csökkenésre gyakorolt hatásait vizsgáltuk húsipari szennyvíz esetében, eltérő dóziskoncentrációkkal és mikrohullámú működtetési paraméterekkel. Kutatásunk továbbá kiterjedt a szerves anyagok eltávolításának dielektromos paraméterek mérésével történő nyomon követhetőségére is a klasszikus analitikai metódusok mellett.

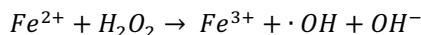
Kulcsszavak: szennyvíz, szennyvízkezelés, mikrohullám, Fenton-reakció, dielektromos paraméterek

1. Bevezetés

Az élelmiszeripari gyakorlatban jelentős mennyiségben, a húsfeldolgozás, tisztítási és működtetési folyamatok során keletkező húsipari szennyvizek számottevő szerves- és szervesanyag-tartalommal rendelkeznek. A feldolgozástechnológiától és az alapanyagoktól függően a keletkező húsipari szennyvíz mennyiségi és minőségi jellemzői - különösen tekintettel a környezetre is veszélyes toxikus anyagokra és szennyezőkre - nagyban változhatnak, pontos előrejelzésük gyakran nem is lehetséges. Emiatt a csatornarendszerbe, esetleg környezetbe való kihelyezésük előtt a szennyvizet ártalmatlanítani szükséges megfelelő szennyvízkezelési eljárások alkalmazásával. Számos korábbi tudományos kutatás igazolta, hogy bizonyos, oxidoreduktív reakciókon alapuló vegyi folyamatokkal a szennyvizek és iszapok szerves szennyezőanyag-tartalma eredményesen lecsökkenthető. Ezek közül a napjainkban egyre nagyobb figyelmet kapó Fenton- és Fenton-típusú reakciók tekinthetők az egyik legeredményesebb és leghatékonyabb alternatívának, köszönhetően az alacsony anyag- és működtetési költségeiknek, valamint az ipari szinten is egyszerű kivitelezhetőségük miatt.

2. Irodalmi áttekintés

A Fenton-reakciók során használt reagens H_2O_2 és egy disszociációra képes $Fe(II)$ ion tartalmú vegyület adott arányú oldata, amely felhasználható szerves komponensek és egyéb szennyezőanyagok oxidálására. A Fenton és foto-Fenton-reakciók egyik legfőbb előnye, hogy kémiai-fizikai tulajdonságaikból adódóan felhasználhatók csökkentett energetikai igény mellett a víz- és szennyvízkezelésben, szobahőmérsékleten és atmoszferikus nyomás mellett is. A lejátszódó reakció általános sémáját a következő egyenlet írja le (Turney, 1995):



A Fenton-típusú reakciók másik előnye, hogy - például az ózon alapú előkezelésekkel szemben - a reakció során képződő szabad hidroxil-gyökök képesek a hidrofil és hidrofób szerves szennyezők degradálására is (Jung et al., 2016). A Fenton-reakció alkalmazásakor sok anyag és/vagy berendezés esetében a hosszú tartózkodási idő nem előnyös. A reakcióidő lecsökkentése tehát az ipari gyakorlatban is gyakran megoldandó feladat. Számos korábbi kutatás foglalkozott a mikrohullámú energiaközlés, mint intenzifikáló eljárás alkalmazásaival. A mikrohullámú (MW) sugárzás bizonyítottan felhasználható különböző környezettechnológiai és tisztítási folyamatokban, mint például extrakciós műveleteknél (Prevot et al., 2001), radioaktív hulladékok remediációjában (Wicks & Schulz, 1999) és kémiai katalízisekben (Zhang et al., 2005), illetve biológiai hasznosíthatóság fokozásában (Ahn, 2009 és Yang et al., 2013).

