



Perzisztens szerves szennyezők bontása fotokémiai eljárással új típusú UV fényforrást használva

Biró Réka

Vegyész MSc II. évf.



SZTE TTIK Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszék

Környezeti Kémiai és Vízelemzői Kutatócsoport

Témavezető: Dr. Alapi Tünde

Budapest, 2026. március 04.

Dulovics Junior Szimpózium



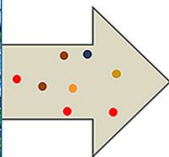
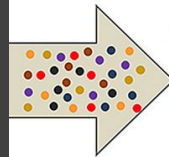
Bevezetés

perzisztens mikroszennyezők eltávolítására
a biológiai vízkezelés nem eléggé hatékony

↓
A negyedleges vízkezelés bevezetését
az EU irányelvek kötelezővé teszik 2040-re

↓
Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

Szennyvíz:
biológiailag
átalakítható
vegyületek és PPCPs



Tiszta víz?

AZ EURÓPAI PARLAMENT ÉS A TANÁCS IRÁNYELVE a települési szennyvíz kezeléséről (átdolgozás) a COM/2022/541 final a91/271/EGK irányelv változásainak megfelelően.

„Ezért minden 100 000 LE és annál nagyobb teljesítményű települési szennyvíztisztító telephelynek negyedleges kezelést kell biztosítania...” „Jelenleg a **gyógyszerek és a kozmetikai maradékok** jelentik a települési szennyvízben található mikroszennyező anyagok azon fő forrásait, amelyek további kezelést igényelnek (negyedleges kezelés).

... a negyedleges kezelés követelményét 2040-ig fokozatosan, egyértelmű köztes célkitűzéseket beiktatva kell alkalmazni. „

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HU/TXT/?uri=CELEX:52022PC0541>



Bevezetés

perzisztens mikroszennyezők eltávolítására
a biológiai vízkezelés nem eléggé hatékony

↓
A negyedleges vízkezelés bevezetését
az EU irányelvek kötelezővé teszik 2040-re

↓
Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

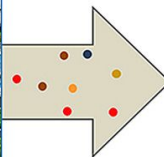
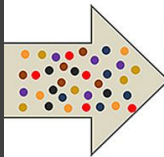
AZ EURÓPAI PARLAMENT ÉS A TANÁCS IRÁNYELVE a települési szennyvíz kezeléséről (átdolgozás) a COM/2022/541 final a91/271/EGK irányelv változásainak megfelelően.

„Ezért minden 100 000 LE és annál nagyobb teljesítményű települési szennyvíztisztító telepnek negyedleges kezelést kell biztosítania...” „Jelenleg a **gyógyszerek és a kozmetikai maradékok** jelentik a települési szennyvízben található mikroszennyező anyagok azon fő forrásait, amelyek további kezelést igényelnek (negyedleges kezelés).

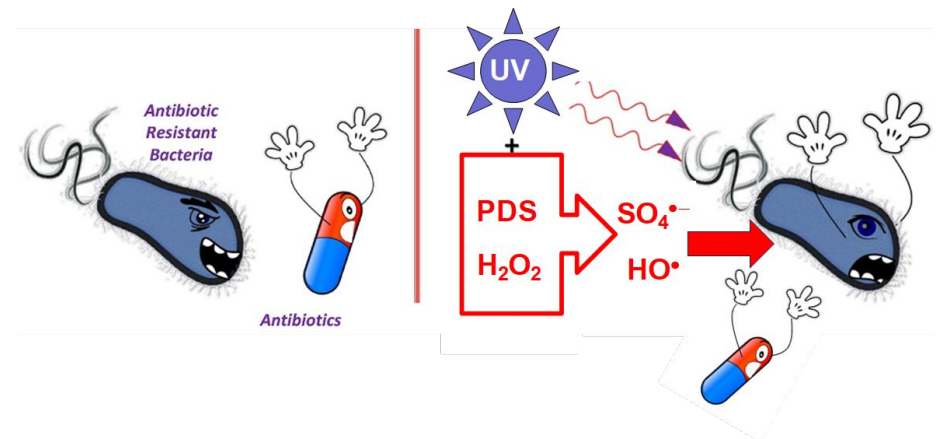
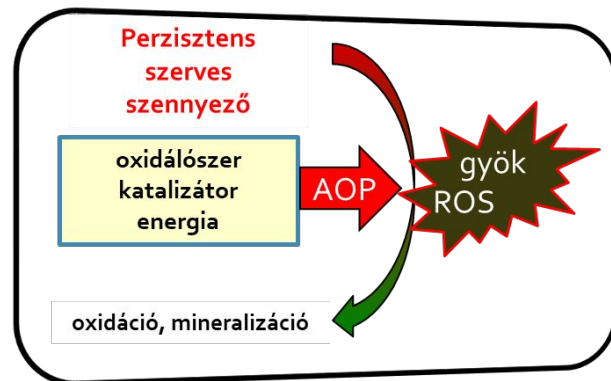
... a negyedleges kezelés követelményét 2040-ig fokozatosan, egyértelmű köztes célkitűzéseket beiktatva kell alkalmazni. „

