

# FERRÁTTECHNOLÓGIA ALKALMAZÁSA FELSZÍN ALATTI VIZEK SZERVES MIKROSZENNYEZŐINEK ELTÁVOLÍTÁSÁRA

**VIZSOLYI ÉVA CSEPERKE<sup>1,2</sup>, VARGA IMRE<sup>1</sup>, LÁNG GYŐZŐ<sup>3</sup>,  
VARGA JÓZSEF<sup>2</sup>, ZÁRAY GYULA<sup>1,4</sup>**

<sup>1</sup> EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM;  
KÖRNYEZETTUDOMÁNYI KOOPERÁCIÓS KUTATÓKÖZPONT

<sup>2</sup> IMSYS MÉRNÖKI SZOLGÁLTATÓ KFT.

<sup>3</sup> EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM;  
ELEKTROKÉMIAI ÉS ELEKTROANALITIKAI LABORATÓRIUM

<sup>4</sup> MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA;  
ÖKOLÓGIAI KUTATÓKÖZPONT, DUNA-KUTATÓ INTÉZET

**Kulcsszavak:** ferrát, mikroszennyezők, diklofenak, kísérleti eredmények, víztisztítás, ipari és/vagy kommunális szennyvíztisztítás

## 1. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatócsoportunk PIAC\_13-1-2013-0191 K+F pályázat keretein belül a ferrát elektrokémiai előállítását és annak vízkezelésben való felhasználását tűzte ki célul. A ferrát mesterségesen előállított oxidálószer, mely hatékonyan képes lebontani a szerves szennyezőket például felszín alatti vízből. A projekt során létrehoztunk egy olyan berendezést, mely a ferrát „on site” előállítására képes. A berendezés a ferrátot a kezelés helyszínén képes előállítani a kívánt mennyiségben, így megszűnik a szállításból és tárolásból adódó nehézségek. A pályázat első fázisában kísérleteink

a halogénezett alifás és aromás oldószerekre irányultak (Dobosy et al. 2016). A ferrát kezelés hatékonynak bizonyult a célvegyületek lebontására mind modelloldatok, mind felszín alatti víz minták esetében. Négy klórbenzol vegyületet (monoklór-benzol; 1,2-diklór-benzol; 1,3-diklór-benzol és 1,4-diklórbenzol) vizsgálva mind modelloldatban, mind felszín alatti vízben különbség volt az izomerek lebontásában, azaz a funkciós csoportok molekulán belüli elhelyezkedése alapvetően befolyásolta az oxidáció hatásfokát.

A most bemutatott kutatásban egy ipari területről származó felszín alatti vízmintán végeztünk laboratóriumi kísérleteket a ferrát kezelés tesztelésére. A felszín alatti víz nagy mennyiségben tartalmazott különböző szerves szennyezőket. A szennyezés sokrétűsége lehetőséget adott arra, hogy olyan komplex közegben vizsgáljuk a ferrát oxidáló hatását, ahol a különböző vegyületek izomerjeikkel együtt vannak jelen. A szennyezés nagy mértéke miatt többlépcsős ferrát kezelést alkalmaztunk és sikeresen degradáltuk a különböző szerves molekulákat. A ferrát technológia ebben az esetben alkalmazható például előkezelésként egy későbbi mikrobiológiai kezelés előtt vagy más kezeléssel együtt alkalmazva utókezelésként is hatékony lehet.

## 2. BEVEZETÉS

Hazánk felszín alatti vizeinek védelme kiemelten fontos az ivóvízbázisaink megóvása érdekében. A nem kellő körütekintéssel alkalmazott ipari technológiáknak köszönhetően hazánkban ezres nagyságrendben tartanak nyilván a szerves oldószerekkel és különböző kőolajipari termékekkel szennyezett talajokat és talajvizeket.

A szennyezőanyagok eltávolítására és/vagy ártalmatlanítására több technológiai megoldás is rendelkezésre áll. Egyik lehetőség a szerves szennyezők biológiai úton történő lebontása, amelynél a mikroorganizmusok a szerves szennyezőanyagot szénforrásként hasznosítják. Másik lehetőséget kínálnak az adszorpciós eljárások, amelynél a szennyezők fizikai

adszorpció vagy kemoszorpció révén kötődnek meg egy nagy fajlagos felülettel bíró hordozón, pl. aktív szénen. További megoldást jelentenek az oxidációs és fotokatalitikus eljárások, amelyek közül legismertebb az ózonnal, vagy a perszulfáttal végzett kezelés. Ide tartozik az általunk alkalmazott ferrát technológia is. A ferrát(VI) a vas +6-os oxidációs állapota, a természetben nem fordul elő, mesterséges úton többféleképpen is lehetséges az előállítás. Az oxidációs folyamat során a ferrát redukálódik és  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -csapadék keletkezik, mely nagy fajlagos felületének köszönhetően további szennyezőket és különböző oxidációs melléktermékeket köthet meg a felületén, így javítva a kezelés hatékonyságát. Megjegyezzük, hogy a ferrát kiváló fertőtlenítő hatással rendelkezik, ami a víztisztítási eljárásoknál előnyt jelent.