A szennyvízkezelésben a mikrohullám, mint önálló kezelési eljárás is hatékonyan alkalmazható (Lin et al., 2009), ugyanakkor a legfrissebb tudományos eredmények alapján a mikrohullámú energiaközlés kombinálása más folyamatokkal vagy anyagokkal (pl. oxidálószerekkel, híg savval/lúggal, fotokatalitikus folyamatokkal) tűnik a leghatékonyabb megoldások egyikének. A mikrohullámú hőkeltés speciális tulajdonságai miatt alkalmas a katalitikus degradációs hatások növelésére (Jones et al., 2002). Az önállóan alkalmazott Fenton-reakcióhoz képest a mikrohullámú kombinációban használt folyamat jobb tisztítási hatásfokot eredményezett metilénkék színezőanyag eltávolításakor (Liu et al., 2013). Továbbá a gyógyszergyári szennyvizek szervesanyagterhelésének csökkentésére is hatékonyan bizonyult (Yang et al., 2009).

A mikrohullámú sugárzásnak az anyaggal való kölcsönhatásának jellemzésére szolgál a dielektromos állandó, illetve a dielektromos veszteségi tényező. A veszteségi tényező és a dielektromos állandó hányadosa adja az úgynevezett veszteségi szög tangensét ($\tan\delta$) (Clark et al., 2000). Egy adott frekvencián a dielektromos paraméterek értéke függ az anyag hőmérsékletétől és fizikokémiai struktúrájától, ezáltal alkalmasak egyes fizikai és kémiai változások detektálására is (Kovács et al., 2018).

Jelenlegi kutatásunk a húsipari szennyvizekben jelenlévő szervesanyag-tartalom csökkentésének mikrohullámmal kombinált Fenton-típusú reakcióval történő lehetőségét célozta, illetve a szerves anyagok eltávolításának nyomon követhetőségét a dielektromos jellemzők mérésével.

3. Anyag és módszer

A kísérleteinkhez helyi üzemből származó húsipari szennyvizet használtunk fel. A szennyvíz főbb jellemzőit - kémiai oxigénigény (KOI), össz. szilárd anyag tartalom (TS), teljes nitrogéntartalom (TN) és biológiai oxigénigény (BOI₅) és pH. - az 1. táblázat foglalja össze. A kémiai oxigénigény spektrofotometriás-, az ötnapos biológiai oxigénigényt respirometriás módszerrel mértük.

Jellemző	Mértékegység	Érték
pH	[-]	6.8 ± 0.2
Teljes lebegőanyag-tartalom	w%	2.3 ± 0.15
Kémiai oxigénigény	mgO ₂ /L	1568 ± 38
Biokémiai oxigénigény	mgO ₂ /L	407 ± 53
Teljes nitrogéntartalom	mg/L	95 11

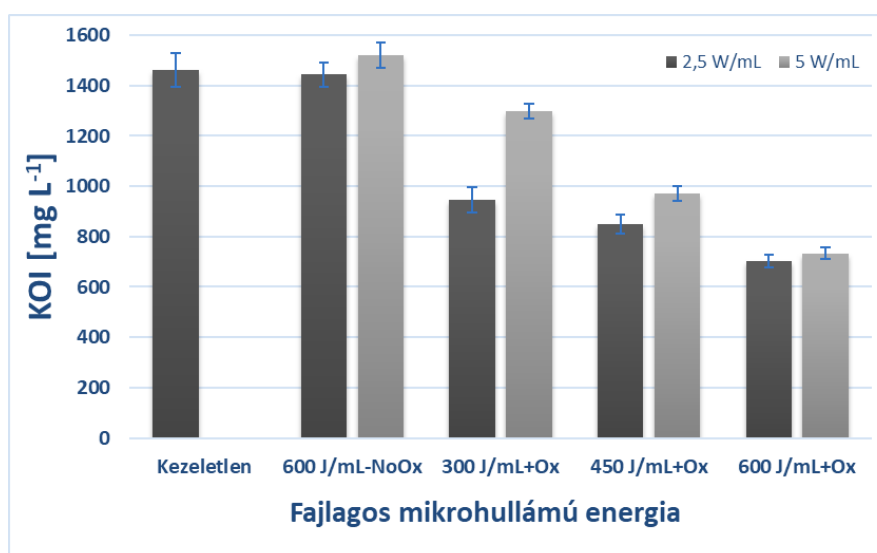
1. táblázat. Az felhasznált szennyvíz alapparaméterei