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HU/TXT/?uri=CELEX:52022PC0541>

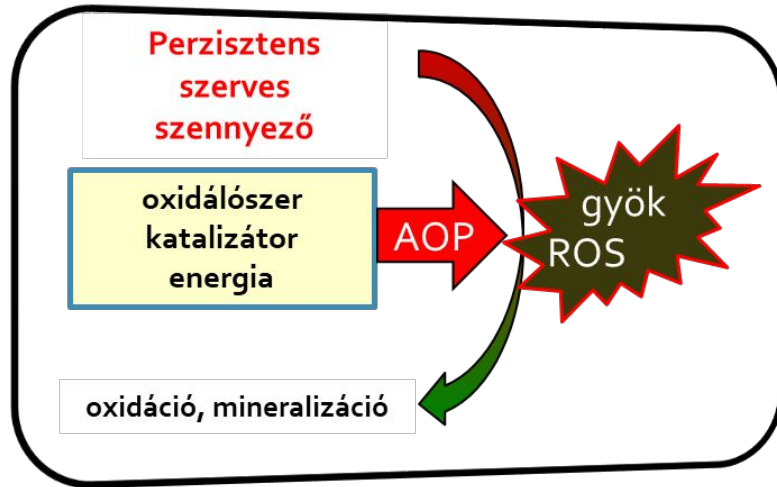
Szennyvíz:
biológiailag
átalakítható
vegyületek és PPCPs



Tiszta víz !



Bevezetés

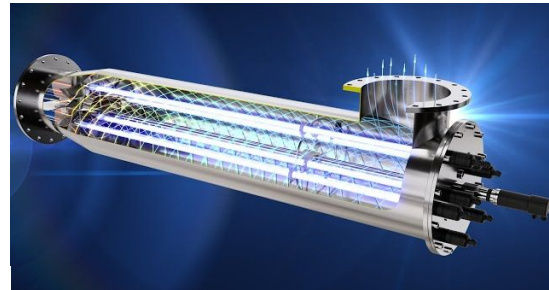
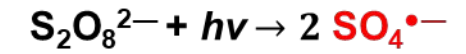


Megfelelő UV fény és oxidálószer kombinációjával, hatékony gyökgenerálás segítségével a szerves mikroszennyezők eltávolíthatók a kezelt vízből.

UV/H₂O₂ eljárás:



UV/PDS eljárás:



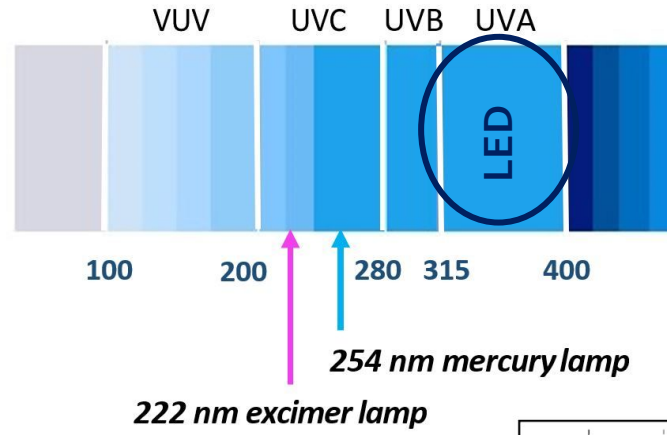
	H ₂ O ₂	PDS
E ⁰ (V)	1,78	2,08
ε _{254nm} (M ⁻¹ cm ⁻¹)	17	21
Φ(-H ₂ O ₂)	1,1	–
Φ(-PDS)	–	0,7

	·OH	
E ⁰ (V)	2,8	2,5 - 3,1
szelektivitás	nem	igen
Élettartam (t _{1/2})	20 ns	30-40 μs

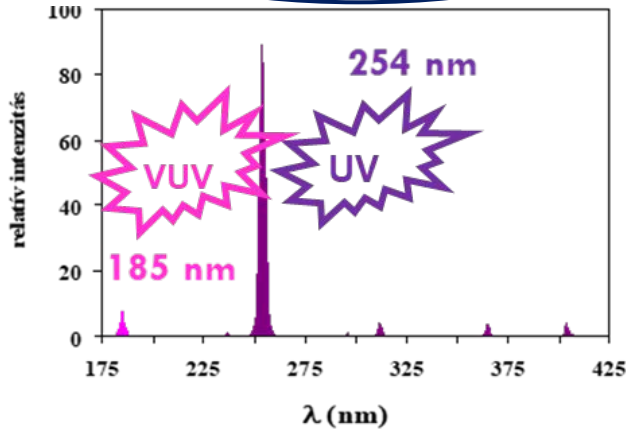
Bevezetés

Hg-tartalmú fényforrások alkalmazásának korlátozása (veszélyes hulladék, 2027)

↓
új UV fényforrás
LED vagy excimer?



