



Pannon Egyetem

Vegyésszmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola

**AZ ALGINIT SZORPCIÓS TULAJDONSÁGAINAK
TANULMÁNYOZÁSA SZERVES SZENNYEZŐANYAGOK
ELTÁVOLÍTÁSA CÉLJÁBÓL**

DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Készítette:

Sárainé Rauch Renáta

Okleveles környezetmérnök

Témavezetők:

Prof. Dr. Tombácz Etelka

Dr. Szakácsné Dr. habil. Földényi Rita, egyetemi docens

Pannon Egyetem

Veszprém

2021.

Bevezetés és célkitűzés

A környezetszennyezés hazai és nemzetközi szinten is aktuális kérdés. A szennyezett természeti elemek megtisztítására irányuló törekvések folyamatos fejlesztést, új eljárásokat igényelnek. Ilyen lehetőség az alginit szennyezésmentesítési technológiákban történő hasznosítása. Az ásvány egyedi és előnyös tulajdonságai alkalmassá teszik nehezen bontható, perzisztens szennyezők megkötésére és lebontására, mint a propizoklór és 2,4-diklórfenol, melyek nagy mennyiségben gyártott és felhasznált vegyszerek, és a mai napig a környezetben kimutathatók. A technológiák kidolgozásához fontos ismerni az ilyen típusú szennyezők környezeti viselkedését, és meg kell ismerni az alginit szennyezőanyag megkötésben és lebontásban játszott szerepét.

Kutatómunkám fő célja a Magyarországon bányászott vulkanikus eredetű alginit innovatív, környezetvédelmi hasznosíthatóságának kutatása, egy új adszorpciós kármentesítési eljárás tudományos alapjainak kidolgozása, melyet az alginit előnyös tulajdonságaira építettem.

Munkám egyik fő céljaként vizsgálni kívántam az alginit azon tulajdonságait, melyek befolyással lehetnek a kísérletek során lejátszódó folyamatokra (környezeti paraméterek, az alginit szerves és ásványi frakcióinak szerepe). A megkötődési mechanizmusok vizsgálatára a kiválasztott reprezentatív szerves vegyületek a propizoklór, 2,4-diklórfenol adszorpciós és deszorpciós folyamatait tanulmányoztam. Céлом volt az alginit egyes szerek bomlására gyakorolt hatásának tanulmányozása, melyeknek a technológia későbbi gyakorlati megvalósítása során jelentős szerepe lehet.

Kísérleti tevékenység

A szorpciós vizsgálatok foszfát-puffert és NaCl-ot tartalmazó közegben, a természetben jellemzően előforduló pH tartományban (pH=5-8) történtek, amelyek során a környezeti paraméterek szorpcióra történő hatására és a megkötődés erősségére (deszorpció) kaphatunk felvilágosítást.

Elemzéseimet zömmel nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás (HPLC) módszerrel végeztem. A mért izoterma pontokra a Freundlich- és Langmuir-izoterma egyenleteit illesztettem.

Vizsgálataim alapján az alginit magas szervesanyag-tartalommal rendelkezik, de összetétele jelentősen eltér a talajokban lévő humuszanyagoktól. Az alginitben a

humuszanyagok csupán negyedét alkotják az összes szerves anyagnak, 75 % kerogén, mely a vizsgálati eredmények alapján jelentős szerepet tölt be a szerves szennyezők megkötésében. Bebizonyosodott, hogy a felületen lévő humuszanyagok gátolják a hozzáférést a kerogénhez. Speciális összetétele révén a szorbeálódott anyagokat nagy mennyiségben (>95 %) és erősen köti, ami elsősorban a vízben rosszul oldódó szerves anyagok szilárd és vizes fázis közötti megoszlásának, valamint valószínűsíthetően a kemisorpciónak köszönhető.

