



Tiolkarbamát szennyvizek tisztítása elektrokémiai módszerrel

Doktori (PhD) értekezés

Mogyoródy Ferenc

Témavezető: Dr. Pap Lajos

Debreceni Egyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Debrecen, 2008.



Tiolkarbamát szennyvizek tisztítása elektrokémiai módszerrel

Doktori (PhD) értekezés

Mogyoródy Ferenc

Témavezető: Dr. Pap Lajos

Debreceni Egyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Debrecen, 2008.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TTK Kémia Doktori Iskola Környezeti és műszeres analitikai kémia programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem TTK doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2008. december 17.

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy *Mogyoródy Ferenc* 2006-2008. között a fent megnevezett Doktori Iskola Környezeti és műszeres analitikai kémia programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2008. december 18.

a témavezető aláírása

Mogyoródy Ferenc doktorjelölt és Dr. Pap Lajos témavezető egybehangzóan kijelentjük és aláírásunkkal igazoljuk, hogy a

Tiolkarbamát szennyvizek tisztítása elektrokémiai módszerrel

című doktori értekezésben leírt és a tézisekben összefoglalt tudományos eredmények nem képezték és nem képezik más doktori (Ph.D.) disszertáció részét.

Debrecen, 2008. december 18.

a témavezető aláírása a doktorjelölt aláírása

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	1
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK	5
3. KÍSÉRLETI RÉSZ	10
3.1. Vegyszerek	10
3.2. Készülékek, berendezések	10
3.3. Analitikai módszerek	11
3.4. Külső közreműködések az analízis területén	14
4. EREDMÉNYEK	16
4.1. Tiolkarbamát szennyezések lebonthatósága.	16
4.1.1. Tiolkarbamát szennyezések lebonthatósága fizikai módszerekkel	16
4.1.2. Tiolkarbamát szennyvizek biológiai tisztítása	17
4.1.2.1. Előkezelés UV fotolízissel	19
4.1.2.2. Előkezelés klórozással és UV fotolízissel	19
4.1.2.3. Az elektrokémiai előkezelés hatása a tiolkarbamátok biológiai lebonthatóságára	20
4.1.3. A tiolkarbamátok elektrokémiai lebonthatósága	21
4.1.3.1. A tiolkarbamátok oxidációja az elektródon, és az elektródhoz közeli reakcióterben.	21
4.1.3.2. Tiolkarbamátok oxidációja az elektrolit oldatban.	29
4.2. Az elektrolízis paraméterek hatása	35
4.2.1. A NaCl hatása	35
4.2.2. A pH hatása a tiolkarbamátok elektrokémiai lebonthatóságára.	37
4.2.3. Az áramsűrűség hatása a tiolkarbamátok elektrokémiai lebonthatóságára.	38
4.2.4. A Cl ₂ -H ₂ O egyensúly különböző tartományainak a hatása tiolkarbamát bomlásra és annak eredményére.	39
4.2.5. A teljes mineralizálás lehetősége.	41

4.2.6. A szubsztituensek hatása a tiolkarbamátok elektrokémiai lebonthatóságára.	43
4.3. Az elektrokémiai és a kémiai klóros oxidáció összehasonlítása	44
4.3.1. A Vernolát lebontása elektrokémiai és hypoklóros oxidációval.	44
4.3.2. A Vernolát-szulfoxid intermedier azonosítása és lebonthatósága.	45
4.3.3. Az UV fény besugárzás hatása a Vernolát hypoklóros és elektrokémiai oxidációjára.	49
4.3.4. Lehet-e versenytársa a TiO ₂ fotokatalízis az elektrolízises tiolkarbamát szennyvízkezelésnek?	51
4.3.5. A kifejlesztett laboratóriumi elektrokémiai módszer használhatóságának bemutatása	53
4.4. Intermedierek és végtermékek a tiolkarbamátok elektrokémiai oxidációjánál. A bomlási reakció (vázlatos) mechanizmusa.	57
4.4.1. Intermedierek a tiolkarbamátok elektrokémiai lebontásánál.	57
4.4.2. A reakciómechanizmus néhány jellemző vonása a tiolkarbamátok elektrokémiai lebontásánál	60
4.4.2.1. A tiolkarbamát molekula S-atomot tartalmazó részének lebomlása	60
4.4.2.2. A tiolkarbamát molekula N-atomot tartalmazó részének a lebomlása (mechanizmusa) az elektrokémiai oxidációnál	69
4.5. Tiolkarbamát szintézis üzemi technológiai szennyvizek elektrokémiai kezelése	77
4.5.1. A tiolkarbamát szintézisben keletkező szennyezések.	77
4.5.2. Tiolkarbamát technológiai szennyvíz (anyalúg) szerves szennyezéseinek csökkentése elektrolízissel	80
4.5.3. Az elektrodialízis felhasználása a tiolkarbamát szennyvizek elektrokémiai kezelésénél.	82
4.5.4. Az elektroflotáció módosítása az EPTC-vel szennyezett	

vizes NaCl oldatok elektrolíziséhez.	91
4.5.4.1. Laboratóriumi „flotációs elektrolízis” eljárás és berendezés kifejlesztése.	91
4.5.4.2. Flotációs elektrolízis és UV fotolízis összekapcsolása tiolkarbamát szennyezések lebontására	98
5. ÖSSZEFOGLALÁS	102
6. SUMMARY	105
7. IRODALOMJEGYZÉK	108
8. TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK ÉS KONFERENCIA RÉSZVÉTELEK	116

KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom Dr. Pap Lajos egyetemi tanárnak, témavezetőmnek a biztatásért és a disszertáció elkészítéséhez nyújtott segítségéért, Dr. Dinya Zoltán egyetemi docensnek, a GC/MS analízisekhez nyújtott pótolhatatlan segítségéért.

Tiolkarbamát szennyvizek tisztítása elektrokémiai módszerrel

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
kémia tudományágban

Írta: Mogyoródy Ferenc okleveles vegyész és angol-magyar szakfordító

Készült a Debreceni Egyetem Kémia doktori iskolája
(Környezeti és műszeres analitikai kémia programja) keretében

Témavezető: Dr. Pap Lajos

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.

A doktori szigorlat időpontja: 200...

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 200...

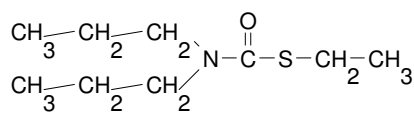
1. BEVEZETÉS

Az elmúlt fél évszázad folyamán a vegyszeres növényvédelem a mezőgazdasági technológia meghatározó részévé vált, amely döntően befolyásolja a termelés mennyiségi, minőségi és gazdaságossági mutatóit.