LPM – 254 nm



Vízkezelésben elterjedt

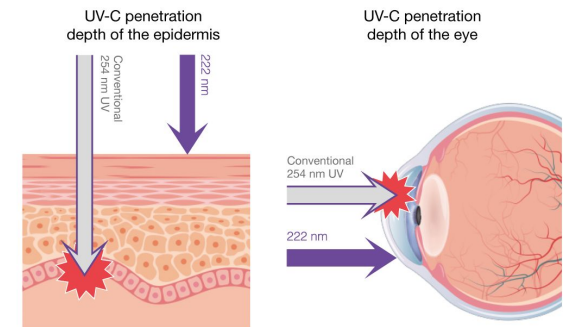
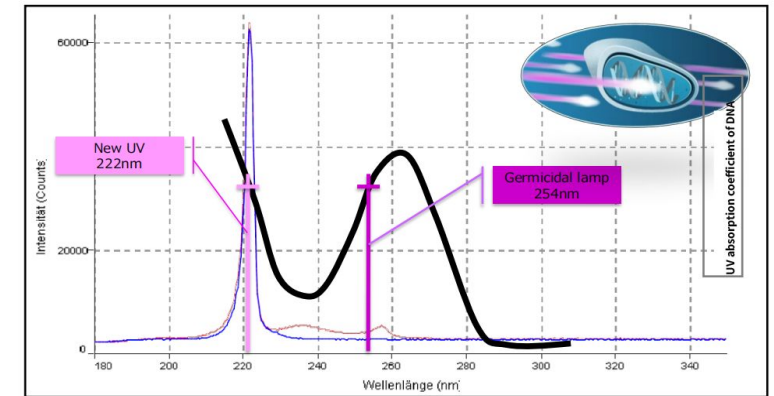
Kisnyomású higanygőz lámpa

LPM: 185 és 254 nm

KrCl* exciplex 222 nm



"The idea is that we offer a kit of 222nm Far UV-C modular parts which anyone can then adapt and integrate whatever you like..."



Célkitűzés, módszerek

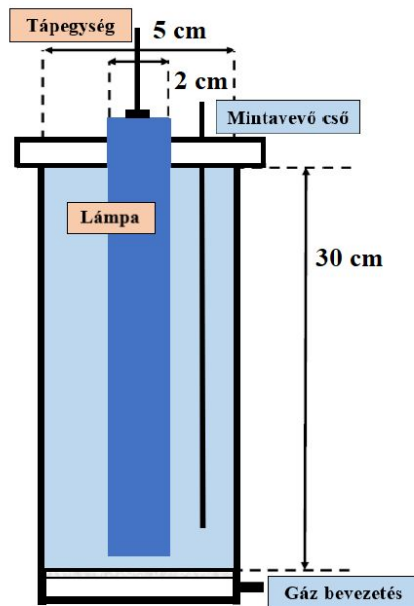
- 254 nm-en sugárzó HGL és 222 nm-en sugárzó excimer lámpa hatékonyságának összehasonlítása UV/H₂O₂ és UV/PDS eljárás során
- H₂O₂ és PDS fotolízisének vizsgálata
- trimetoprim modellvegyület átalakulásának követése
- Szervetlen ionok (Cl⁻ és HCO₃⁻) hatásának vizsgálata
- Mátrix (biológiailag kezelt szennyvíz) hatásának vizsgálata

Trimetoprim - TRIM

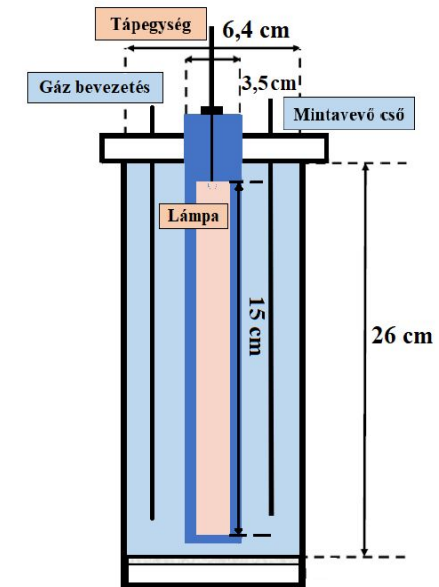


$$k(\text{OH}) = 6,02 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
$$k(\text{SO}_4^{\cdot-}) = 3,88 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

