

HÚSIPARI SZENNYVIZEK SZERVESANYAG-TARTALMÁNAK CSÖKKENTÉSE MIKROHULLÁMMAL INTENZIFIKÁLT OXIDÁCIÓS REAKCIÓ SEGÍTSÉGÉVEL

JÁKÓI ZOLTÁN

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM, MÉRNÖKI KAR, BIOLÓGIAI RENDSZEREK MŰSZAKI INTÉZETE; SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM, TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR, KÖRNYEZETTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

BESZÉDES SÁNDOR

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM, MÉRNÖKI KAR, BIOLÓGIAI RENDSZEREK MŰSZAKI INTÉZETE

HODÚR CECILIA

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM, MÉRNÖKI KAR, BIOLÓGIAI RENDSZEREK MŰSZAKI INTÉZETE

Absztrakt: Kutatásunk során a mikrohullámmal intenzifikált Fenton-reakció alkalmazhatóságát vizsgáltuk húsipari szennyvíz kezelése esetén. A kísérletek során figyeltük a Fenton-reakcióhoz szükséges reagens (Fe^{2+} és H_2O_2) adagolási dózisának és a közölt mikrohullámú energiának a kémiai oxigénigény (KOI) csökkentésére (és így a szervesanyag-tartalom csökkentésére) gyakorolt hatását. A kutatási eredményeink igazolták, hogy a szervesanyag-eltávolítási hatékonyság az alkalmazott $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ aránytól és az összes közölt MW energiától is függ. Magasabb dóziséű Fenton-reagens nagyobb mértékű KOI-csökkenést eredményezett, a mikrohullámú energia-közlés pedig képes az oxidációs reakció hatékonyságát növelni – magas közölt MW energia esetén adott KOI-érték csökkenéshez jóval kevesebb reagens is elegendő volt. A kísérletek során azt is igazoltuk, hogy a dielektromos veszteségi szögtangens mérésével a szervesanyag-eltávolítás pontosan és könnyen nyomon követhető.

1. BEVEZETÉS, IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az élelmiszeripari gyakorlatban jelentős mennyiségben, a húsfeldolgozás, tisztítási és működtetési folyamatok során keletkező húsipari szennyvizek számottevő szerves- és szervetlenanyag-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 szennyvizeket 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 költségeknek, valamint az ipari szinten is egyszerű kivitelezhetőségük miatt.

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 ózonalapú 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 hatékonynak 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

egyres 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.

2 ANYAG ÉS MÓDSZER

A kísérleteinkhez helyi üzemből származó húsipari szennyvizet használtunk fel. A szennyvíz főbb jellemzőit - kémiai oxigénigény (KOI), össz. szilárd anyag tartalom (TS) és biológiai oxigénigény (BOI₅) és pH. – az 1. táblázat

foglalja össze. A kémiai oxigénigény spektrofotometriás-, az ötnapos biológiai oxigénigényt respirometriás módszerrel mértük.

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 közölt összes mikrohullámú energiát a kezelési idő [s] és a mikrohullámú teljesítmény [W] szorzatával egységtérfogatra adtuk meg, a kísérleti beállításokat a 2. táblázat foglalja össze:

Jellemző	Érték	Mértékegység
KOI	1570±36	mgO ₂ /L
TS	2,3±0,1	w%
BOI ₅	407±53	mgO ₂ /L
pH	6,8±0,2	-

1. Táblázat A felhasznált szennyvíz főbb jellemzői

	MW energia [J/mL]			
MW teljesítmény [W/mL]	300	450	600	750
2,5	120 s	180 s	240 s	300 s
5	60 s	90 s	120 s	150 s