A növényvédőszer alkalmazása Magyarországon a múlt évszázad 60-as éveiben kezdődött, amikor kialakultak a nagyüzemi termelés szervezeti és technológiai feltételei. A növényvédőszer hazai gyártása is ebben az időszakban kezdődött. A vegyipari vállalatok egymás után kezdték el az import termékek, termékcsoportok kiváltását hazai termékekkel.

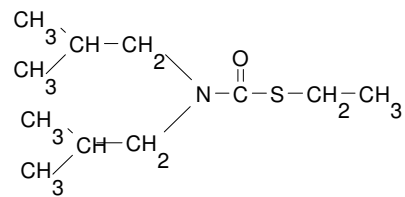
A tiolkarbamát herbicidek (gyomirtószer) gyártásfejlesztése az 1970-es években az Észak-magyarországi Vegyiműveknél, majd a Nitrokémiánál kezdődött el más-más technológiával, először csak a hazai mezőgazdasági igények fedezésére, majd exportra is. A csúc időkben, a 80-as évek végén és a 90-es évek kezdetén a hazai termelés már meghaladta az évi 20 ezer tonnát, amit a legfontosabb növényi kultúrák termelésénél alkalmaztak.

Az alábbiakban felsorolok néhány tiolkarbamát herbicidet és azok mezőgazdasági alkalmazási területeit:



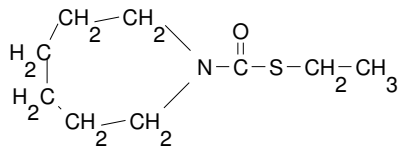
EPTC
(S-etil-N,N-dipropil-tiolkarbamát)

kukorica



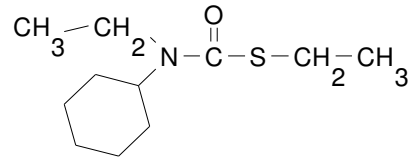
Butilát
(S-etil-N,N-diisopropil-tiolkarbamát)

kukorica



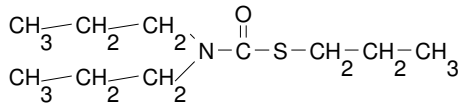
Molinát
(S-etil-hexahydro-1-H-azepine-karbotioát)

rizs



Cikloát
(S-etil-N-ciklohexil-N-etil-tiolkarbamát)

cukorrépa



Vernolát
(S-propil-N,N-dipropil-tiolkarbamát)

szójabab

Már a gyártások kifejlesztésénél kiderült és a termelés beindítása során bebizonyosodott, hogy a tiolkarbamátok gyártásának legproblematisabb része a termelő üzemek és környezetük megóvása a lég-, víz- és talajszennyezéstől. A gyártáshoz felhasznált anyagok, a (keletkező) intermedierek és a termékek szinte mindegyike toxikus, az élő környezetre potenciálisan veszélyes anyag volt. Ez a veszély a légmozgással a környező településekre, a szennyvízelvezetéssel a befogadó és a távolabbi folyók és környezetük élővilágára, a települések vízellátására is kiterjedhet, amit a gyártások kifejlesztésénél figyelembe kellett venni.

A Miskolci Egyetem Kémiai Intézete és ezen belül a Fizikai Kémiai Tanszék – gyári felkérésre – a szennyvíztisztítás kutatás-fejlesztésébe kapcsolódott be. A gyár már korábban elkezdte és az akkor érvényes környezetvédelmi normáknak megfelelően megoldotta a légszennyezési és vízszennyezési problémákat, de az alkalmazott megoldások a várható szigorításoknak már nem feleltek meg.

Az alkalmazott klóros (klórgázos) szennyvízkezelés ugyanis a toxikus és irritáló légszennyezőket és a tiolkarbamát vízszennyezőket lebontotta, viszont

szerves és szervesetlen melléktermékeket és szennyezéseket is tartalmaz. A szervesetlen melléktermék adott esetben a NaCl, amely a szintézisnél a NaOH savakceptorból sztöchiometrikus mennyiségben keletkezik és így a kezelendő technológiai szennyvízben viszonylag nagy (8-20 %-os) koncentrációban van jelen. Az ilyen (technológiai) szennyvíz tisztítása bonyolult feladat, ami fizikai, kémiai ill. fotokémiai módszerrel eddig megnyugtatóan nem is sikerült. Ezért kezdtem el a tiolkarbamát gyártás technológiai szennyvízének elektrokémiai tisztítási lehetőségét tanulmányozni és azért is, mert az irodalomban nem találtam ilyen kutatási előzményeket.

Kutatásaim fő célkitűzései

- a tiolkarbamát technológiai szennyvíz elektrokémiai kezeléséhez megfelelő laboratóriumi módszerek és eszközök kidolgozása, amelyekkel a kezelt szennyvíz tiolkarbamát szennyezéseinek biológiai lebonthatósága, biokompatibilitása növelhető,
- a bomlási intermedierek azonosítása és a lebontásukhoz, a technológiai szennyvíz teljes mineralizálásához szükséges optimális elektrokémiai reakcióparaméterek kutatása,
- a tiolkarbamát molekulán belüli funkciós csoportok lebomlásához vezető jellemző reakcióutak (formális mechanizmus sémák) megismerése és
- a szervesetlen szennyezés, elsősorban NaCl tartalmú tiolkarbamát technológiai szennyvíz-tisztítási megoldás kidolgozása NaCl tartalmának csökkentésére vagy felhasználására.

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

Az utóbbi időben a hulladékmentes technológiák kifejlesztése a vegyiparban is követelménnyé, meghatározó fejlesztési irányvá vált. A modern kémiai technológia jellemző és egyenrangú része a hulladékok kinyerése, tisztítása, visszaforgatása és feldolgozása, a technológiai szennyvízkezelés összekapcsolása a gyártással.

Az irodalom a jelenleg alkalmazott ill. (jórészt még csak) kutatott szennyvízkezelési módszerek, fizikai, kémiai, fotokémiai és biológiai megoldások ill. rész megoldások széles körét ismerteti: aktívszenes derítés, kifúvatás, extrakció, desztilláció, vízgőzdesztilláció, bepárlás, szennyvízégetés(!), elektroforézis, fordított ozmózis, ultra ill. nanoszűrés, oxigénos ill. ózonos kezelés, H_2O_2 -os oxidáció, Fe^{2+} - H_2O_2 oxidáció, UV- Fe^{2+} - H_2O_2 -os (foto-Fenton-oxidáció), elektrokémiai úton generált H_2O_2 -os oxidáció, perszulfátos oxidáció, hagyományos klóros, hypoklóros oxidáció valamint a szinte mindenütt alkalmazott derítés és eleveniszapos biológiai tisztítás.