Az IMSYS Kft. és az ELTE KKKK közös pályázati projektjében egy olyan berendezés került kifejlesztésre, mely lehetővé teszi a ferrát oldatnak a vízkezelés helyszínén történő előállítását és a kezelendő vízhez történő egyenletes adagolását.

Az utóbbi két évtizedben a ferrátkezelés alkalmazhatóságát széles körben tanulmányozták különböző szerves molekulák eltávolítására, elsősorban laboratóriumi szintű kísérleteken. A legtöbb esetben egy szerves molekulát oxidáltak ferráttal és az anyamolekula bomlását vizsgálták a pH és különböző szennyező/ferrát molarány függvényében. Például vizsgálták a fenolok (Sun et al. 2015), a klórfenolok (Graham et al. 2004, Homolková et al 2016),

a triklór-etilén (Nam et al 2016, Dobosy et al 2016), a szekunder alkoholok (Norcross et al 1997), aminosavak (Casbeer et al 2013), karboxilsavak (Bielski et al 1994), szénhidrátok (Sharma et al 2012), aminok (Noorhasan et al 2010) és különböző gyógyszer-alapanyagok, mint az ibuprofén, diklofenák,  $\beta$ -laktám és fluorokinolon (Nikolić-Bujanović et al 2016; Wang et al 2015; Karlesa et al 2014; Feng et al 2016) esetében a ferrát hatékonyságát. Sharma áttekintést készített különböző szerves vegyületek ferráttal való oxidációjának kinetikájáról és mechanizmusáról (Sharma 2013), mely számítások rendkívül fontosak annak érdekében, hogy egy toxikus molekulából ne keletkezzen egy esetleg még toxikusabb vegyület. Mindazonáltal a környezeti kármentesítésben (például szennyvíz- vagy talajvíz kezelésekor) különböző kémiai struktúrával, disszociációs képességgel és reaktivitással bíró szerves molekulák egyidejűleg vannak jelen a közegben így az eltávolításuk hatékonysága és a végső oxidációs melléktermékeik nehezen becsülhetők.

A ferráttechnológia környezeti kármentesítésben való fejlesztésénél (pl. szennyezett talajvíz tisztítása terepi körülmények között) fontos, hogy a ferrát előállítása a helyszínen történjen annak érdekében, hogy a ferrát tárolásából és szállításából származó bomlást kiküszöböljük. Ennek legígéretesebb útja a folyékony ferrát elektrokémiai előállítása. Licht (2001) szabadalmaztatta az első online elektrokémiai úton előállított ferrátot a vízkezeléshez. Később Yu és Licht (2008) az elektrokémiai Fe(VI) szintézis előnyeit írták le. Macova és társai (2009)

összegezték a technológiai paramétereket, amelyek befolyásolják az elektrokémiai ferrát(VI) előállítását vas-anódot és erősen lúgos oldatot (Beck et al 1985; Bouzek et al 1993, 1996, 1997, 1999; Denvir et al 1996; Koninck et al 2003) vagy inert elektródát Fe(III)-oldatban (Canizares et al 2007; Sáez et al 2008) használva. Mindazonáltal vannak limitáló tényezők, például a ferrát(VI) kis stabilitása Fe(III) tartalmú oldatban és a vasspeciesek kis oldhatósága anolit oldatokban. Jiang és tsai (2009) elektrokémiai úton online előállított ferrát(VI)-ot használtak szennyvíz kezeléséhez. A szennyvíz áramlási sebessége (a Szerkesztő megjegyzése: térfogatárama) konstans  $2 \text{ m}^3/\text{h}$  volt. Az online előállított ferrát  $0,03 \text{ mg/L Fe}^{6+}$  koncentráció mellett az  $1125 \text{ mg/L KOI}$  érték 50%-át eltávolította és a szuszpendált szilárd anyagot 79%-kal, a foszfát értékét pedig 56%-kal csökkentette. Három évvel később Jiang és tsai (2012) teljes körű kísérletet végeztek, ahol a módosított ferrát-reaktor automatikusan üzemelt 24 órán keresztül. A nagy hatékonyságnak köszönhetően (60-65%) a ferrát koncentráció elérte az  $538 \text{ mg/L Fe}^{6+}$  értéket, ami nagyobb, mint amit laboratóriumi kísérletekben értek el. Az utóbbi időben Gonzales-Merchan (2016) tanulmányozta a ferrát hatását a tiocianátok és ammónia eltávolítására aranybányákban, vizsgálva a ferrát koncentráció hatását  $50\text{-}500 \text{ mg/L}$  tartományban. A laboratóriumi kísérletekben a  $\text{SCN}^-$   $470 \pm 70 \text{ mg/L}$  kezdeti koncentrációval hatékonyan eltávolítható ( $<97\%$ ), míg az  $\text{NH}_3\text{-N}$  eltávolítására egy óránál hosszabb kezelési idő szükséges, vagy kiegészítő kezelésre van szükség, mint