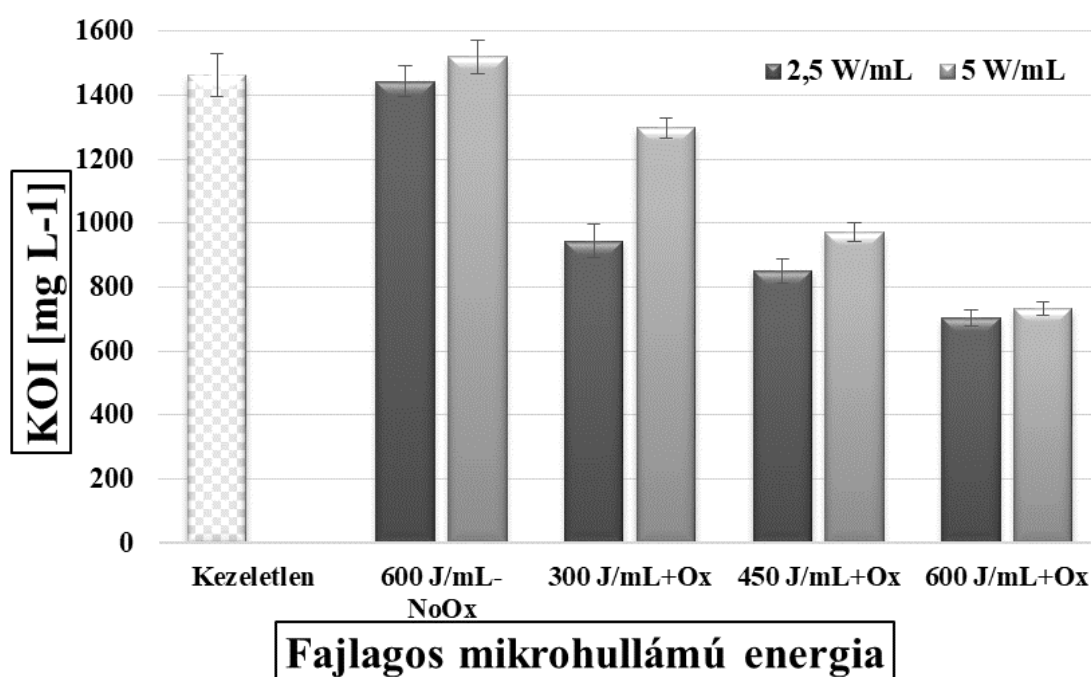
1. Táblázat A közölt összes MW energia a teljesítmény és az idő függvényében

3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELESÜK

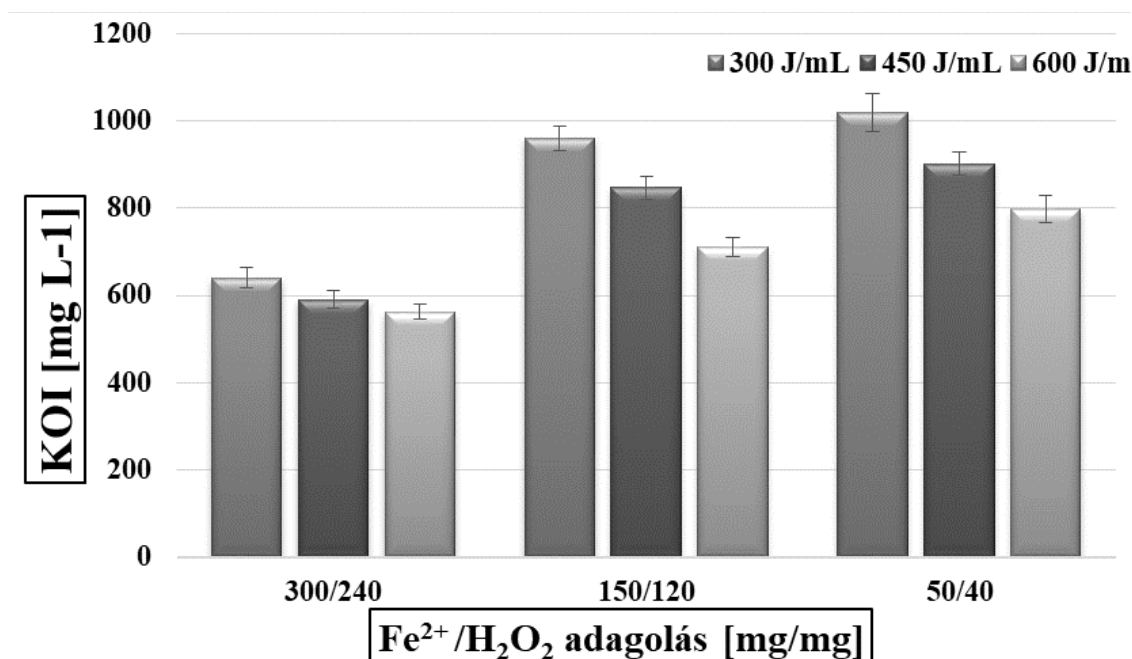
A kísérletek során meg kívántuk határozni, hogy a mikrohullámú energiaközlés milyen hatással bír a Fenton-reakció hatékonyságára a szennyvízminták kezelése során. Megállapítható, hogy a mikrohullámú kezelés önmagában nem okozott számottevő csökkenést a kémiai oxigénigény mértékében (i.e. nem csökkentette szignifikánsan a minták szervesanyag-tartalmát), azonban a Fenton-típusú oxidációs reakció hatékonyságát megnövelte a KOI-csökkenést tekintve. Rögzített $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 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 (5 W/mL) fajlagos teljesítmény magasabb KOI értéket eredményezett, így a kisebb, 2,5 W/mL fajlagos teljesítmény alkalmazása bizonyult az előnyösebbnek (1. ábra).