A megfelelő hatékonyság érdekében a fenti rész megoldásokat általában kombinálják.

Elektrokémiai szennyvíztisztítás kutatásával általában olyan területeken foglalkoznak, ahol a fentiek kombinációja sem ígér elfogadható eredményt, vagy az elektrokémiai megoldásnak valamilyen prioritása van, vagy lehet.

A tiolkarbamátok [1] gyártásánál ilyen egyedi előny lehet az, hogy a tiolkarbamát hatóanyag szintézisének savakceptorként NaOH-ot alkalmaznak, amelyből a szintézis során NaCl keletkezik [2]. A baj csak az, hogy általában nem megfelelő koncentrációban és rendkívül szennyezetten ahhoz, hogy a NaCl elektrolízis üzembe, a NaOH gyártáshoz be lehessen vinni.

Úgy ítéltük meg, hogy minden nehézsége ellenére a tiolkarbamátok technológiai szennyvíz problémájának megoldására az optimális

perspektivikus lehetőség az elektrokémia módszer. A tiolkarbamátok elektrokémiai lebontására, NaCl-ot is tartalmazó tiolkarbamát szennyvizek elektrokémia tisztítására vonatkozó irodalmi utalást nem találtunk.

Más szerves és szervetlen anyagok, szennyvizek elektrokémiai kezelésére viszont igen [3-9].

Ezek is olyan területekhez kapcsolódnak, amelyeken más, hagyományos technológiákkal a szennyvíztisztítás nem vagy csak nagy költségráfordítással oldható meg. A sikeres elektrokémiai szennyvíztisztításhoz számos problémát kell megoldani.

Tapasztalatok szerint az áramhatásfok, a szelektivitás és a lebomlás intermedier és termékösszetétele nagymértékben függ pl. az elektródok anyagától, minőségétől [10-14]. Általában a nemesfémeket, különösen a Pt-t tartják a legaktívabbnak, vagy a polikristályos aranyat [15-16]. Ugyanakkor a bomlási intermedierek, lerakódva az ilyen elektródokra, blokkoló hatást fejtenek ki [13-17]. Ennek, és a korrózió csökkentése érdekében újabban terjed a bóraddícióval kezelt gyémánt felületi réteget tartalmazó elektródok vizsgálata [18, 19].

A cella konstrukciókat mind elméleti, mind gyakorlati szempontból sokan tanulmányozták, hogy a korábbiakat újakkal lehessen felváltani [19-21]. Előnyös lehet, ha mind a direkt, mind az indirekt oxidációt és redukciót egyszerűbben, hatékonyabb energia felhasználással, jól kontrollálhatóan és szabályozhatóan és hozzáadott anyag nélkül lehet megvalósítani [9]. Munkám egyik része volt ilyen megoldás keresése, először csak laboratóriumi szinten.

A NaCl a mi esetünkben nem tekinthető hozzáadott anyagnak, mivel a szennyvíz egyik „alkotó” vegyülete. Ha a NaCl tartalmú oldatot elektrolizáljuk, a NaCl és a H₂O bontás eredményeként Cl₂ és O₂ gáz, klór-oxigén vegyületek és aktív redox részecskék keletkeznek [22-27]. Oxigén és

oxigén tartalmú aktív anyagok nemcsak az elektródon hanem a klór és a H_2O reakciójával az oldatban is keletkezhetnek [28-31]. A reakciókörülmények határozzák meg, hogy a klór és/vagy oxigén tartalmú bomlási intermedierek milyen arányban keletkeznek az elektródon ill. az oldatban [32-39].

Ez nagymértékben függ az oldat Cl^- koncentrációjától is [32,33]. Csökkenő Cl^- koncentrációval az oxigén keletkezés sebessége és aránya nő. Növekvő Cl^- koncentráció a klór képződését segíti elő és ilyenkor az oxigén és a klór és oxigén atomot is tartalmazó vegyületek nagyrészt az oldatfázisban a Cl_2 és a H_2O reakciójával, a klór-víz egyensúlyi reakcióban keletkeznek [34-37].

A Cl^- -ion hatása az anódos oxidációra az alkalmazott elektród típusától is függ. Az elektród felületen és közelében lejátszódó folyamatokat részletesen tanulmányozták [35-37]. Az oldatfázisban a Cl_2 , HClO és ClO^- arány és a pH közötti összefüggést is vizsgálták [38-39].

Felmerül a kérdés, hogy mi történik akkor, ha nem csak a H_2O , hanem a szennyezésként jelenlévő tiolkarbamát is reakcióba lép a Cl_2 -al? Vagy a klór-víz egyensúlyban résztvevő más klór és/vagy oxigén atomot tartalmazó reaktív anyaggal, pl. a HOCl -al?

Erre a kérdésre is hiába kerestem a választ az irodalomban. Ilyen kísérleteket nem végeztek eddig.

Márpedig a tiolkarbamátok elvileg reakcióba léphetnek mind az elektródon, mind az oldatban keletkező klór és oxigén tartalmú vegyületekkel is. (A HOCl pl. az elektródon és klór-víz egyensúlyban az oldatban is keletkezhet.) Vagyis elvileg a tiolkarbamát versenyezhet az adszorpcióban az elektródfelületen a H_2O -el és a Cl^- -ionnal és elektród reakcióba is léphet és versenyezhet az elektródon felszabaduló Cl_2 -al és O_2 -el és a reaktív klór és oxigén tartalmú vegyületekkel az oldatban is.

Az elektród típusa, a NaCl koncentráció, a pH, a hőmérséklet, az alkalmazott anódpotenciál, az áram, ill. áramsűrűség határozhatja meg, hogy milyen folyamatok és reakciók játszódnak le és milyen eredménnyel.

Ilyen kérdés feltevésekkel és a kérdésekre válaszokkal az irodalomban nem találkoztam és ezért a tiolkarbamát szennyvízkezelés ilyen megközelítése és a válaszkeresés feladatom egyik részét képezi.