például a nitrifikáció-denitrifikáció. A fenti szakirodalmak is mutatják, hogy a kutatás tárgya a környezeti problémák megoldása felé fordul (például az ipari vagy kommunális szennyvizek kezelése) és laboratóriumi szintű kísérletek alapján több és több félüzemi vagy üzemi technológiát fejlesztenek.

Ez a tanulmány egy laboratóriumi szintű kísérletet mutat be, ahol erősen szennyezett felszín alatti víz (KOI:  $4050 \pm 142$  mg/L) ferrátkezelését vizsgáltuk. 44 szerves szennyező koncentrációjának csökkenését headspace mintaelőkészítéssel, tömegspektrométerrel kapcsolt gázkromatográffal határoztuk meg. Ezen kísérleti eredmények ipari szintű technológia fejlesztés alapjául szolgálnak on-site ferrát előállítását alkalmazva.

### 3. ANYAG ÉS MÓDSZER

#### 3.1. Mintavétel és vegyszerek

A felszín alatti víz minden kísérleti napon frissen került megvételre jól lokalizált, szennyezett ipari területről, zárt üvegedényben. A minták így kerültek laboratóriumba, ahol a ferrát előállítása történt. A ferrátot 6-8 g/L koncentrációban az általunk fejlesztett elektrokémiai eljárással állítottuk elő, minden kísérleti napon frissen. A ferrát pontos koncentrációját spektrofotometriásan határoztuk meg 505 nm-en mérve az abszorbancia értékét. A kezelés kémhatásának beállításához 2 M kénsavat használtunk (analitikai tisztaságú, Merck, Németo.).

#### 3.2. Analitikai berendezések és módszerek

A minták KOI értékét érvényes magyar szabvány szerint határoztuk meg (MSZ ISO 6060:1991)  $K_2Cr_2O_7$  használatával. A teljes kezelés alatt a pH értékét Jenway 3510 berendezéssel mértük. Az illékony komponenseket HS/GC-MS berendezéssel határoztuk meg. A halogénezett és aromás komponensek meghatározását Bruker Scion 436 GC-MS berendezéssel mértük SHS-40 headspace automata minta-előkészítővel, a komponensek elválasztása BR-5 kolonnán (30 m x 0,25 mm, 1  $\mu$ m) történt, a vivőgáz 6.0 hélium (2 ml/min) volt, szelektív ion monitoring (SIM) detektálást alkalmaztunk. Alifás alkoholok, éterek, ketonok és észterek meghatározásához egy másik (Agilent 7890 GC, Agilent 597 SC MS) berendezést használtunk Restek Rxi-624 Sil MS (61 m x 0,32 x 1,2  $\mu$ m) kolonnával. A mintaelőkészítés ebben az esetben is headspace technikán alapult, és szintén SIM módszerrel történt a komponensek detektálása. Az analitikai módszerek részletes jellemzése az **1. táblázatban** látható.

1. táblázat HS/GC-MS berendezések üzemeltetési paraméterei a halogénezett alifás és aromás komponensekhez, illetve az alifás alkoholok, ketonok, éterek és észterek meghatározásához

| Paraméterek                                       | Halogénezett alifás és aromás<br>komponensek                                                                                                                          | Alifás alkoholok, éterek,<br>észterek és ketonok                                                                                                 |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Mintaelőkészítés/<br>termosztálás<br>hőmérséklete | 80 °C                                                                                                                                                                 | 80 °C                                                                                                                                            |
| Mintaelőkészítés/<br>termosztálás ideje           | 10 perc                                                                                                                                                               | 10 perc                                                                                                                                          |
| Injektor hőmérséklete                             | 250 °C                                                                                                                                                                | 200 °C                                                                                                                                           |
| Split arány                                       | 33:1                                                                                                                                                                  | 30:1                                                                                                                                             |
| Kapilláris kolonna<br>hőmérsékletprogramja        | 37 °C → 10 percig tartva<br>5 °C/perccel 62 °C-ig → 1 percig<br>tartva<br>5 °C/perccel 102 °C-ig → 1<br>percig tartva<br>25 °C/perccel 250 °C-ig → 1<br>percig tartva | 37 °C → 6 percig tartva<br>20 °C/perccel 70 °C-ig → 3<br>percig tartva<br>20 °C/perccel 80 °C-ig → 2<br>percig tartva<br>20 °C/perccel 200 °C-ig |
| Transfer line<br>hőmérséklete                     | 250 °C                                                                                                                                                                | 200 °C                                                                                                                                           |
| Ionforrás<br>hőmérséklete                         | 200 °C                                                                                                                                                                | 230 °C                                                                                                                                           |