A mikrohullámú kezeléseket egy 2,45 GHz frekvenciájú magnetronnal ellátott Labotron 500 típusú berendezésben végeztük két teljesítménylépcsőben (500 W és 250 W). A Fenton-típusú oxidációs folyamathoz 30%-os H₂O₂ (VWR, Magyarország) és 88%-os FeSO₄ (VWR, Magyarország) különböző arányú keverékét használtuk fel. Az oxidációs kísérleteknél a minták pH-ját előzetesen 3,0 értékre állítottuk.

A különböző kísérleti beállítások során rendre 100 cm³ térfogatú szennyvízmintákat használtunk fel. A mikrohullámú kezelések után közvetlenül a mintákat 25°C-s hőmérsékletre hűtöttük le, majd a KOI és dielektromos mérésekhez 120 perc után vettük le a mintákat. A dielektromos paraméterek mérését egy DAK-3.5 (SPEAG, Svájc) típusú dielektromos szenzorhoz kapcsolt ZVL3 (Rhode&Schwarz, Németország) vektor hálózati analízátorral végeztük 200 MHz és 2400 MHz közötti frekvenciaintervallumon.

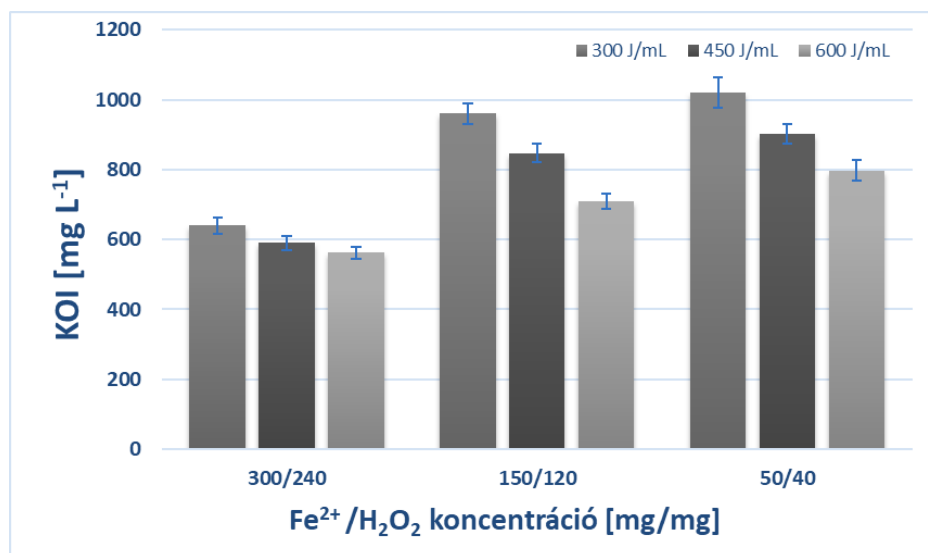
4. Eredmények és értékelésük

A kísérletek során meg kívántuk határozni, hogy a mikrohullámú energiaközlés milyen hatással bír a Fenton-reakció hatékonyságára a szennyvízminták kezelése során. Megállapítható, hogy a mikrohullámú kezelés önmagában nem okozott számottevő csökkenést a kémiai oxigénigény mértékében (i.e. nem csökkentette szignifikánsan a minták szervesanyag-tartalmát), azonban a Fenton-típusú oxidációs reakció hatékonyságát megnövelte a KOI-csökkenést tekintve. Rögzített Fe²⁺/H₂O₂ dózis (rendre 150/120 mg/mg) esetében az MW energia növelése rendre magasabb KOI-érték csökkenést eredményezett. A kombinált folyamatban a mikrohullámú teljesítmény szervesanyag-tartalom csökkenésre gyakorolt hatása a besugárzott MW energiától függött; azonos közölt energiamennyiségnél a nagyobb (500 W) teljesítménylépcső magasabb KOI értéket eredményezett, így a kisebb, 250 W-os teljesítmény alkalmazása bizonyult az előnyösebbnek (1. ábra).