A tiolkarbamátok elektrolízises lebontását a tiolkarbamát „mother“ molekula, annak felépítése és fizikai, kémiai tulajdonságai, reakciókészsége is befolyásolja. Az elektrolízis körülményei mellett ez is meghatározza, hogy milyen intermedierek, milyen végtermékek milyen mechanizmussal keletkeznek a lebontás folyamán.

Az intermedierek és végtermékek időbeni változásából fontos következtetéseket vonhatunk le a lebomlás mechanizmusára. A mechanizmus legalább vázlatos ismerete lehetőséget adhat a keletkező intermedier összetétel és arány és ami még fontosabb, a végtermékek és arányuk kedvező irányú befolyásolására is megfelelően kialakított elektrokémiai módszer és technika segítségével.

A tiolkarbamátok elektrolízist ill. NaCl elektrolízist befolyásoló hatására sem találtunk adatokat az irodalomban. Az előállításukra, fizikai, kémiai tulajdonságaikra, hidrolízises és metabolízises ill. biológiai lebomlásukra viszont igen [40-48].

Mindez segíthet a tiolkarbamátok elektrokémiai lebontásánál a lehetséges reakcióutak felderítésében és az optimális reakcióutakhoz tartozó elektrolízis paraméterek megkeresésében. Az optimális elektrolízis paraméterek ismerete nélkülözhetetlen egy új, hatékony, a tiolkarbamát gyártásba integrálható elektrolízis reaktor kifejlesztéséhez.

A jövőben számítani kell arra is, hogy a már hosszú ideje működő tiolkarbamát üzemek közvetlen környezete, a talaj és esetleg a „ground water“

helyenként elszennyeződhet. Ez a jelenség a poliklórozott benzolszármazékok esetében már jól ismert. Az elektrokémiai lebontás, az (ECI) electrochemical incineration alkalmazására is történtek már kísérletek [49]. A klórszubsztituált tiolkarbamátok pl. Triallate ártalmatlanítására ilyen esetben a „pump-and-treat“ megoldást aktívszenes adszorpcióval (Grease et al., 1987), vagy valamelyik „advanced oxidation“ módszerrel kombinálva (Chiron et al., 2000), vagy a „zero-valent“ vasporos lebontást Volpe et al. [50] ajánlják, esetleg mesterséges gát egyidejű kialakításával.

A fémporos dehidrohalogénezést triklór-ecetsav és diklór-ecetsav lebontására mi is hatásosnak találtuk, de ez a módszer a nehézfém-szennyezés jelentős növekedésével jár, ezért nem mindenütt alkalmazható. A tiolkarbamátok elektrokémiai lebontására irányuló vizsgálatainkat érdemes erre a fontos területre is kiterjeszteni a későbbiekben.

Egy további érdekes kutatási irány a $-C(O)-S$ csoportot tartalmazó tiolkarbamátok [51] után a

$-C(S)-S$ csoportot vagy csoportokat tartalmazó tiolkarbamátok ill. ditiolkarbamátok elektrokémiai előállítás [52] ill. elektrokémiai lebontása. A Thiram $(CH_3)_2N-C(S)-S-S-C(S)-N-(CH_3)_2$ ditiolkarbamát fungicid H_2O_2 -os TiO_2 fotokatalitikus lebontása [53] sok szempontból hasonló eredményekre és problémákra vezetett, mint a saját korábbi TiO_2 fotokatalízises vizsgálataink a tiolkarbamátoknál [54]. Azonban éppen az ott felmerült problémák megoldása miatt kezdtem el a tiolkarbamát peszticidek elektrokémiai lebontásának a tanulmányozását. Az alkalmazott módszerekről és az elért eredményekről a következőkben számolok be.

3. KÍSÉRLETI RÉSZ

A téma kidolgozását az Észak-magyarországi Vegyiművek ill. utódvállalata a Sagrochem kezdeményezésére OMFB-PHARE ACCORD támogatással kezdtem el a Miskolci Egyetem Kémiai Intézetében a Fizikai Kémiai Tanszéken 1994-ben.

3.1. Vegyszerek

Az ÉMV (Sajóbábony) tiolkarbamát hatóanyagokkal, ipari (üzemi) valós szennyvíz mintákkal, analitikai mérési (HPLC, GC, titrimetriás, respirációs) lehetőségekkel is segítette a téma kidolgozását.

Az elektrolízises kísérleteket a Miskolci Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén végeztem.

3.2. Készülékek, berendezések

A kísérleteknél ELEKTROFLEX (Szeged) EF 427 POTENTIOSTAT-ot ill. D.C. POWER SUPPLY TL-9158-at és TR-9252/A (FOKGYEM) egyenáramforrást alkalmaztam.

Az elektrolízáló cella pyrex üvegből, kvarcból ill. polipropilénből készült. Az utóbbiak elkészítésében a SASZOLG Kft. (Sajóbábony) volt segítségemre.

Diafragmaként ipari (természetes műanyag, üveg) szűrő szöveteket, ill. membránokat (kation-, anion-áteresztő és bipoláris membránt is felhasználtam, pl. különböző kódszámokkal jelölt NAFION (Du Pont) készítményeket).

A kinetikai méréseknél az elektród leggyakrabban Pt-Pt hálóelektród ill. lemez vagy huzalelektród volt, de a kísérletek jelentős részénél Ti ill. Ti-Ru-oxid, Ti-Ir-Ru-oxid anódot és Fe-háló vagy perforált lemez katódot alkalmaztam, amelyeket a Veszprémi Egyetem, a BorsodChem és a SASZOLG bocsátott rendelkezésemre. A referencia elektród Ag/AgCl

elektród volt. Elektrolitként Reanal gyártmányú vagy kereskedelmi, esetenként ipari NaCl vizes oldatát alkalmaztam.

3.3. Analitikai módszerek

A tiolkarbamátokkal (EPTC, Vernolát, Molinát) szennyezett NaCl modelloldatok elkészítésénél részben tisztított, részben ipari tisztaságú tiolkarbamát herbicid hatóanyagokat alkalmaztam az oldhatóság figyelembevételével. Az üzemi valós szennyvizeket változtatás nélkül, mintavételt követően használtam.

A szerves szennyező anyagok koncentrációjának mérésére kalibrációs görbék segítségével az UV spektrofotometriás, GC és HPLC mérési módszerek megfelelőek voltak.