### 3.3. Ferrát kezelés

Egy liter frissen vett felszín alatti vízmintát 1,3 liter térfogatú szeptummal zárható üvegedénybe töltöttünk. A frissen előállított nátrium-ferrát oldat (6-8 g/L) koncentrációjának pontos meghatározása után számított mennyiségű ferrát oldatot adagoltunk a vízmintához fecskendő segítségével. A kezelés

kémhatását pH=7 értékre állítottuk be számított mennyiségű 2 M kénsav adagolásával, szintén fecskendő segítségével. A kezelés ideje alatt a mintát üveg bevonatú mágneses keverővel kevertettük 5 vagy 30 percig. Az első kezelési lépés után 20 ml mintát vettünk fecskendővel KOI analízishez és az illékony

szerves anyagok meghatározásához. A második és harmadik kezelési lépésben is a számolt mennyiségű ferrát oldatot adagoltuk a vízmin-tához, majd 2 M kénsavval a minta kémhatá-sát semlegesre állítottuk, a kezelési lépések után 20 ml mintát vettünk a KOI és HS/GC-MS analízisre. Az analitikai meghatározások előtt a vas-hidroxid csapadékot centrifugálással (1 perc, 3500 rpm) eltávolítottuk. Minden eset-ben három párhuzamos mintán végeztük el a ferrát kezelést és az analízist is.

## 4. EREDMÉNYEK

### 4.1. A kezelt felszín alatti víz jellemzése

A felszín alatti vízminta kezdeti KOI értéke  $4050 \pm 142$  mg/L volt, 44 szerves kompo-nenst detektáltunk, a kvalitatív és kvantitatív analízist HS/GC-MS készülékkel végeztük. A szerves komponensek kiindulási koncentrá-cióját a **2. táblázatban** foglaltuk össze. Látha-tó, hogy a fő szennyező komponensek alifás alkoholok, főleg izopropil-alkohol (1,08 g/L), metanol (0,39 g/L) és etanol (0,17 g/L). A má-sodik legnagyobb koncentrációban jelen lévő szennyező az acetone (0,41 g/L). Ezen szennye-zők mellett 17 halogénezett alifás és aromás szénhidrogén és 15 aromás szénhidrogén is jelen volt a mintában, összesen 125,2 és 56,4 mg/L koncentrációban.

2. táblázat A HS/GC-MS-sel detektált 44 szerves komponens átlagkoncentrációja a felszín alatti vízben ferrátkezelés előtt és után