A szorpciós vizsgálatok A vizsgálatok rámutattak arra, hogy az alginít összetett puffer rendszere révén az eltérő kémhatású közegek nem okoznak számottevő különbséget a megkötődő anyagmennyiségekben. Az alginiten végzett deszorpciós vizsgálatok során minden esetben szorpciós hiszterézis mérhető. A hiszterézis kialakulásának oka lehet a vizsgált anyagok bomlása, az erős kötődés, illetve az, hogy a szerek adszorbeálódnak a felszínen, majd viszonylag rövid idő alatt bediffundálnak az adszorbens pórusainak belsejébe, ami a deszorpciót nagyon lelassítja és megnehezíti.

A növényvédő szerek bomlásvizsgálata alapján nyert kísérleti eredményekből számított felezési időkből arra lehet következtetni, hogy a vizsgált anyagok bomlási ideje jelentősen lerövidült alginít jelenlétében, amihez nagymértékben hozzájárul az alginít sajátos mikroflórája.

Új tudományos eredmények

1. Tézis

Vizsgálataim alapján az adszorbensként alkalmazott, Pulán bányászott alginit szerves anyagának 75%-át egyedülállóan egységes szerkezetű – főként alifás karakterű - frakció alkotja. Az NMR vizsgálatok eredményei bizonyítják, a pulai alginit tisztasága kimagasló, kivételes formában tartalmaz kerogént, amilyent irodalomban még nem közöltek.

2. Tézis

Megállapítottam, hogy a kísérleti körülmények és a környezeti paraméterek hatása t nem elhanyagolható a 2,4-diklórfenol és propizoklór alginiten történő szorpciójára. A kísérleteimben alkalmazott 1:10 adszorbens:oldat arány mellett a megkötés hatékonysága szobahőmérsékleten 95 % feletti, mely a hőmérséklet emelkedésével tovább növekszik. Az alginit összetett pufferrendszerrel rendelkezik, melynek erős pH tompító hatása következtében az adszorpció kiindulási oldatok pH-jától való függése elhanyagolható a pH 5-8 tartományban.

3. Tézis

Eredményeim bizonyították, hogy az alginit fő frakciói közül a szerves anyag minősége és mennyisége a fő meghatározó komponens a szorpcióban.

- Az alginit nagymértékű 2,4-diklórfenol és propizoklór szennyezőanyag megkötő képességét a kerogén frakció határozza meg.
- A szorpciót a humuszanyag frakció jelenléte kismértékben rontja, az alginiten történő adszorpcióban a humusz konkurens adszorbeátumként viselkedik.
- Az agyagásvány frakció, illetve a karbonátok jelenléte a megkötést szignifikánsan nem befolyásolja, közvetve viszont az erős pufferhatásuk révén befolyással bírnak a szorpcióra.

4. Tézis

A hidrofób propizoklór és 2,4-diklórfenol megkötődése a víz és az alginit sajátos szilárdanyag-tartalma közötti megoszlás. Abszorpcióra utal az is, hogy az izotermákat formailag leíró Freundlich hatványösszefüggés kitevője 1-hez közeli szám, ami a megoszlási egyensúlyokra jellemző.

5. Tézis

A szorbeált 2,4-diklórfenol és propizoklór kevésbé képesek deszorbeálódni az alginit fázisból, mivel az adszorpció során az adott körülmények között nehezen megfordítható változáson mentek keresztül. A gátolt deszorpciót az alginit szerkezetéből eredő fizikai csapdázás, illetve a bomlás okozhatják.

6. Tézis

Megállapítottam, hogy alginit jelenlétében a modell oldatokban a propizoklór és a 2,4-diklórfenol bomlási ideje töredékére rövidül. A keletkező bomlástermékeket - szulfin- és szulfénsav származékokat – a szakirodalomban eddig csak állatokban, növényekben és mikroorganizmusokban lejátszódó metabolikus folyamatok során tudták azonosítani. A beazonosított bomlástermékek és az ezek alapján valószínűsíthető bomlási útvonalak alapján az alginit sajátos mikroflórája nagy szerephez jut a bomlási folyamatokban.