Az UV spektrofotometriás méréseket diódasoros spektrofotométerrel (HP 8452 A Diode Array Spectrophotometer) végeztem, amely egy egyutas, mikroprocesszorral vezérelt UV/VIS spektrofotométer, számítógéppel vezérelt kollimációs optikával és HP UV/VIS szoftverrel van ellátva. A spektrofotométer diódasoros érzékelés segítségével 190-820 nm intervallumban 2 nm-es felbontással, vagy 190-400 nm között 1 nm felbontással használható és termosztálható cellatartóval is ellátott. Egy teljes spektrum felvételére 0.1 másodperc elegendő és ez akár 1 másodpercenként is ismételhető és kinetikai modulban működtetve UV abszorbancia - reakcióidő összefüggések felvételére is alkalmas, még relatíve gyors reakciók esetén is. A diódasoros spektrofotométert a szakaszos, cirkulációs (batch), folyamatos átfolyásos (CSTR) rendszerű elektrolíziseknél az elektrokémiai reakció követését (elektrolízis, elektrodialízis, elektroflotáció ill. flotációs elektrolízis) tanulmányozásánál alkalmaztam, és a homogén fázisú hypoklóros ill. fotolízises és hidrolízis összehasonlító vizsgálatoknál, a "stopped flow" technikánál is. A szakaszos mérések egy részét a diódasoros

spektrofotométer (temperált) mérőhelyébe helyezett kvarc küvettában hajtottuk végre, megfelelően kialakított Pt-Pt huzalelektrodok behelyezésével és gáz átbuborékolatással kevertettük a reakcióelegyet. Ilyen elrendezésben folyamatos, átfolyós kísérleteket is végeztünk, amikor a reakcióelegyet folyamatos betáplálását és elvételét HP vagy KUTESZ perisztaltikus szivattyúval végeztük. A legtöbb mérésnél azonban az elektrolízis cellából ki és visszavezetett reakcióelegyet a diódasoros spektrofotométerben elhelyezett átfolyós kvarc küvettán vezettük keresztül és periodikusan mértük meghatározott hullámhosszaknál, legtöbbször 214 -, 236-, 292 - és 330 nm-nél az UV abszorbanciát és így követtük az elektrolízis időbeli lefolyását. Ugyanezt a módszert alkalmaztuk a "méretnövelt" folyamatos átfolyós elektrolízis, elektrodialízis és flotációs elektrolízis kísérleteknél is.

A fenti UV spektrofotometriás mérésekkel párhuzamosan rendszerint megfelelő időpontokban vett mintákból HPLC méréseket, ill. az így meghatározható szerves szennyezések koncentrációinak mérésére GC elemzéseket is végeztünk.

A GC elemzéseknél általában úgy jártunk el, hogy az elektrolízis megfelelő időpontjában a reakcióelegyhez az elektrolízis leállításával egyidőben számított (adott) mennyiségű oldószert (CCl_4 , CH_2Cl_2 , hexán) adtunk, majd intenzív kevertetés ill. választótölcsérben folytatott rázás, szükség esetén pH beállítás és elválasztás után az extraktot elemeztük GC módszerrel. A HPLC mérésekhez HP és Shimadzu készülékeket alkalmaztunk. Az utóbbi esetében a leggyakrabban a következő paraméterekkel dolgoztunk:

Type of equipment: Shimadzu C-9A pump
C-R 6 A integrator
Column: 250x4, 6 mm CHROMSIL₁₈, 5 n
Detector: UV, 230 nm
Injection block: 7125 Rheodyne with 20 nl loop
Temperature: 45 °C

A gázkromatográfiás módszernél általában kapilláris kolonnán ill. 10 % SE-30 nedvesítésű kolonnán választottuk el a meghatározó komponenseket (tiolkarbamátok, bomlási intermedierek, szerves szennyezések) és mennyiségüket terület normalizációs módszerrel határoztuk meg, belső standardot ill. kalibrációs görbét is alkalmaztunk. A mérési körülményeket mind a HPLC, mind a GC elemzéseknél attól függően állítottuk be, hogy a kiindulási anyag (tiolkarbamát "mother compound") vagy a bomlástermékek ill. könnyen illó szennyezések meghatározása volt a cél. A tiolkarbamát gyártó üzem által ajánlott mérési körülményeket, elsősorban a kiindulási tiolkarbamát molekula és szennyezései meghatározására, az alábbi táblázat szemlélteti

Kromatográf: HP 5890-A GC

Oszlop: 2,4 m x 2 mm

Nedvesítő: 10 % SP-2100

Hordozó: Chromosorb W/AW DMCS, 80-100 mesh

Mérési körülmények							
Hőmérséklet °C			Áramlási sebesség kPa			Egyéb	
Kolonna	Injektor	Detektor	Nitrogén	Hidrogén	Levegő	Split	Injektált mennyiség
175	230	230	350	110	250		0,2 µl
Érzékenység: 10							
Hőmérséklet program: I. TEMP: 175 °C; I. TIME: 8 perc; P. RATE: 20 °C/perc F. TEMP: 220 °C; F.TIME: 20 perc							
Integrátor típusa: Shimadzu G-R3A							

A legtöbbször azonban Chrompack CP 9000 típusú készüléket alkalmaztunk az alábbi mérési körülményekkel:

Type of equipment: Chrompack CP 9000; Column: 3 m x 2 mm metal;
Solid support: Chromosorb WHP 80-100 mesh; Liquid phase: 10 % SE-30
Detector FID, RANGE 2; Temperature: oven 200 °C, detector 270 °C,
injection block 260 °C; Sample: 0,5 nl; Type of integrator: 3390 HP
Attens : 7; Cht. sp. : 0,5 cm/p; Ar. rej. : 100; Pk WD : 0,04; Zero : 0,6;
THRS: 5

3.4. Külső közreműködések az analízis területén

A tiolkarbamátok elektrokémiai degradációjával előállított mintákban a szerves szennyezések azonosítását a Sajóbabonyban végzett HPLC és GC elemzések mellett GC/MS mérésekkel a KLTE-n Dr. Dinya Zoltán és mtsai. segítségével az OMFB PHARE ACCORD Program keretében végeztük. A mérési eredmények egy része a PHARE ACCORD „Kísérleti Jelentés”-ben és más aspektusból tárgyalva időközben diplomamunkákban és közleményekben [97-99] is megjelent, ezért itt a mérések részletezése helyett ezekre a forrásokra utalok, megjegyezve, hogy az MS spektrumok ill. mérések jelentős segítséget nyújtottak az elektrolízis bomlási intermedierek azonosításához és ezen keresztül az elektrokémiai lebomlás mechanizmusának vizsgálatához.