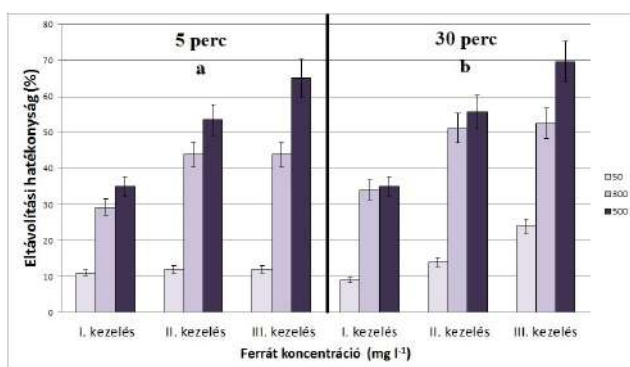
| Komponensek           | Átlag koncentráció (µg/L) |                    | Eltávolítási hatékonyság (%) |
|-----------------------|---------------------------|--------------------|------------------------------|
|                       | Kezelés előtt             | Ferrátkezelés után |                              |
| Izopropil-alkohol     | 1080080                   | 320276             | 70                           |
| Aceton                | 415574                    | 131795             | 68                           |
| Metanol               | 392104                    | 145542             | 63                           |
| Etanol                | 170207                    | 39192              | 77                           |
| Klorobenzol           | 62810                     | 19066              | 70                           |
| 1,2-diklóretán        | 49548                     | 20577              | 59                           |
| Toluol                | 42979                     | 7424               | 83                           |
| Benzol                | 4908,2                    | 3418,3             | 30                           |
| Izobutanol            | 4902,1                    | 1643,5             | 67                           |
| m-Xilol               | 4620,6                    | 317,5              | 93                           |
| Dietyl-eter           | 4277                      | 505,7              | 88                           |
| Metilén-klorid        | 3307,7                    | 838,4              | 75                           |
| 2-klóretanol          | 2973,1                    | n. d.              | 100                          |
| Széntetraklorid       | 2603,2                    | 101,2              | 96                           |
| Kloroform             | 2227,3                    | 244,9              | 89                           |
| Etil-acetát           | 1833,1                    | n. d.              | 100                          |
| Etil-benzol           | 1692,6                    | 119,7              | 93                           |
| Tetrahidrofuran       | 1611,9                    | 283,3              | 82                           |
| n-Butanol             | 1472,5                    | 295                | 80                           |
| p-Xilol               | 1428,2                    | 123,6              | 91                           |
| Metil-izobutil-eton   | 1155,6                    | 178,5              | 85                           |
| Triklóretilén         | 813,6                     | 62,4               | 92                           |
| 2-Butanol             | 775                       | 170,8              | 78                           |
| o-Xilol               | 733                       | 64                 | 91                           |
| Vinil-klorid          | 469,1                     | 23,5               | 95                           |
| 1,1,2-Triklóretán     | 423,9                     | n. d.              | 100                          |
| t-Butanol             | 393,6                     | 88,6               | 78                           |
| 1,4-Diklor-benzol     | 175,5                     | 16,2               | 91                           |
| 1,2-Diklor-benzol     | 67,6                      | 7,7                | 89                           |
| 1,2-Diklor-propán     | 41,8                      | 6,7                | 84                           |
| Tetraklor-etilén      | 39,3                      | 1,7                | 96                           |
| 2-Pentanon            | 38,5                      | 29,6               | 23                           |
| 1,1,2,2-Tetraklóretán | 26,1                      | n. d.              | 100                          |
| 1,3,5-Trimetil-benzol | 18                        | 0,2                | 99                           |
| n-Propil-benzol       | 15,9                      | 0,1                | 99                           |
| 1,2-Diklóretilén      | 9,9                       | 1,7                | 83                           |
| 1,3-Diklorbenzol      | 6,6                       | 0,6                | 91                           |
| 1,2,4-Trimetil-benzol | 5,4                       | 0,3                | 94                           |
| Tribróm-metán         | 3,5                       | n. d.              | 100                          |
| i-Propil-toluol       | 3,4                       | 0,2                | 94                           |
| p-Etil-toluol         | 2,8                       | 0,3                | 89                           |

Nagyításához kattintson a táblázatra!

#### 4.2. KOI és szerves szennyezők koncentrációjának változása

Az **1. ábra** a KOI értékének változását mutatja 50, 300 és 500 mg/L ferrát koncentráció alkalmazása mellett 5 (a) és 30 perc (b) kezelési idővel. Az ábra alapján a következő megállapítások tehetők:

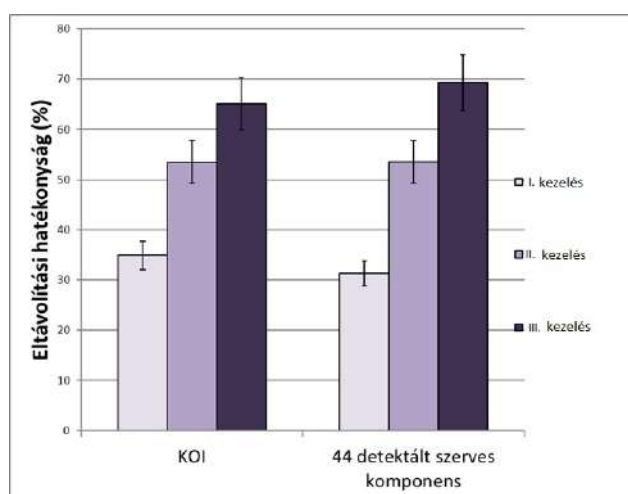
- A KOI érték minden kezelési lépéssel csökkent mindhárom ferrát koncentráció alkalmazásával, mindazonáltal a ferrát kezelés hatékonysága a kezelés lépései között csökkent. Például az 500 mg/L ferrát koncentrációval végzett 5 perces kezelés esetében az első, a második és harmadik kezelés között 35, 19 és 11%-os csökkenés figyelhető meg. Ez azt jelenti, hogy a ferráttal degradálható szerves anyag mennyisége csökkent.
- A hosszabb kezelési idő csekély mértékű változást eredményezett a KOI érték csökkentésében. Technológia szempontjából az 5 perces kezelési időt választottuk a további kísérletekhez.



