



In situ kémiai oxidáció ISCO

Gruiz Katalin és Molnár Mónika

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudományi Tanszék



Kémiai oxidáció talajban, talajvízben (1)

- A talajban és talajvízben alkalmazott kémiai oxidáció a szerves szennyezőanyagok bontását, ártalmatlanítását oxidálószer segítségével oldja meg.
- A szennyezőanyag oxidációjakor a reagensként használt oxidálószer redukálódik, azaz elektront vagy hidrogént vesz fel. Az *in situ* kémiai oxidáció (ISCO = *in situ Chemical Oxidation*) a talaj szennyezettségét a talaj kitermelése nélkül, helyben, a talajban oldja meg.



Kémiai oxidáció talajban, talajvízben (2)

- Természetesen *ex situ* reaktorban is alkalmazható az oxidáció kémiai reagensekkel.
- Az oxidálószer a talajvízben oldott szerves szennyezőanyag vagy a telítetlen talaj nedvességtartalmában oldott, esetleg a szilárd felületen szorbeált szennyezőanyag bontására alkalmas.
- A kémiai oxidáció hatásának előrejelzésekor és az alkalmazandó mennyiség kiszámításakor nem elég a szennyezőanyag koncentrációjából kiindulni, hanem a talaj saját szervesanyag-tartalmát is figyelembe kell venni, hiszen az is fogyasztja az oxidálószer. Legbiztosabb eljárás a talaj saját oxidálószer fogyasztásának kísérleti meghatározása.



Kémiai oxidáció talajban, talajvízben (3)

- Az *in situ* kémiai oxidáció (ISCO) kombinálható felületaktív anyagok alkalmazásával, ilyenkor megnő a vízben oldott hányad, így hatékonyabb az ISCO kezelés. Felületaktív anyagot és koszolvenst együtt is alkalmaznak ISCO-val (Liang és mtsai, 2007).
- Az ISCO alkalmazásának két nagy előnye van más hagyományos remediációs technológiákkal szemben. Az eljárások során ritkán képződik nagyobb mennyiségű melléktermék, és rendszerint viszonylag rövid idő alatt hatásosak.
- Használatuk előtt minden esetben be kell gyűjteni a szennyezett területről származó információt, és ezek kiértékelés után kell döntenie az ISCO technológiák alkalmazhatóságáról.

Alkalmazott oxidálószer

- A leggyakrabban alkalmazott oxidálószer a permanganátok, (mind a kálium-, mind a nátriumpermanganát alkalmazható), a hidrogén-peroxid és más peroxo-vegyületek, pl. perszulfátok és az ózon.
- Ezen vegyületek oxidációs potenciálján alapul a teljes technológia. Néhány vegyület standard redoxpotenciálját mutatja az 1. táblázat.

1. táblázat: Kémiai oxidálószer standard redoxpotenciálja

Vegyület neve	Standard redoxpotenciál [V]
Hidroxil gyök ($\cdot\text{OH}$)	2,8
Szulfát gyök ($\cdot\text{SO}_4^-$)	2,5
Ózon (O_3)	2,1
Nátrium-perszulfát ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	2,0
Hidrogén-peroxid (H_2O_2)	1,8
Permanganát ($\text{NaMnO}_4/\text{KMnO}_4$)	1,7



Alkalmazott oxidálószeresek

- Az 1. táblázatban megadott oxidációs potenciál értékek elég nagyok a legtöbb szerves összetevő remediálására. Az értékek ugyan jó összehasonlítási alapot képeznek az egyes vegyületek között, de ebből nem lehet megállapítani, hogyan viselkednek az adott területen. A reakciókat sok tényező befolyásolja, úgy, mint például a talaj fizikai-kémiai tulajdonságai, a hőmérséklet, a pH, a reagens koncentrációja, katalizátorok, a melléktermékek reakciói vagy a beadagolt vegyület megfelelő szétterjedése (ITRC, 2005).
- Egyes igen stabil szennyezőanyagok esetén csak a legnagyobb oxidáló képességű vegyületek jöhetnek szóba, de ezek a nagy redoxpotenciállal rendelkező anyagok gyorsan elreagálnak, így beinjektálásuktól csak igen kis távolságban hatásosak. Ezért különösen fontos a szennyezőforrás helyének a minél pontosabb behatárolása.