Az intermedierek, szennyezések azonosításához összehasonlító standard anyagokat is alkalmaztunk, amelyeket részben Sajóbabonyban, részben az OMFB PHARE ACCORD Program keretében a KLTE Szerves Kémiai Intézetében Dr. Patonai Tamás és mtsai. valamint Dr. Lévai Albert és mtsai. segítségével szintetizáltunk. A szintézis és analízis részletei (más vonatkozásban) diplomamunkák [97-99] részét képezik.

A szerves szennyezések meghatározását ismert módon, a vonatkozó szabványok figyelembevételével klasszikus titrimetriás és gravimetriás módszerekkel végeztük részben Sajóbabonyban, részben a Miskolci Egyetemen.

A Cl^- koncentrációt AgNO_3 -os titrálással, a SO_4^{2-} -ot BaCl_2 -os lecsapással gravimetriásan ill. részben fotometriás módszerrel határoztuk meg. (Az utóbbi módszert a CIEMAT, Almeria, Spain kutatóintézetben alkalmaztuk ill. vettük át a szulfát meghatározására a PHARE ACCORD Program keretében végzett kutatási tapasztalatcserén.)

A NO_3^- -ot Na-szalicilátos módszerrel fotometriásan határoztuk meg.

A tiolkarbamát szennyvizekben ill. kezelt szennyvizekben mért anion-koncentrációk (SO_4^{2-} , SO_2^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , Cl^-) és az NH_4^+ -ion meghatározással kapcsolatos méréseink megerősítéséhez a PHARE ACCORD Program keretében a Veszprémi Egyetem ill. MÜKKI-nél ion-kromatográfiás (IC) módszerrel is végeztünk meghatározásokat.

A KOI méréseket a szabványos kálium-bikromátos módszerrel, a biológiai bonthatóság vizsgálatát a VITUKI által kidolgozott, ÉMV-nél alkalmazott módszerrel Sajóbáonyban végeztük.

A Total Organic Carbon (TOC) és a Total Inorganic Carbon (TIC) méréseket Heraeus Liqui TOC készülékkel a Veszprémi Egyetemen, az Analysesysteme GmbH. Elementar High TOC készülékén a B-A-Z Megyei Környezetvédelmi Felügyelőség laboratóriumában végeztük. Az előbbi foszforsavas - UV besugárzásos, utóbbi magas hőmérsékletű katalizátoros kemencés módszert alkalmaz.

Mind a KOI, mind a TOC analíziseknél gondot okozott a magas NaCl koncentráció, amelyet esetenként Hg-sók pl. HgSO_4 adagolásával, ill. csak hígítással sikerült mérsékelni.

4. EREDMÉNYEK

4.1. Tiolkarbamát szennyezések lebonthatósága.

Szennyvizek szerves szennyezéseinek eltávolítására, lebontására többféle eljárás ismeretes [55].

Az eljárások egy része a szerves szennyezések teljes lebontását (mineralizálását) tűzi ki célul [56], más része megelégszik a szennyezések olyan átalakításával, amelynél az eredetileg környezetre káros anyagot biokompatibilis bomlástermékekkel alakítják [57, 58], de számos esetben már az is eredménynek számít, ha szennyvízből a toxikus ill. a káros anyagot eltávolítják [59-61], megakadályozva a biológiai környezet károsodását.

Az utóbbi esetben, amikor főként fizikai módszereket alkalmaznak természetesen nem a környezeti probléma teljes felszámolásáról van szó.

4.1.1. Tiolkarbamát szennyezések lebonthatósága fizikai módszerekkel

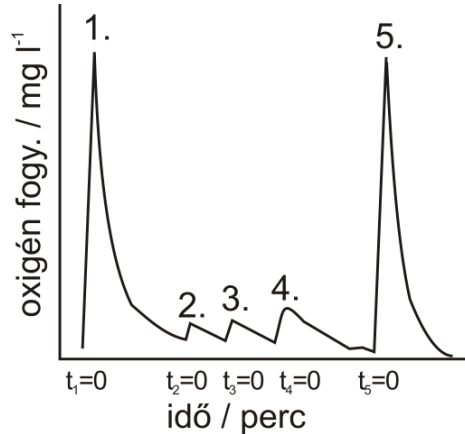
A fizikai módszerek [62] sok esetben eredményesen alkalmazhatók ilyen feladatokra, de a tiolkarbamát szennyvizek tisztítására nem jelentenek igazi megoldást.

- Aktívszenes tölteten átvezetve a rendkívül irritáló tiolkarbamát szennyvíz szagtalanra tehető és szervesanyag tartalma is számottevően csökkenthető. Az aktív szén azonban viszonylag hamar kimerül és vagy el kell égetni, vagy vízgőzzel kifúvatni, amikor is tömény irritáló szerves folyadék keletkezik, amelyet ártalmatlanítani kell és a kimerült aktív szenet is.
- Desztillációval, ill. vízgőz-desztillációval is leszorítható a szennyvíz szervesanyag tartalma, de a párlat ártalmatlanítása nem kerülhető el és ez az ártalmatlanítás nem történhet szokványos üzemi biológiai szennyvíztisztítón (látni fogjuk a következőkben).

- Oldószeres extrakcióval (pl. toluol) is el lehet távolítani a tiolkarbamát szennyvizek szervesanyag tartalmának nagy részét, de a maradékban megjelenik szennyezésként a toluol és a toluolos extraktot szét kell választani és tisztítani, ártalmatlanítani kell.
- A levegős vagy inert gázos kifúvatás is alkalmazható, de a cseppfolyós fázisból így a szennyezések gázfázisba kerülnek, amelyet égetőbe kell vezetni, vagy kondenzációval ill. abszorpcióval kinyerni a szennyező anyagokat és ártalmatlanítani.
- Más fizikai, ill. fizikai - kémiai - kolloid kémiai tisztítási, elválasztási műveletek is csak részleges eredménnyel alkalmazhatók a tiolkarbamát szennyvizek tisztításánál, ezekre itt nem térünk ki (fordított ozmózis, elektroforézis, ultraszűrés vagy nanoszűrés).