1. ábra A kémiai oxigénigény (KOI) értékei a közölt fajlagos MW energia függvényében

Adott mértékű (30 kJ, 45 kJ, 60 kJ) besugárzott mikrohullámú energia esetében a szervesanyag-tartalom csökkenés mértéke észrevehetően függött az adagolt $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ aránytól. Magas koncentrációban (300/240 mg/mg) alkalmazott $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ reagens esetén a közölt MW energiától függetlenül kisebb volt a mért kémiai oxigénigény a folyamat végén, mint a kisebb koncentrációk esetén, vagyis az oxidációs folyamat hatékonyságának szempontjából a magasabb koncentrációk alkalmazása bizonyult az előnyösebbnek. Ugyanakkor a közölt MW energia megnövelésével megközelítőleg azonos KOI érték érhető el úgy is, ha az adagolt $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ koncentrációt lecsökkentjük, vagyis a mikrohullámú kezeléssel a folyamathoz szükséges reagens mennyisége számottevően redukálható (2. ábra)

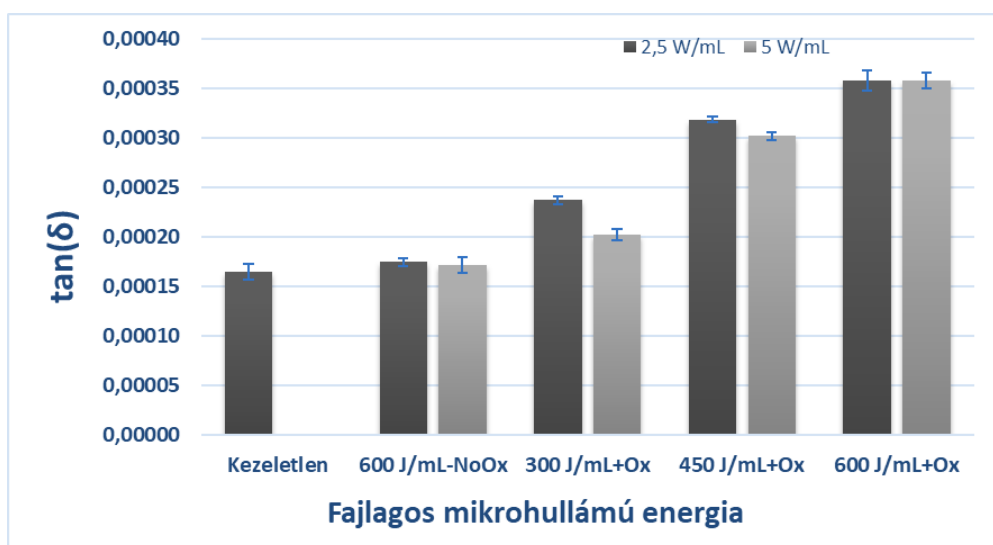


2. ábra A kémiai oxigénigény (KOI) értékei az adagolt reagens-koncentráció függvényében

Korábbi kutatásaink során igazoltuk, hogy szennyvíziszapok mikrohullámmal történő kezelése során a lebontási hatékonyság a dielektromos paraméterek mérésével nyomon követhetővé válik (Lemmer et al., 2017). A különböző anyagok dielektromos viselkedésére hatással van a frekvencia, a hőmérséklet és az alapanyagmátrix fizikokémiai tulajdonságai (Jha et al., 2011). Amikor valamilyen kémiai és/vagy termikus kezelés során a szennyvíz oldhatatlan formájú szerves anyagai vízoldható formába kerülnek, akkor a dielektromos jellemzők megváltozását várjuk. Ennek igazolására, illetve hogy a dielektromos jellemzők és a szervesanyag-tartalom csökkenés között korreláció van, a mikrohullámmal kombinált Fenton-típusú reakció után ellenőriztük a minták dielektromos veszteségi szög tangensét ($\tan\delta$).