1. ábra A kémiai oxigénigény változása a felszín alatti vízben a 3 lépcsős ferrátkezelés alatt 50, 300 és 500 mg/L ferrátkoncentrációt, 5 és 30 perces kezelési időt alkalmazva

#### 4.3. KOI és a szennyezők moláris koncentrációjának változása a ferrát kezelés hatására

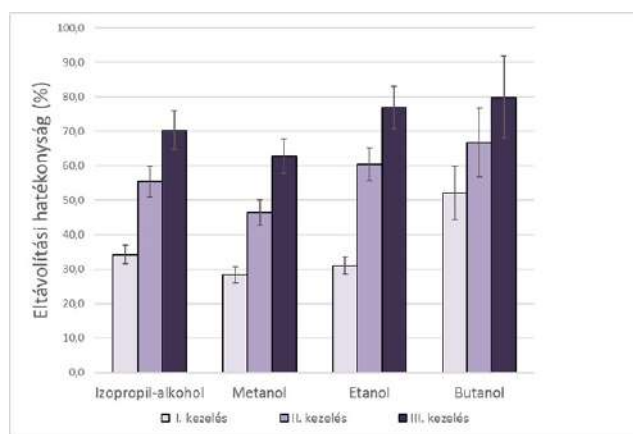
A KOI értékét és a szerves szennyezők moláris koncentrációjának összegét összehasonlítva a kezelés lépései alatt, hasonló trend figyelhető meg (**2. ábra**). Mindazonáltal, a nem illékony degradálható alkotók keletkezésének köszönhetően a KOI csökkenése csekélyebb mértékű, mint az illékony anyamolekulák koncentrációjának változása. A különböző kémiai struktúrával és szubsztituensekkel rendelkező szerves molekulák különböző degradabilitást mutatnak ferrát kezelés hatására. Ezért különböző célcsoportokat választottunk (alifás alkoholok, klórbenzolok, xilolok és trimetil-benzolok) a szerves anyagok oxidatív degradációjának tanulmányozásához. A **3-6. ábrák** mutatják a három lépcsős ferrát kezelés hatékonyságát 500 mg/L ferrát koncentrációt és 5 perc kezelési időt alkalmazva. Négy alifás



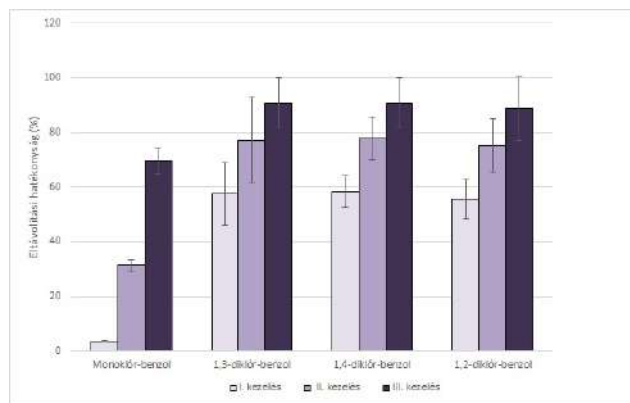
2. ábra A KOI és a 44 detektált illékony szerves komponens moláris koncentrációjának változása a háromlépcsős ferrátkezelés alatt 500 mg/L ferrátkoncentráció és 5 perces kezelési idő alkalmazása mellett

alkoholt vizsgálva, a metanol bizonyult legkevésbé degradálhatónak és a szénlánc növekedésével az anyamolekula eltávolítási hatékonysága nőtt (**3. ábra**). A butanol esetében 80% eltávolítás volt mérhető. Az izopropil-alkohol a hidroxil-csoport pozíciójának köszönhetően nukleofil jellegű, így az eltávolítása kisebb mértékű, csupán 70%-os. A metanol degradációja 63%, míg az etanolé 77% volt.

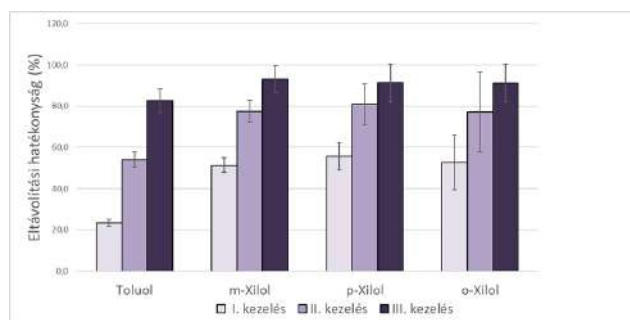
A kutatócsoportunk korábban vizsgálta a mono- és diklórbenzol izomerek oxidatív lebontását modelldatokban és talajvíz mátrixban ferrát kezelés hatására, 50 mg/L ferrát koncentrációt és 200-500 mólarányt alkalmazva (Dobosy et al 2016). Ebben a kísérletben az 1,2-diklórbenzol eltávolítási hatékonysága volt a legnagyobb és a monoklór-benzolé a legkisebb. Jelen kísérletben tízszer nagyobb ferrátkoncentráció és más bonyolult mátrix mellett a három diklórbenzol izomer eltávolítási hatékonysága csaknem ugyanakkora volt (>90%), míg a monoklór-benzol mutatta a legkisebb eltávolítási hatékonyságot (**4. ábra**).