4.1.2. Tiolkarbamát szennyvizek biológiai tisztítása

A tiolkarbamátok a szokásos eleven iszapos üzemi szennyvíztisztító rendszeren nem vagy csak részlegesen bomlanak le. (1. ábra [63])

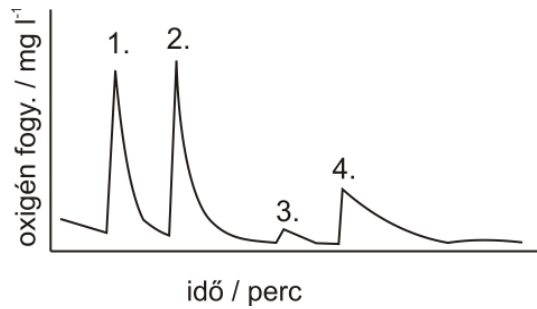


1. ábra. Üzemi eleveniszap és a VITUKI által kidolgozott szabványos módszer felhasználásával készült respirogram. 0,5, 1, 2 ml Butilát (2, 3, 4) anyalúg O₂ fogyasztása a standard Na-acetáéhoz (1, 5. csúcs) viszonyítva. [63]

A respirogramon látható, hogy a standard Na-acetát által előidézett O₂ fogyás töredékét sem éri el a tiolkarbamát (butilát) hatóanyag beadagolásánál mutkozó O₂ koncentráció csökkenés. A többi tiolkarbamát esetén is ez állapítható meg, amit az üzemi biológiai tisztító rendszer után vett gázkromatográfiás vizsgálatok is alátámasztanak, ezek azt mutatják, hogy a tiolkarbamát hatóanyagok változás nélkül, vagy csak részleges bomlással jutnak át a biológiai szennyvíztisztító fokozaton [64]. Az eleveniszap aktivitásának növelésére, új tiolkarbamátokra specifikus baktériumtörzs kifejlesztésére korábban történtek biztató gyári kísérletek [65], de az üzemi gyakorlatban a tiolkarbamát bontásra kifejlesztett populációkat a termékváltások káros mérgező hatásaitól nem sikerült megóvni. (Termékváltásoknál részben, vagy teljesen inaktívvá vált az eleveniszap.) Ha el akarjuk kerülni, hogy a tiolkarbamátok bomlás nélkül átjussanak a biológiai szennyvíztisztító rendszeren, akkor előkezelést kell alkalmazni, el kell roncsolni, biokompatibilissá kell tenni őket. Ez történhet UV fénybesugárzással.(2. ábra), klórozás és UV fotolízis kombinációjával (3. ábra) vagy elektrolízissel (4. ábra).

Már Casida és munkatársai [45] azt tapasztalták a rétegekromatográfiás vizsgálataiknál, hogy a tiolkarbamátok szilárd vízmentes felületen nem vagy számottevően nem bomlanak UV fény hatására. Egyedül az EPTC-nél mutattak ki elhanyagolható mértékű bomlást. A 2. ábrán látható hogyan növeli az UV fotolízis a tiolkarbamátra eső oxigénfogyást, tehát a tiolkarbamát biológiai bonthatóságát. (Az UV fény megbontja az eleveniszapra nézve „rezisztens” tiolkarbamát molekulát, így a 4-es csúcs nagyobb a 3-asnál.)

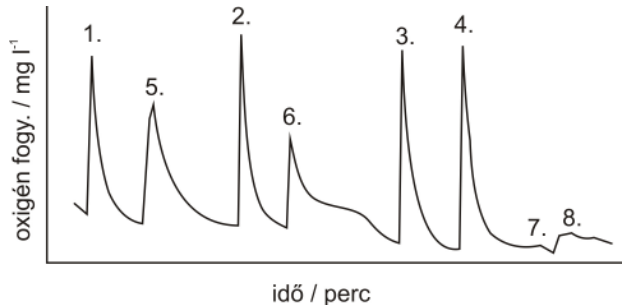
4.1.2.1. Előkezelés UV fotolízissel



2. ábra. Az UV fény hatása a tiolkarbamátok biológiai bonthatóságára. A respirációs O_2 fogyás cökkenése UV fotolízis hatására . 1-2. Na-acetát standard (1-1 ml): 3. Kiind. Butilát oldat (50 ml); 4. Fotolízissel (145 perc) előkezelt Butilát oldat (50 ml)

4.1.2.2. Előkezelés klórozással és UV fotolízissel:

A 2. ábrán látható, hogy a klóros-fotolízises előkezelés növelte a tiolkarbamát (Vernolát) biológiai bonthatóságát ill. a respirációs O_2 fogyaszt. (Viszont a klórozódás is nőtt, ami a nehezen lebomló klórozott intermedierek keletkezésével járt. (Lásd később)

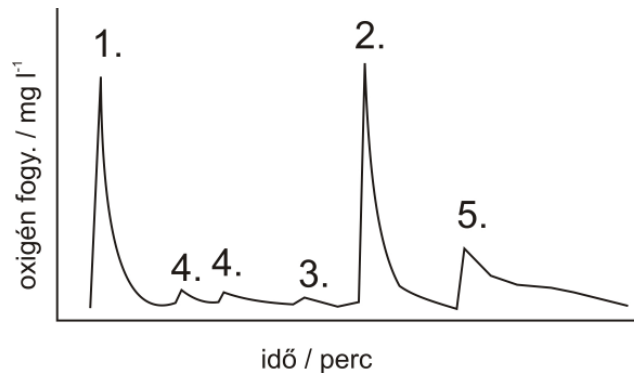


3. ábra. A klóros fotolízis hatása a tiolkarbamátok biológiai bonthatóságára. A respirációs O_2 koncentráció csökkenés.
1-4. Tiolkarbamát mentes Na-acetát standard oldatok (1-1 ml) hozzáadásakor
5. Klórral és UV fényel 40 percig kezelt Vernolát oldat (20 ml) hozzáadásakor
6. UV fényel 240 percig kezelt Vernolát oldat (20 ml) hozzáadásakor
7-8. A kiindulási telített Vernolát oldat 10 ml-ének (7) és 50 ml-ének (8) hozzáadásakor

A 3. ábrán látható, hogy a klóros-fotolízises előkezelés növelte a tiolkarbamát (Vernolát) biológiai bonthatóságát ill. a respirációs O₂ fogyást. (Az 5. és 6. csúcs nagyobb, mint a 7. és a 8.)

4.1.2.3. Az elektrokémiai előkezelés hatása a tiolkarbamátok biológiai bonthatóságára

Kísérleteink szerint a NaCl tartalmú tiolkarbamát oldatokban a tiolkarbamátok elroncsolása, a biokompatibilitás növelése érdekében elektrolízissel is megvalósítható (4. ábra), megfelelő elektrolízis reakcióparaméterek alkalmazásával.



4. ábra. Az elektrokémiai roncsolás hatása a tiolkarbamátok biológiai bonthatóságára. A respirációs O₂ konc. csökkenés
1-2. 1 ml Na-acetát hozzáadására
3-4. 10 és 20 ml Butilát vizes oldat (100 µl Butilát/l 0,5 M NaCl oldat) hatására
5. 40 percig elektrolizált Butilát oldat (100 µl Butilát/l 0,5 M NaCl oldat) hatására
(Az 5. csúcs nagyobb, mint a 3. és a 4.)