Publikációk

A disszertáció és a tézisek alapját képező cikkek

Külföldi folyóiratban megjelent publikációk:

1. Földényi, R., Ertli, T., Lengyel, Zs., **Rauch, R.:** **Retention of Selected Herbicides in Soils, Proceedings of the MTA-OTKA-NSF Project** ,Natural attenuation of metals along the Tisza river floodplain-wetlands continuum" 2003 (könyv fejezet)
2. **Rauch, R., Földényi, R.:** **The effect of alginite on the decomposition of the herbicide propisochlor**; Journal of environmental science and health, part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Waste 47, 670-676 (2012)
3. **Rauch, R., Foldenyi, R. “Investigation of Organic Matter Content of Hungarian Oil Shale and Its Influence on Sorption of 2,4-Dichlorophenol”, Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 64(2), pp. 230-237 (2020)**

Hazai folyóiratban angol nyelven megjelent publikációk:

1. **R. Rauch, R. Földényi, Zs. Lengyel:** **Environmental fate of different herbicides produced in Hungary**; Central European Journal of Occupational and Environmental Medicine (Budapest),6 (2-3), pp. 92-101. (2000)
2. **R. Rauch, R. Földényi:** **Investigation of sorption of 2,4-dichlorophenol on special hungarian oil shale**, Analecta Technica Szegedinensia, Vol 12, No 1, pp. 20-29 (2018)

Konferencia részvétel teljes szövegű (legalább 4 oldal) megjelenéssel:

1. **R. Rauch, R. Földényi, Zs. Lengyel:** **Environmental fate of different herbicides produced in Hungary**; regional Conference on Environmental and Health, Szeged, 2000. május 12. (CEJOEM 2000, Vol.6. No.2-3.:92-101)
2. **R. Rauch, R. Földényi:** **The effect of organic matter type of hungarian oil shale in sorption of acetochlor**, 25th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 7-8. Oct 2019. (Abstract Book pp. 386-390)

Konferencia részvétel, csak kivonatos megjelenéssel:

1. **Rauch R., Földényi, R., Magyar B.,Barcza E.:** **The Applicability of alginite in the treatment of contaminated groundwater**; SETAC Europe 12th Annual Meeting;

12-16 May 2002 Vienna, Austria; Challenges in Environmental Risk Assessment and Modelling: Linking Basic and Applied Research,, Abstract Book p.149 (<http://abstracts.co.allenpress.com/pweb/setaceu2002/document/1290>)

2. **R. Rauch, R. Földényi, B. Magyar, I. Barcza: Study of application of aiginite in the treatment of pesticide contaminated groundwater;** Sixth International Symposium & Exhibition on Environmental Contamination in Central & Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States; 1-4 September 2003, Prague, Czech Republic (poster presentation) (Abstract Book 122.pdf)
3. **R. Rauch, R. Foldenyi, B. Magyar: Use of special Hungarian oil shale in ground-Water remediation technologies;** 9th FECS Conference and 2nd SFC meeting on chemistry and the Environment 29 August- 1 September 2004, Bordeaux France; (poster presentation) Abstract Book 247. pdf (pp. 344.)
4. Huszka, M., **Rauch, R., Földényi, R.: Alginite as a sorbent of organic contaminants;** LACREMED Workshop, 31 Aug-1 Sept 2012, Szeged (Abstract Book pp. 34.)
5. M. Molnár, **R. Rauch, Ottó Horváth, Rita Földényi: Investigaton of sorption of potential anthropogenic pollutants on oil shale and its composite forms,** ISAEF 2017, 9-10 Oct 2017, Szeged (Abstract Book pp. 80.))
6. **R. Rauch, R. Földényi: Investigation of sorption of 2,4-dichlorophenol on special hungarian oil shale,** International Conference on Science, Technology, Engineering and Economy ICOSTEE 2018 25 October 2018 (poster presentation) (Abstract Book pp. 71.)