254 nm – kisnyomású HGL



222 nm – KrCl* exciplex lámpa



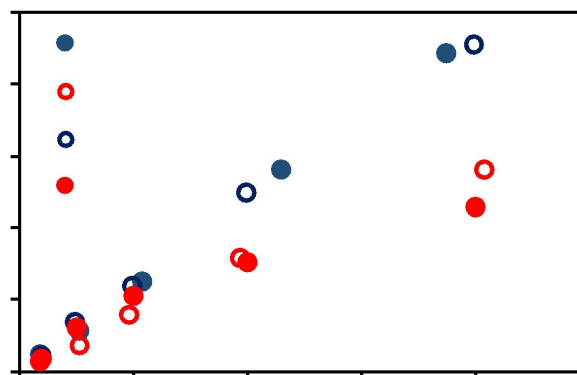
- Kétféle fényforrás – $P_{el} = 15 \text{ W}$
- 1,5 cm besugárzott oldat rétegvastagság
- 450 ml reaktor térfogat
- $1,0 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-3} \text{ M H}_2\text{O}_2$ vagy PDS
- $5,0 \times 10^{-5} \text{ M TRIM}$
- Mátrix hatás: Biológiailag kezelt kommunális szennyvíz



	λ (nm)	$P_{\text{elektromos}}$ (W)	P_{UV} (W)	Foton fluxus (mol _{foton} s ⁻¹)	hatékonyság (%)
LPM	254	15	4,3	$4,39 \times 10^{-6}$	28
KrCl excimer	222	15	0,29	$5,18 \times 10^{-7}$	2

nagyságrenddel
 nagyobb, mint a KrCl* excimer
 lámpáé.

H₂O₂ és PDS fotolízise

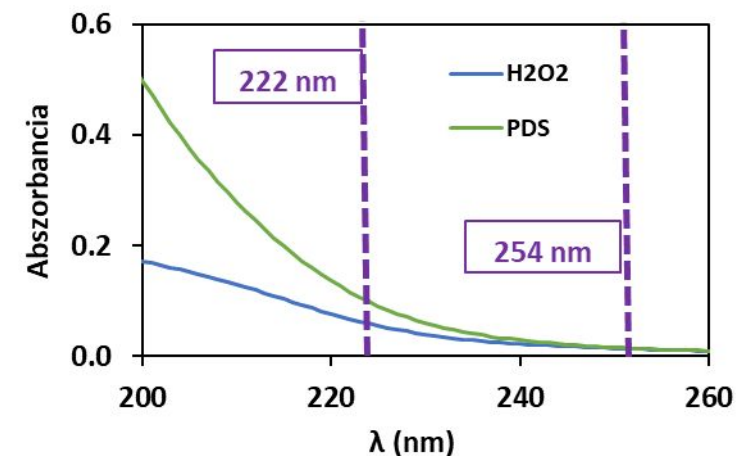


	H ₂ O ₂	PDS
$\epsilon_{254\text{nm}}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	17	21
$\epsilon_{222\text{nm}}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	79	175
$\Phi_b^{\text{app}}_{254\text{nm}}$	$0,89 \pm 0,08$	$0,69 \pm 0,06$
$\Phi_b^{\text{app}}_{222\text{nm}}$	$1,02 \pm 0,15$	$0,65 \pm 0,10$
$r_{254\text{nm}} / r_{222\text{nm}}$	1,6	1,6 - 1,9

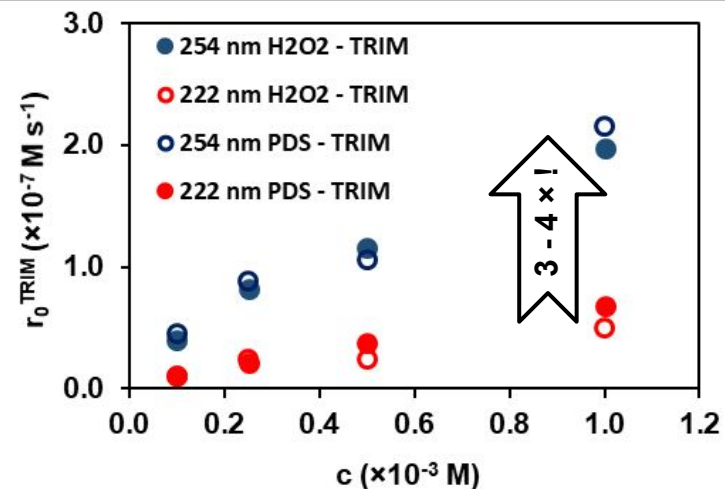
- 254 nm: $\epsilon_{\text{PDS}} \approx \epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 222 nm: $\epsilon_{\text{PDS}} > \epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$
- $\Phi(-\text{H}_2\text{O}_2)^{254\text{nm}} = \Phi(-\text{H}_2\text{O}_2)^{222\text{nm}} > \Phi(-\text{PDS})^{254\text{nm}} = \Phi(-\text{PDS})^{222\text{nm}}$



A H₂O₂ és PDS átalakulási sebessége 222 nm-en az egy nagyságrenddel kisebb fotonfluxus ellenére is legalább fele a 254 nm besugárzás mellett mért értékeknek.