Adott mértékű (300 J/mL, 450 J/mL, 600 J/mL) 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 reagensek mennyisége számottevően redukálható (2. ábra).



1. Ábra A KOI értékek változása a fajlagos MW energia függvényében



2. Ábra A KOI értékek változása az alkalmazott $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ arány függvényében

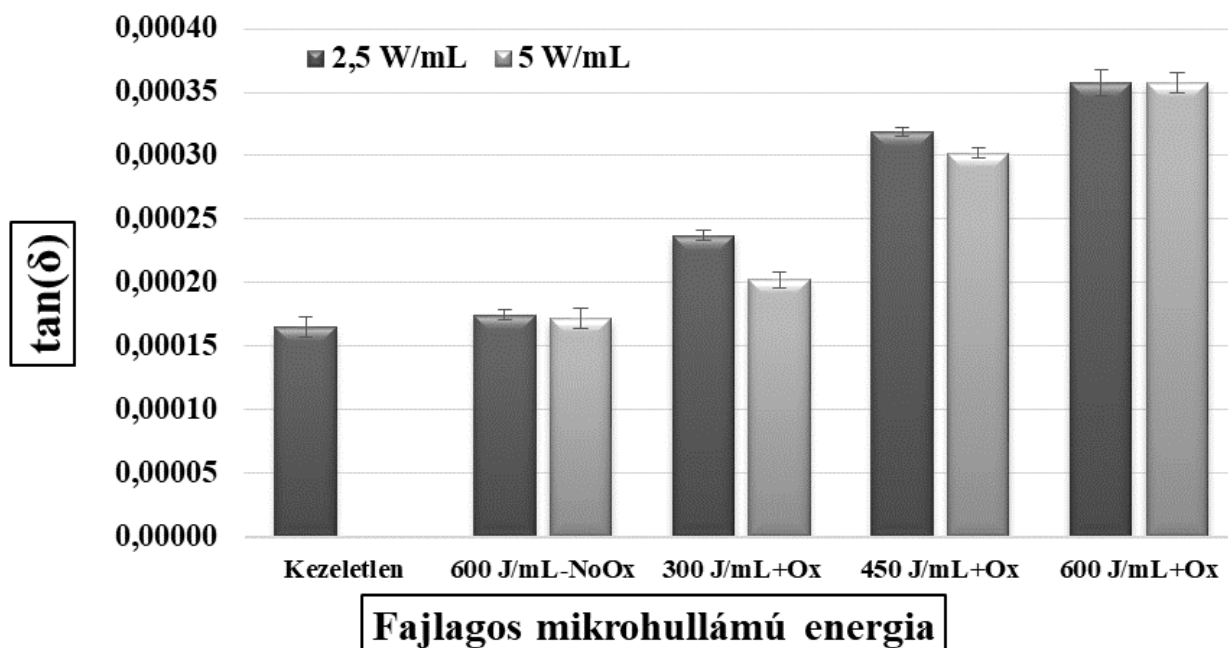
Korábbi kutatásaink során igazoltuk, hogy szennyvíziszapok mikrohullámmal történő kezelése során a lebontási hatékonyság a dielektromos paraméterek mérésével nyomon követhetővé válik (Lemmer et al., 2017). A különböző anyagok dielektromos viselkedésére hatással van a frekvencia, a hőmérséklet és az alapanyagmátrix fizikokémiai tulajdonságai (Jha et al., 2011). Amikor valamilyen kémiai és/vagy termikus kezelés során a szennyvíz oldhatatlan formájú szerves anyagai vízzoldható 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 paraméterei között az alacsonyabb frekvenciatarományban adódott. A dielektromos tulajdonságok (dielektromos állandó, veszteségi tényező, veszteségi szögtangens, reflexiók 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 kezelések után.