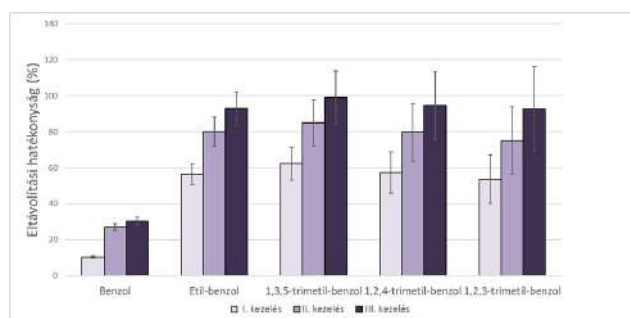
3. ábra A főbb alifás alkohol szennyezők eltávolítási hatékonysága a háromlépcsős ferrátkezelés alatt 500 mg/L ferrátkoncentráció és 5 perc kezelési idő alkalmazása mellett



4. ábra Klórbenzolok eltávolítási hatékonysága a háromlépcsős ferrátkezelés alatt 500 mg/L ferrátkoncentráció és 5 perc kezelési idő alkalmazása mellett



5. ábra A toluol és xilol komponensek eltávolítási hatékonysága a háromlépcsős ferrátkezelés alatt 500 mg/L ferrátkoncentráció és 5 perc kezelési idő alkalmazása mellett



6. ábra Benzol, etil-benzol és trimetil-benzolok eltávolítási hatékonysága a háromlépcsős ferrátkezelés alatt 500 mg/L ferrátkoncentráció és 5 perc kezelési idő alkalmazása mellett

## 5. KONKLÚZIÓ

Frissen készített és a kezelendő vízmátrixban gyorsan eloszlatott ferrát oldattal megvalósítható a felszín alatti vízben egyidejűleg jelen lévő különböző szerves molekulák degradációja. Erősen szennyezett talajvíz esetében ( $\text{KOI} > 1000 \text{ mg O}_2/\text{L}$ ) többlépcsős ferrát kezelés szükséges az anyamolekulák koncentrációjának és a KOI értékének egyidejű csökkentéséhez. Így a KOI érték lecsökkenthető a közműcsatornára bocsáthatóság határértéke alá ( $1000 \text{ mg O}_2/\text{L}$ ). Figyelembe véve a többlépcsős kezelés költség és időigényét, a ferráttechnológia hasznos lehet aktív szén kezelést követő utókezelésként. A következő laboratóriumi szintű kísérletben a két- vagy háromlépcsős ferrát kezelést és a folyadékfázisban keletkező melléktermékek identifikálását végezzük el a félüzemi kísérlet előtt.

## 6. IRODALOMJEGYZÉK

- F. Beck, R. Kaus, M. Oberst (1985):** *Transpassive dissolution of iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions*, *Electrochim. Acta* 30 173–183.
- B.H.J. Bielski, V.K. Sharma, G. Czapski (1994):** *Reactivity of ferrate(VI) with carboxylic acids: a pre-mix pulse radiolysis study*, *Radiat. Phys. Chem.* 44 479–484.
- K. Bouzek, I. Rousar (1993):** *Current efficiency during anodic dissolution of iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions*, *J. Appl. Electrochem.* 23 1317–1322.
- K. Bouzek, I. Rousar (1996):** *Influence of anode material on current yields during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution part I: current efficiency during anodic dissolution of grey cast iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions*, *J. Appl. Electrochem.* 26 919–923.
- K. Bouzek, I. Rousar, A.M. Taylor (1996):** *Influence of anodematerial on current yield during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution part II: current efficiency during anodic dissolution of white cast iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions*, *J. Appl. Electrochem.* 26 925–931.
- K. Bouzek, I. Rousar (1997):** *Influence of anode material on current yield during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution part III: current efficiency during anodic dissolution of pure iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions*, *J. Appl. Electrochem.* 27 679–684.
- K. Bouzek, M.J. Schmidt, A.A. Wragg (1999):** *Influence of electrolyte composition on current yield during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution*, *Electrochem. Commun.* 1 370–374.
- P. Canizares, M. Arcis, C. Sáez, M.A. Rodrigo (2007):** *Electrochemical synthesis of ferrate using boron doped diamond anodes*, *Electrochem. Commun.* 9 2286–2290.
- E.M. Casbeer, V.K. Sharma, Z. Zajickova, D.D. Dionysiou (2013):** *Kinetics and mechanism of oxidation of tryptophan by ferrate(VI)*, *Environ. Sci. Technol.* 47 4572–4580.
- M. De Koninck, D. Bélanger (2003):** *The electrochemical generation of ferrate at pressed iron powder electrode: comparison with a foil electrode*, *Electrochim. Acta* 48 1435–1442.