ISCO ózonnal

- Az ózon a legerősebb oxidáló hatású, gázformájú anyag, direkt oxidációra és szabadgyökös reakciókra is képes. Két tipikus alkalmazása: a vadózus zóna, és a talajvíz alatti rétegek szennyezettségének *in situ* kezelése.
- Olyan talajrétegekbe is eljut, ahova a folyékony reagensek eljuttatása problémát jelent a talaj szorpciós kapacitása miatt.
- Az ózon peroxiddal kombinálva igen radikális oxidáció érhető el. Kis koncentrációban a keletkező oxigén stimulálja a vadózus zóna aerob mikroorganizmusait és ezzel az aerob biodegradációt.



ISCO permanganáttal

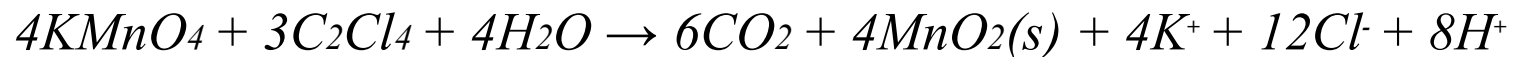
- A kálium-permanganátot (KMnO_4), mint oxidálószer, gyakran használják különböző eljárásoknál mind ivó-, mind szennyvízkezelésre, mind szennyezett talajokra. A világon, több helyen alkalmazzák *in situ* remediációs technológiák kémiai oxidálószerként. Szilárd fázisként könnyen szállítható, és a helyszínen a megfelelő töménységű oldata injektálás előtt elkészíthető.
- Permanganáttal történő oxidáció során nem keletkeznek szabad gyökök, mint a peroxidok és az ózon alkalmazásakor. A permanganát jól oxidálja a klórozott alkánokat, a szén-szén kettőskötést tartalmazó szerves vegyületeket, az aldehid- és hidroxil-csoportot tartalmazó vegyületeket.
- Hatása közben nincs hőtermelés, pH 3,5 és 12 közötti tartományban jól alkalmazható. A permanganátok reaktivitása kevésbé érinti a mikropillárisokban élő talaj-mikroorganizmusokat. A kezelést követően a mikroflóra spontán visszaáll.



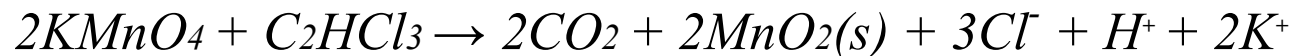
ISCO permanganáttal

A triklóretilén és származékainak reakciói

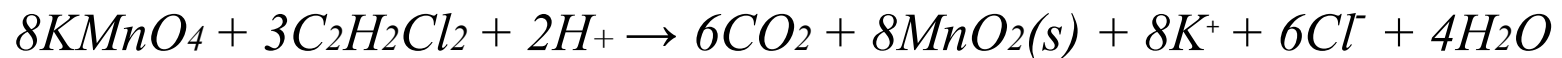
Perklóretilénnel (PCE):



Triklóretilénnel (TCE):



Diklóretilénnel (DCE):



Vinilkloriddal (VC):



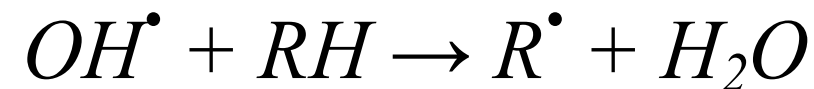
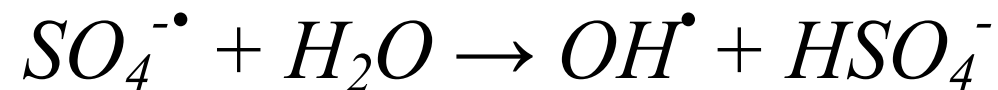
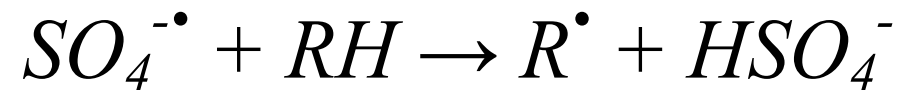
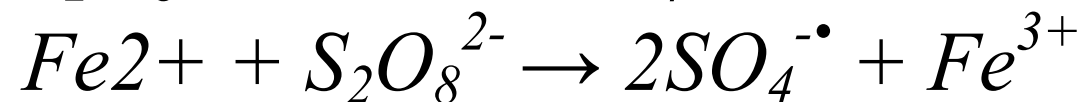