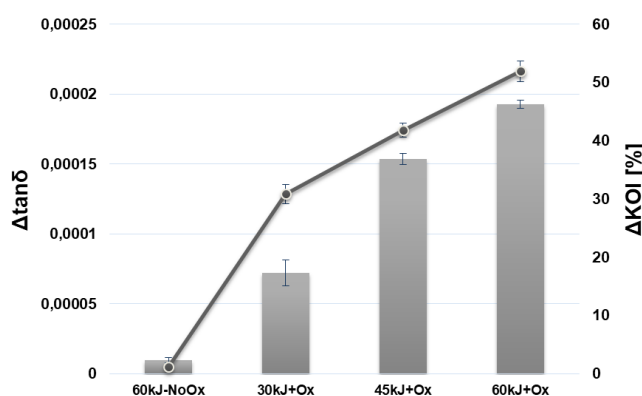
A dielektromos mérések igazolták, hogy a $\tan\delta$ értéke alkalmas a mikrohullámú-oxidációs reakció által előidézett szervesanyag-tartalom csökkenés nyomon követésére.

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 A $\tan(\delta)$ értéke a fajlagos MW energia függvényében, rögzített $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ arány esetén

A 4. ábra szemlélteti a dielektromos veszteségi szögtangens ($\Delta \tan \delta$) és az oxidációs folyamat alatt bekövetkező kémiai oxigénigény értékeinek változását (ΔKOI). Az ábrán 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 $\tan(\delta)$ és KOI változása a közölt MW energia függvényében

4. KÖVETKEZTETÉSEK, ÖSSZEGZÉS

A kísérleti eredmények alapján igazolható, hogy a szennyvízkezelés során, annak szervesanyag-tartalmát csökkenteni igyekvő eljárások közül a Fenton-típusú reakció egy új és ígéretes alternatívának mutatkozik. A Fenton reakció során mikrohullámú energiaközlést alkalmazva, a kapcsolt eljárás szervesanyag eltávolítási hatékonysága tovább növekedett, lecsökkent műveleti időszükséglet mellett.

Magas közölt mikrohullámú energia esetében az alkalmazott $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ dózis lényegesen csökkenthető ugyanolyan mértékű KOI-csökkenés elérése mellett; a mikrohullámú fajlagos teljesítmények közül pedig adott energiaszinten a kisebb (2,5 W/mL) bizonyult az előnyösebbnek. A dielektromos paraméterek mérésével igazolni tudtuk, hogy a folyamatot legjobban jellemző veszteségi szögtangens és a KOI-értékek között

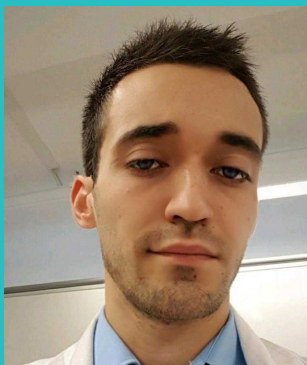
korreláció van, így a szervesanyag-tartalom változása ezzel a módszerrel pontosan és egyszerűen nyomon követhető.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatócsoport köszönetet mond az EFOP-3.6.2-16-2017-00010 azonosító számú „Fenntartható nyersanyag-gazdálkodás tematikus hálózat fejlesztése – RING 2017 által nyújtott anyagi támogatásért.

▶ IRODALOMJEGYZÉK

SZERZŐ:



Jákói Zoltán Péter: Középfokú tanulmányaimat Veszprémben, az Ipari Szak-középiskola és Gimnázium 5 osztályos, idegen nyelvi- és természettudományi specializációs osztályában végeztem 2008 és 2013 között. 2013-ban felvételt nyertem a Szegedi Tudományegyetem biomérnök alapszakára, ahol abszolutóriumot és diplomát 2017-ben szereztem. 2018 februárjában kezdtem meg mesterszakos tanulmányaimat Élelmiszerbiztonsági- és minőségi mérnök szakon, ahol oklevelet 2020-ban szereztem. 2020 szeptembere óta PhD hallgató vagyok az egyetem Környezettudományi Doktori Iskolájában, kutatási és oktatási tevékenységemet a Mérnöki Karon végzem.

2017 szeptemberétől dolgozom a Mérnöki Kar Biológiai Rendszerek Műszaki Intézetében, jelenleg tudományos segédmunkatársként. Több különböző kutatási projektben is részt vettem, illetve jelenleg is részt veszek, melyek jelentős része a bio- és környezetműszaki, illetve élelmiszertudományi területekhez kapcsolódnak. Jelenlegi kutatási témám a szennyvizek- és szennyvíziszapok kezelésére-előkezelésére, hasznosíthatóságára, ártalmatlanítására irányul, amely kiegészül korszerű monitorozási, analitikai módszerek használhatóságának vizsgálatával is. Oktatási tevékenységem főként a transzportfolyamatok, művelettan, hulladékkezelés és bioenergetika tudományterületeire terjed ki.