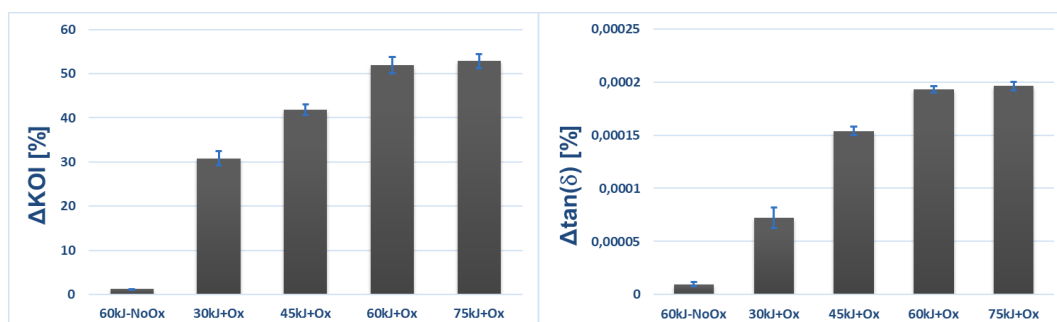
A dielektromos paraméterek mérésekor a 200-2400 MHz frekvenciaintervallum került végigpásztázásra. Nyugvó közegű és 25°C-on rögzített mintahőmérsékletű mérés esetén a nagyobb különbség a különböző minták dielektromos paramétereit között az alacsonyabb frekvenciatartományban adódott. A dielektromos tulajdonságok (dielektromos állandó, veszteségi tényező, veszteségi szögtangens, reflexiós együttható, stb.) közül a veszteségi szög tangense bizonyult a legmegfelelőbbnek a kezelt szennyvíz szervesanyag-koncentráció változásának a meghatározására. Ezen megfigyeléseink alapján a veszteségi szögtangens ($\tan\delta$) értékeit 200 MHz-en mértük a kezeléseket után.

A dielektromos mérések igazolták, hogy a $\tan\delta$ értéke alkalmas a mikrohullámú-oxidációs reakció által előidézett szervesanyag-tartalom csökkenés nyomon követésére. A KOI értékek csökkenésével a $\tan\delta$ arányosan megnőtt, és a különböző kísérleti beállítások (közölt MW energia, reagens dózis, stb.) során kapott KOI értékek változásával hasonló tendenciát mutat (3. ábra)



3. ábra A veszteségi szögtangens ($\tan(\delta)$) értéke a közölt MW energia függvényében

A 4. ábra szemlélteti a dielektromos veszteségi szögtangens ($\Delta \tan(\delta)$, *a*), és az oxidációs folyamat alatt bekövetkező kémiai oxigénigény értékeinek változását (ΔKOI , *b*). Az ábrákon látható, hogy a két vizsgált paraméternél a változási tendencia hasonló, így a kettő között (i.e. a dielektromos veszteségi szögtangens és a szervesanyag-tartalom csökkenés) feltételezett korreláció bizonyítható.