H₂O₂ és PDS hatása a trimetoprim átalakulási sebességére



254 nm:

$$4,39 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$$

>

222 nm:

$$5,18 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$$

$$\Phi(\text{TRIM})^{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,026$$

<

$$\Phi(\text{TRIM})^{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,058$$

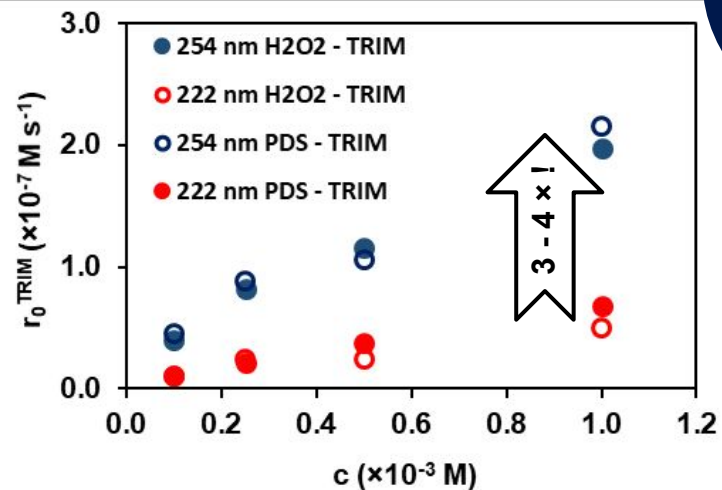
$$\Phi(\text{TRIM})^{\text{PDS}} = 0,024$$

<

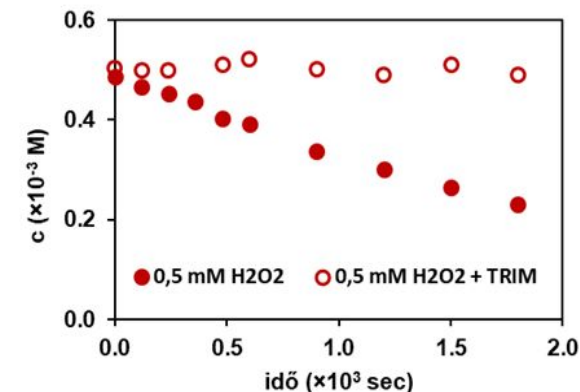
$$\Phi(\text{TRIM})^{\text{PDS}} = 0,068$$



H₂O₂ és PDS hatása a trimetoprim átalakulási sebességére

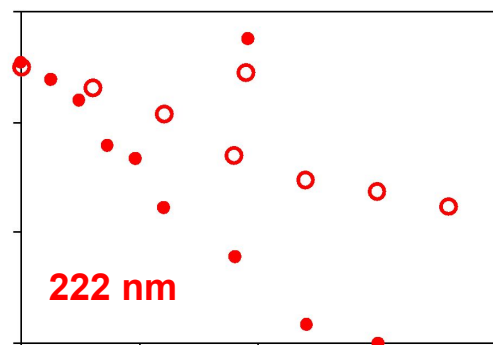
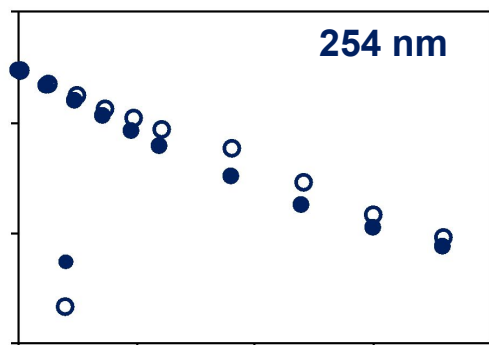


TRIM hatása a H₂O₂ koncentrációra (222 nm)



A H₂O₂ a szerves anyag átalakulása (ROO·) során „visszatermelődik”

TRIM hatása a PDS fotolízisére



222 nm-en a TRIM csökkenti a PDS fotolízisének sebességét

$$\epsilon_{\text{TRIM}}^{254\text{nm}} = 4\,120 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \ll \epsilon_{\text{TRIM}}^{222\text{nm}} = 24\,950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