ISCO perszulfáttal

- A nátrium-perszulfát vízben jól oldódik; a disszociált só perszulfát anionja ($S_2O_8^{2-}$) ugyan erős oxidálószer, de a szerves szennyeződések önmagában igen lassan bontja.
- Reaktánsok hozzáadása elősegítheti a perszulfát anionok szulfát gyökké (SO_4^-) alakulását, ami jóval erősebb oxidálószer. Az átalakulás elősegíthető a hőmérséklet növelésével vagy Fe(II) ionok hozzáadásával (Dahmani és mtsai, 2006).
- Laboratóriumi vizsgálatok kimutatták, hogy a perszulfát közepesen lúgos közegben (~pH 10) képes bontani a klórozott szerves szénhidrogéneket, mint például a triklóretilént, diklórmétánt, kloroformot.
- Halogénezett szerves vegyületek perszulfátos oxidációja során számolni kell azzal, hogy a reakció erősen csökkentheti a közeg pH-ját. Puffer kapacitás nélküli pl. talajvíz esetén a pH akár 1,5–2-ig csökkenhet a felhasznált perszulfát mennyiségétől függően. Ez mobilizálhatja a talaj fémtartalmát.

ISCO perszulfáttal - reakciók

- A szulfát gyökön lévő párosítatlan elektron nagyon reaktív, és ebből kifolyólag rövid életűvé teszi a molekulát.
- A SO_4^- gyök iniciátora lehet a hidroxilgyök képződésének. A különféle reakciók közben a szerves szennyezőanyagok degradációja is megtörténik.



ISCO hidrogén-peroxiddal

- A hidrogén-peroxid önmagában is erős oxidálószer, de kis koncentrációban alkalmazva nem elég hatékony. Hamarabb bomlik, minthogy nagyobb mennyiségű szennyezőanyagot degradálhatna. Fe(II) ion adagolása nagymértékben megnöveli a hidrogén-peroxid oxidációs képességét. A vas (II) ionok hatására 2,5–3,5 közötti pH tartományban a következő reakció játszódik le:



A lejátszódó folyamatot felfedezőjéről Fenton reakciónak, a Fe(II)/H₂O₂ keveréket Fenton reagensnek hívjuk. Látható, hogy a reakció során hidroxil gyök képződik, mely igen erős oxidálószer (E_o=2,8V).

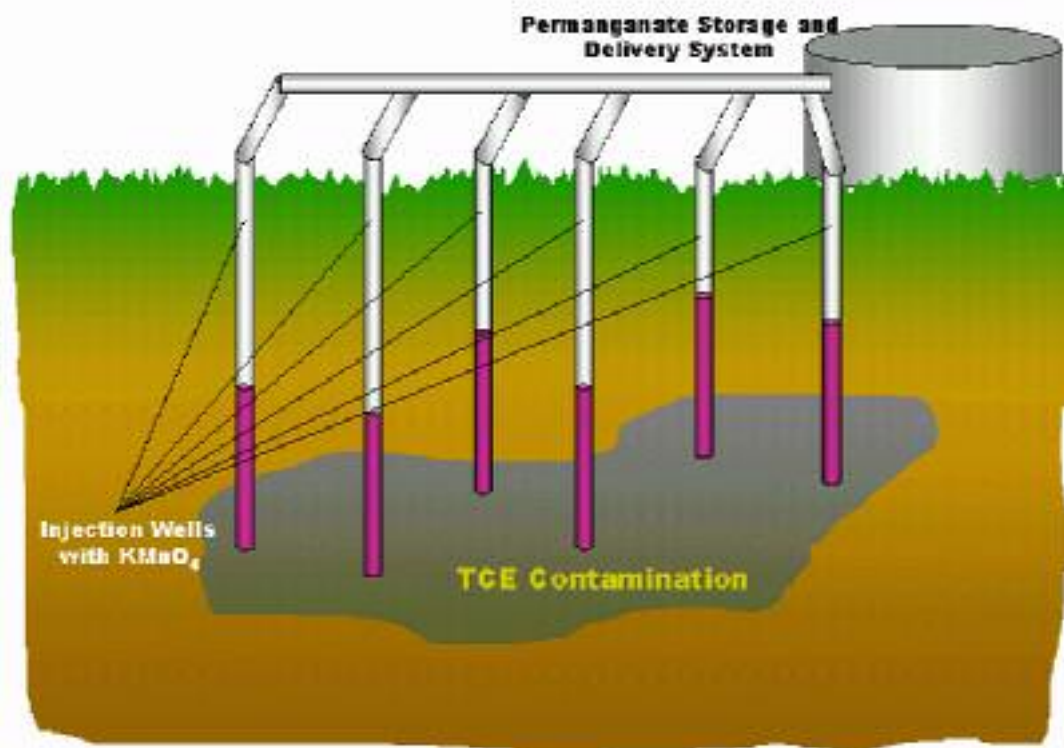
A hidroxilgyökök a szerves vegyületek széles skáláját képesek bontani, különösen a kettős kötést tartalmazó vegyületeket, mint a TCE-t és a PCE-t.