- A. Denvir, D. Pletcher (1996):** Electrochemical generation of ferrate part I: dissolution of an iron wool bed anode, *J. Appl. Electrochem.* 26 815–822.
- A. Denvir, D. Pletcher (1996):** Electrochemical generation of ferrate part II: influence of anode composition, *J. Appl. Electrochem.* 26 823–827.
- P. Dobosy, É.Cs. Vizsolyi, I. Varga, J. Varga, Gy. Láng, Gy. Záray (2016):** Trichloroethylene removal from water by ferrate treatment, *Microchem. J.* 127 74–78.
- P. Dobosy, É.Cs. Vizsolyi, I. Varga, J. Varga, Gy. Láng, Gy. Zára (2016):** Comparative study of ferrate and thermally activated persulfate treatments for removal of mono- and dichlorobenzenes from groundwater, *Microchem. J. in press* 10.1016/j.microc. 2016.10.015.
- M. Feng, X.Wang, J. Chen, R. Qu, Y. Sui, L. Cizmas, Z.Wang, V.K. Sharma (2016):** Degradation of fluoroquinolone antibiotics by ferrate(VI): effects of water constituents and oxidized products, *Water Res.* 103 48–57.
- C. Gonzalez-Merchan, T. Genty, B. Busiere, R. Potvin, M. Paquin, M. Benhammadi, C.M. Neculita (2016):** Ferrates performance in thiocyanates and ammonia degradation in gold mine effluents, *Miner. Eng.* 95 124–130.
- N. Graham, C. Jiang, Z.X. Li, J.Q. Jing, J. Ma (2004):** The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate, *Chemosphere* 56 949–956.
- M. Homolková, P. Hrabák, M. Kolář, M. Černík (2016):** Degradability of chlorophenols using ferrate(VI) in contaminated groundwater, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 1408–1413.
- J.Q. Jiang, C. Stanford, M. Alsheyab (2009):** The online generation and application of ferrate(VI) for sewage treatment — a pilot scale trial, *Sep. Purif. Technol.* 68 227–231.
- J.Q. Jiang, C. Stanford, A. Mollazeinal (2012):** The application of ferrate for sewage treatment: pilot- to full-scale trials, *Global NEST J.* 14 93–99.
- A. Karlisa, G.A. De Vera, M.C. Dodd, J. Park, M.P. Espino, Y. Lee (2014):** Ferrate(VI) oxidation of  $\beta$ -lactam antibiotics: reaction kinetics, antibacterial activity changes, and transformation products, *Environ. Sci. Technol.* 48 10380–10389.
- S. Licht (2001):** Online Electrochemical Fe(VI) Water Purification, Israel Patent Application.
- Z. Macova, K. Bouzek, J. Hives, V.K. Sharma, R.J. Terryn, J.C. Baum (2009):** Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI), *Electrochim. Acta* 54 2673–2678.
- MSZ ISO 6060:1991**
- J.H. Nam, B.H. Kwon, I.K. Kim (2016):** Applications of electrochemical ferrate(VI) for degradation of trichloroethylene in the aqueous phase, *Desalin. Water Treat.* 57 5138–5145.
- L. Nikolić-Bujanović, M. Čekerevac, M. Tomić, M. Zdravković (2016):** Ibuprofen removal from aqueous solution by in situ electrochemically generated ferrate(VI): proof-of-principle, *Water Sci. Technol.* 73 389–395.
- N. Noorhasan, B. Patel, V.K. Sharma (2010):** Ferrate(VI) oxidation of glycine and glycylglycine: kinetics and products, *Water Res.* 44 927–935.
- B.E. Norcross, W.C. Lewis, H. Gai, N.A. Noureldin, D.G. Lee (1997):** The oxidation of secondary alcohols by potassium tetroxoferrate (VI), *Can. J. Chem.* 75 129–139.
- C. Sáez, M.A. Rodrigo, P. Canizares (2008):** Electrosynthesis of ferrates with diamond anodes, *AIChE J* 54 1600–1607.
- V.K. Sharma, M. Sohn, G.A.K. Anquandah, N. Nesnas (2012):** Kinetics of the oxidation of sucralose and related carbohydrates by ferrate(VI), *Chemosphere* 87 644–648.
- V.K. Sharma (2013):** Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic compounds: kinetics and mechanism, *Coord. Chem. Rev.* 257 495–510.
- X. Sun, Q. Zhang, H. Liang, L. Ying, M. Xiangxu, V.K. Sharma (2015):** Ferrate(VI) as a greener oxidant: electrochemical generation and treatment of phenol, *J. Hazard. Mater.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.020> (in press).
- Y. Wang, H. Liu, G. Liu, Y. Xie, S. Gao (2015):** Oxidation of diclofenac by potassium ferrate(VI): reaction kinetics and toxicity evaluation, *Sci. Total Environ.* 506–507 252–258.
- X. Yu, S. Licht (2008):** Advances in electrochemical Fe(VI) synthesis and analysis, *J. Appl. Electrochem.* 38 731–742.