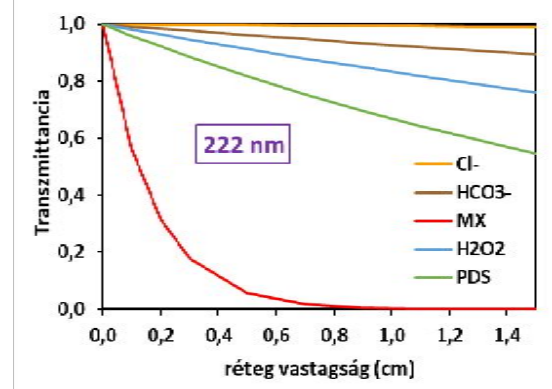
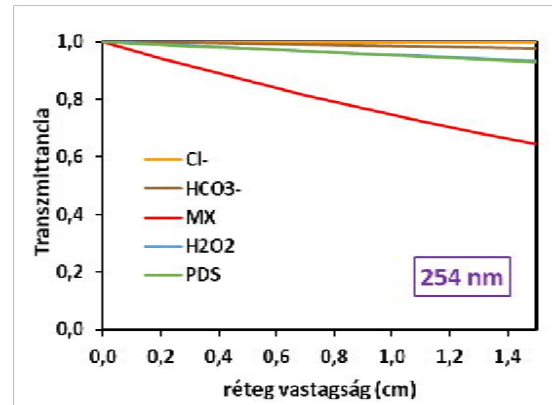
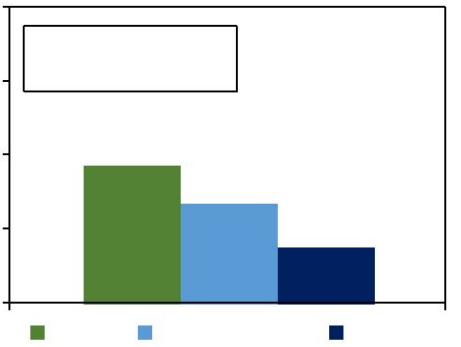
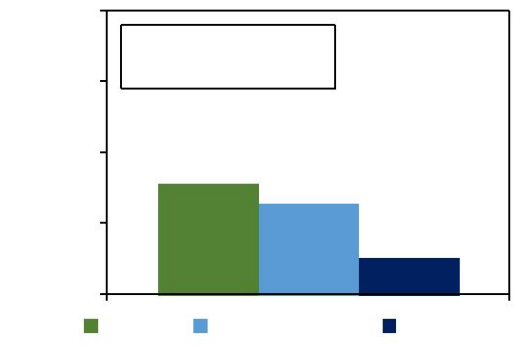
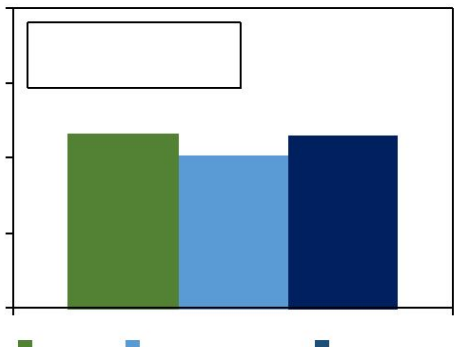
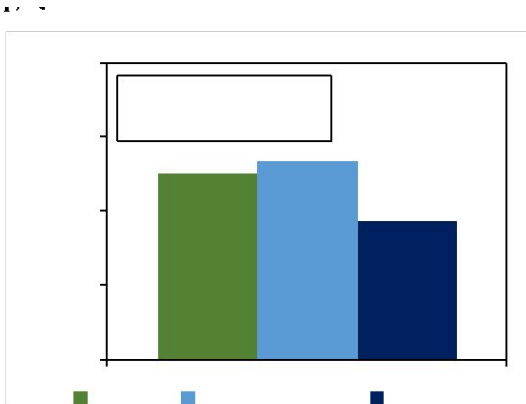
kompetíció a fotonokért -222 nm!



222 nm és 254 nm UV fotolízis – H₂O₂ és PDS fotolízise – szervesen ionok és mátrix hatás

Mátrix: biológiailag kezelt kommunális szv.