ISCO hidrogén-peroxiddal

- Ötnél kisebb pH-jú közegek esetén a képződő Fe^{3+} ion visszaalakul Fe^{2+} ionná, és a reakció mindaddig folytatódik, míg a rendelkezésre álló hidrogén-peroxid el nem fogy.
- Ha a pH-t nem lehet 4-6 között tartani, akkor a katalízis leáll.
- A vas oldott állapotban tartását kelátképző szerekkel is el lehet érni. Probléma, hogy az oxidáció közben hő keletkezik, mely biztonsági problémákat vethet fel. A savas környezet is többletkockázatot jelenthet a környezetre.
- A peroxid erős sejtméreg, mely nagy koncentrációban a mikroorganizmusok pusztulásához vezethet. Ha lassan oldódó, illetve a peroxidot lassan és fokozatosan a talajba engedő vegyületformákat alkalmaznak, akkor a mellékhatások enyhék, a talaj mikroorganizmusai nem pusztulnak el, hanem hasznosítják a keletkező oxigént.

In situ kémiai oxidáció (ISCO)



1. ábra: Triklóretilénnel (TCE) szennyezett talaj és talajvíz remediálása káliumpermanganát (KMnO_4) alkalmazásával.

Az ábra egy tipikus *in situ* kémiai oxidációs rendszert mutat az oxidálószer-tartállyal az elosztó és az injektáló egységekkel.

Kép forrása:

FRTR Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, version 4.0 - http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_4.html

ISCO alkalmazás példa - MaxOx®



A GES által kifejlesztett és szabadalmaztatott Max-Ox® rendszer a talajban és a talajvízben lévő szennyezőanyagok agresszív, gyors és hatékony eltávolítását célozza két módszer alkalmazásával: *HypAir* (hidrogén-peroxid és levegő) valamint *PulseOx* (ózon és hidrogén-peroxid).



2. ábra: A HypeAir eljárás elvi szemléltetése

A HypeAir eljárás egy mobil kezelőegység segítségével zajlik, amely injektálja a hidrogén-peroxidot és a levegőt.

A *HypeAir* módszer növeli az injektálás hatáskörét, továbbá segíti a reaktánsok hatékony eloszlását a felszín alatt.

A *HypeAir* további előnye, hogy az együttes levegő injektálás által segíti az illékony szennyezőanyagok áramlását, transzportját; valamint a intenzifikálja a bioremediációt.

Forrás:

GES (Groundwater & Environmental Services, Inc. - <http://www.gesonline.com/why-inn-aco.aspx>



Irodalom

- Dahmani, M. A., Huang, K. and Hoag, G. E. (2006) Sodium Persulfate Oxidation for the Remediation of Chlorinated Solvents (USEPA Superfund innovative technology evaluation program) *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, **6**, p 127–141
- ITRC - The Interstate Technology & Regulatory Council, In Situ Chemical Oxidation Team (2005) Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater, Second edition, Technical/Regulatory Guideline
- Liang, C., Huang, C. F., Mohanty, N., Lu, C.J. and Kurakalva R. M. (2007) Hydroxypropyl-beta-Cyclodextrin-Mediated Iron-Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **46**(20), 6466–6479
- MOKKA lexikon - <http://www.mokkka.hu/db2/glossary.php>