4. ábra A KOI-értékek változása (a) és a veszteségi szögtangens változása (b) az alkalmazott kezelések függvényében

5. Összefoglalás

Kísérleteink során húsipari szennyvízminták szervesanyag-tartalmának csökkentésének lehetőségeit vizsgáltuk mikrohullámmal kombinált Fenton-típusú reakcióval. A kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a reakció hatékonyságának szempontjából a magasabb $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ koncentráció a kedvezőbb, ugyanakkor mikrohullámú energiaközléssel kombinálva ugyanolyan mértékű szervesanyag-bontáshoz – közölt energiától függően – szignifikánsan kevesebb mennyiségű reagens is elegendő. Az alkalmazott mikrohullámú kezelések esetében az alacsony teljesítményszint és a magas közölt összes MW energia bizonyult a leghatékonyabbnak a KOI-csökkenés szempontjából. A dielektromos mérések igazolták, hogy az eltávolítási hatékonyság pontosan nyomon követhető, az egyes dielektromos paraméterek közül pedig a veszteségi szögtangens bizonyult a legmegfelelőbbnek a folyamat leírásához.

Köszönetnyilvánítás

A kutatócsoport köszönetet mond a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal – NKFIH, K115691, és Az EFOP-3.6.2-16-2017-00010 azonosító számú „Fenntartható nyersanyag-gazdálkodás tematikus hálózat fejlesztése – RING 2017 által nyújtott anyagi támogatásért. Az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-19-2-SZTE-62 Kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának

szakmai támogatásával készült.



Hivatkozások

- Ahn J. H. - Shin S. G. - Hwang S.: 2009. Effect of microwave irradiation on the disintegration and acidogenesis of municipal secondary sludge. *Chemical Engineering Journal* 153, 145–150.
- Clark D. E. - Folz D. C. - West J. K.: 2003. Processing materials with microwave energy. *Materials Science and Engineering A* 287 (2), 153–158.
- Jha, S. N. - Narsaiah K. - Basedya A. L. - Sharma R. - Jaiswal P. - Kumar S. – Bhardwaj R.: 2001. Measurement techniques and application of electrical properties for non-destructive quality evaluation of foods-a review. *Journal of Food Science and Technology* 48, 387–411.
- Jung C. – Deng Y. – Zhao R – Torrens K.: 2016. Chemical oxidation for mitigation of UV-quenching substances (UCQS) from municipal landfill leachate: fenton process versus ozonation. *Water Research* 108, 260-270.
- Kovács P. V. - Lemmer B. - Keszthelyi-Szabó G. - Hodúr C. - Beszédes S.: 2018. Application of dielectric constant measurement in microwave sludge disintegration and wastewater purification processes. *Water Science and Technology* 77 (9), 2284–2291.
- Lemmer B. - Veszelszki-Kovács P. - Hodúr C. - Beszédes S.: 2017. Microwave-alkaline treatment for enhanced disintegration and biodegradability of meat processing sludge. *Desalination and Water Treatment* 98, 130–136
- Lin L. - Yuan, S. - Chen, J. - Xu Z. - Lu X.: 2009. Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 161, 1063–1068.
- Liu, S.-T. - Huang J. – Ye Y. - Zhang A.-B. - Pan L. - Chen X.-G.: 2013. Microwave enhanced Fenton process for the removal of methylene blue from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 215–216, 586–590.
- Prevot A. B. – Gulmini M. – Zelano V. – Pramauro E.: 2001. Microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments using non-ionic surfactant solutions. *Analytical Chemistry* 73, 3790-3795.
- Turney, T. A.: 1995. *Oxidation Mechanisms*. Butterworths and Co, Londom, p. 196.
- Wicks G. G. - Schulz R. L.: 1999. *Microwave Remediation of Hazardous and Radioactive Wastes*. WSRC-MS-99-00762.
- Yang Q. - Yi J. - Luo K. - Jing X. - Li, X. - Liu Y. & Zeng G.: 2013. Improving disintegration and acidification of waste activated sludge by combined alkaline and microwave pretreatment. *Process Safety and Environmental Protection* 91, 521–526.
- Yang Y. – Wang P. - Shi S. - Li Y.: 2009. Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 168, 238–245.
- Zhang H. - Hayward D. O. - Mingos D. M. P.: 2003. Effects of microwave dielectric heating on heterogeneous catalysis. *Catalysis Letters* 88, 33–38.