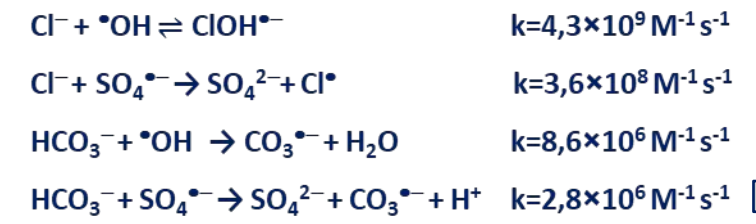
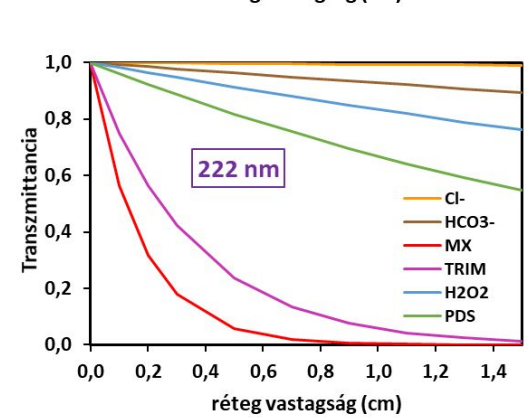
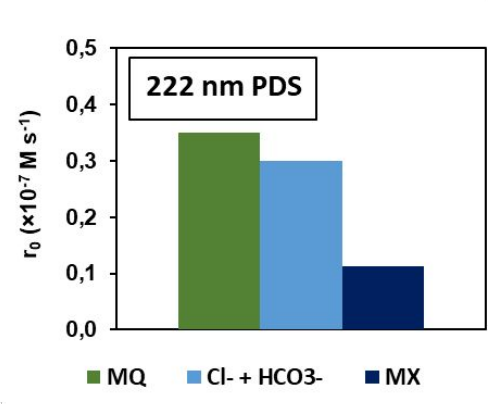
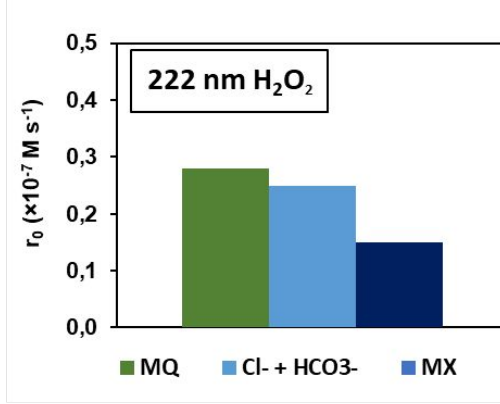
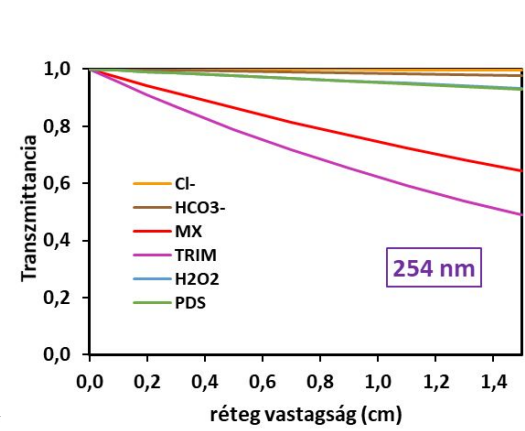
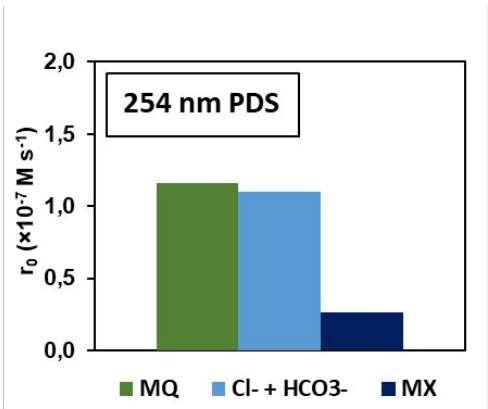
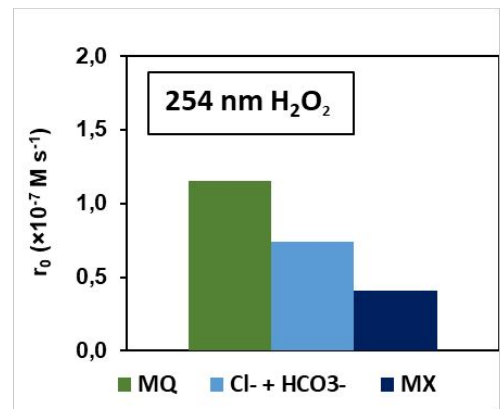
pH	7,8
HCO ₃ ⁻ - C (mg dm ⁻³)	103,4
NO ₃ ⁻ - N (mg dm ⁻³)	3,37
Cl ⁻ (mg dm ⁻³)	120
TOC (mg dm ⁻³)	5-6



MÁTRIX hatás:
kompetíció a fotonokért



222 nm és 254 nm UV fotolízis – trimetoprim átalakulása – mátrix hatás



$k(\text{TRIM} + \text{CO}_3^{\bullet-}) = 1,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 $k(\text{TRIM} + \text{Cl}^{\bullet}) = 2,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Gyökfogó hatás
MÁTRIX hatás
kompetíció a fotonokért
MÁTRIX hatás
kompetíció a gyökökért
Gyökfoglaló hatás
MÁTRIX hatás
kompetíció a gyökökért

Másodlagos gyökök szerepe?

	$r_0^{\text{TRIM}} (\times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$			
	H_2O_2		PDS	
	254 nm	222 nm	254 nm	222 nm
Milli-Q	1.16	0.30	1.06	0.35
$\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-$	0.74	0.25	1.10	0.30
mátrix	0.41	0.15	0.26	0.11

	TOC csökkenés ($\text{mg}^{\text{C}} \text{ dm}^{-3}$)			
	H_2O_2		PDS	
	254 nm	222 nm	254 nm	222 nm
Milli-Q	3.81	1.00	3.04	3.44
$\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-$	0.50	0.15	2.12	1.96
mátrix	5.32	4.53	4.52	5.09

$$\text{TOC}_0^{\text{TRIM}} = 8,9 \text{ mg}^{\text{C}} \text{ dm}^{-3} \quad \text{TOC}_0^{\text{matrix}} = 9,7 \text{ mg}^{\text{C}} \text{ dm}^{-3}$$



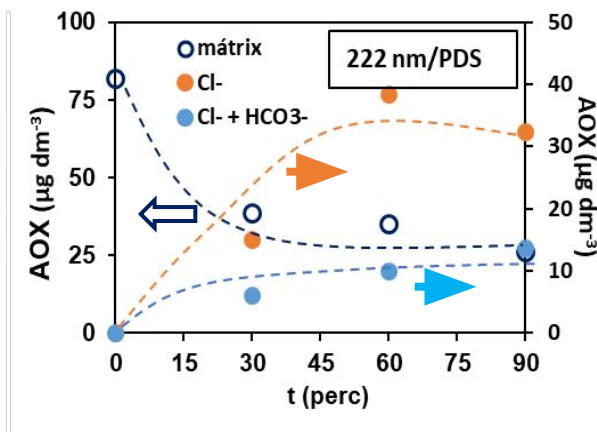
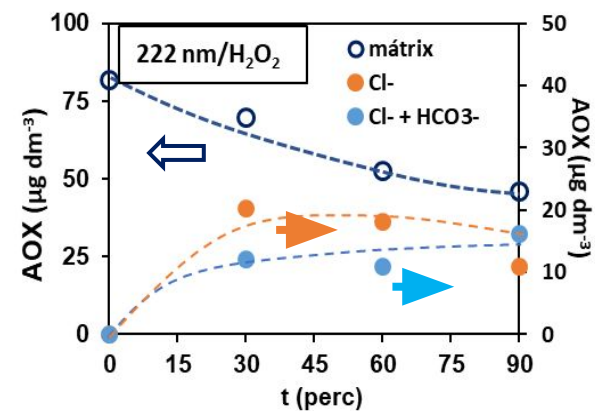
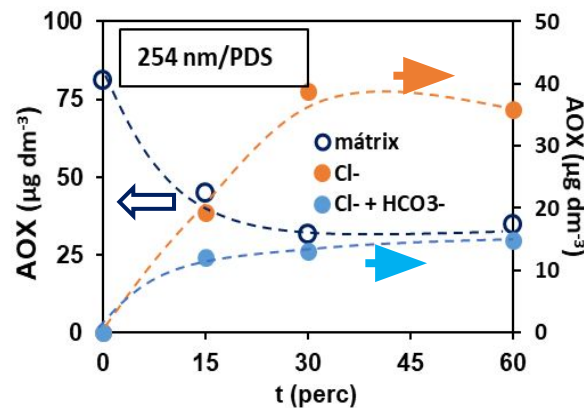
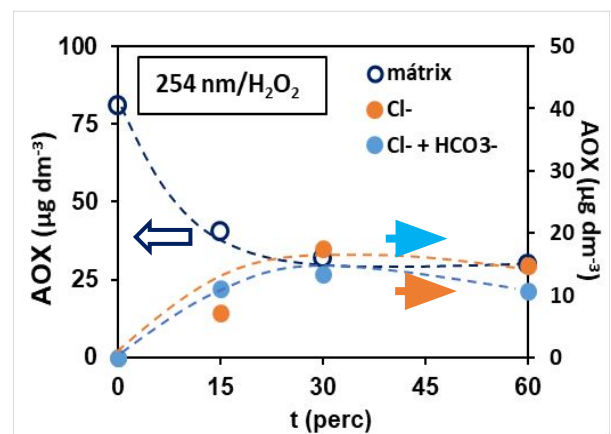
$$k(\text{TRIM} + \text{CO}_3^{\cdot-}) = 1,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k(\text{TRIM} + \text{Cl}^{\cdot}) = 2,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Gyökfogó hatás
Gyökkészlet változása

MÁTRIX hatás
kompetíció a gyökökért

Trimetoprim – AOX



Másodlagos gyökök szerepe az átalakulásban:

$$k(\text{TRIM} + \text{CO}_3^{\cdot-}) = 1,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k(\text{TRIM} + \text{Cl}^{\cdot}) = 2,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Az AOX tartalom növekedése

A HCO_3^- csökkenti az AOX értékét:



A mátrix klórtartalmú szervesanyag tartalma is gyorsan csökken a kezelés során.

Összefoglalás



- Excimer lámpa (15W, 222 nm) fotonfluxusa egy nagyságrenddel kisebb, mint a HGL fluxusa (15W, 254 nm)
- H_2O_2 és PDS moláris abszorbanciája 222 nm-en számottevően nagyobb → hatékony gyökképződés
- negatív mátrix hatás → 222 nm-en erőteljesebb a versengés a fotonokért az oxidálószer és mátrix, valamint a szerves célvegyület között
- Másodlagos gyökök szerepe!

A 222 nm-en sugárzó KrCl excimer lámpa, korlátaival együtt is jó alternatívája a higanygőzlámpának vízkezelés során.



Köszönöm a figyelmet!