Természetesen itt a biokompatibilitás a biológiai szennyvízkezeléshez történő illeszthetőség javítását jelenti és ahhoz, hogy a módszer az élő környezethez is kompatibilis bomlástermékeket eredményezzen még számos kérdést kell

tanulmányozni és megoldani. Ilyen kérdés az, hogy az egyes módszerekkel, ill. a mi esetünkben az elektrokémiai módszerrel, csak a biokompatibilitás érhető el vagy a teljes mineralizálás is.

4.1.3. A tiolkarbamátok elektrokémiai lebonthatósága

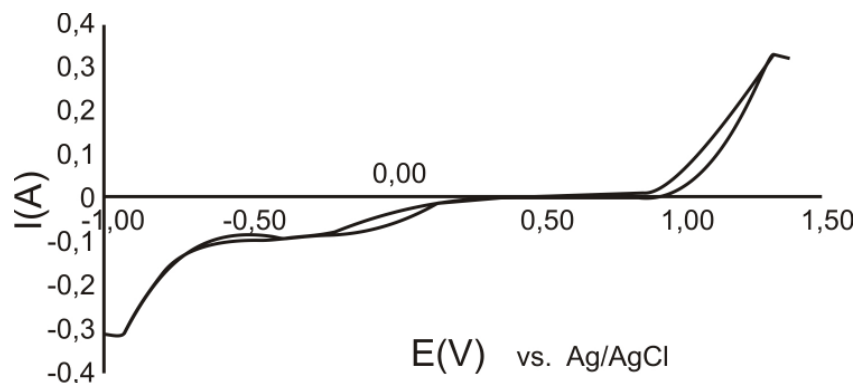
4.1.3.1. A tiolkarbamátok oxidációja az elektródon, és az elektródhoz közeli reakcióterben.

A szerves szennyezések elektrokémiai oxidációjánál számos elvi és gyakorlati problémát kell megoldani ahhoz, hogy adott konkrét esetben alkalmazható elektrokémiai eljárást dolgozhassunk ki.

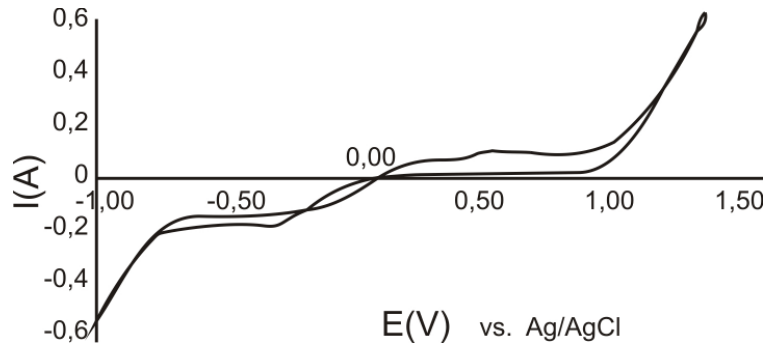
Az elektrokémiai oxidációnál azok az egyszerű elektronátmenettel járó reakciók valósíthatók meg szelektíven, jó áramkihasználással, amelyek a közeg ill. víz stabilitási potenciál intervallumában, tehát még az oxigén-felszabadulás előtt játszódhatnak le. Az összetettebb elektrokémiai oxidációs reakciók azonban általában párhuzamos oxigén fejlődés mellett mennek végbe, így az oxidáció már nem szelektív és az áramkihasználás sem 100 %-os. Az áramkihasználás, a szelektivitás és a keletkező termékek nagymértékben függenek az elektród anyagától [10]. A szelektivitás, az áramkihasználás és az oxidációs reakció sebességének növelésére esetenként nemesfémeket, pl. platinát vagy palládiumot alkalmaznak anódként, vagy még inkább SnO_2 felületű anódot [15] és újabban szintetikus gyémánt anód ill. bór adagolással módosított gyémánt felületű fém (pl. Ti) anód alkalmazásával is kísérleteznek [18, 19], amely számos előnnyel jár, de természetesen további problémákat (pl. költség) vet fel, ezért sokszor érdemesebb megelégedni a kisebb áramhatásfokkal és olcsóbb, jobban

hozzáférhető anód anyagot alkalmazni, ha egyébként az elsődleges cél, a környezetet károsító szennyezés (pl. a tiolkarbamát EPTC) lebontását úgy tudjuk megvalósítani, hogy ha nem is teljesen "mineralizált", de legalábbis biokompatibilis termékek keletkezzenek (példa erre [9]).

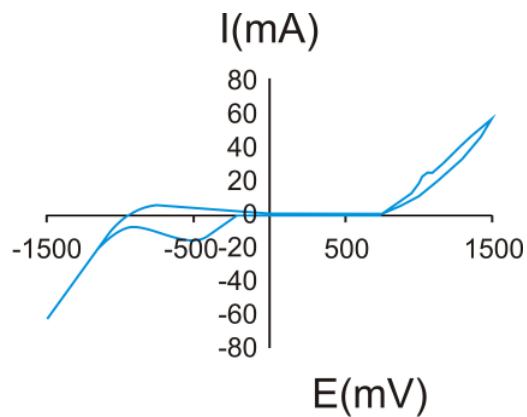
A tiolkarbamát szennyezések elektrokémiai lebontásánál a nemesfém (Pt-Pt) elektródok alkalmazása azért sem indokolt, mert méréseink szerint pl. az EPTC ciklikus voltammetriás vizsgálatánál a víz stabilitási potenciál intervallumban ill. pontosabban a NaCl-os vizes oldat stabilitási intervallumában, tehát a Cl_2 ill. az O_2 gáz felszabadulása előtt 0,5 M NaCl oldatban nem tudunk számottevő oxidációs reakciót kimutatni. A NaCl oldat (5. ábra) és az EPTC-t is tartalmazó NaCl oldat (6. ábra) ciklikus voltammogramja szignifikánsan nem különbözik, ill. ha nemesfém anód helyett DSA[®] (Dimensional Stable Anode) elektródot alkalmazunk, (7. ábra) az eltérés nagyobb, de nem számottevően.



5. ábra. 0,5 M NaCl oldat ciklikus voltammogramja 50 mV/s. 25 °C, pH=11,5, AgCl ref. elektród

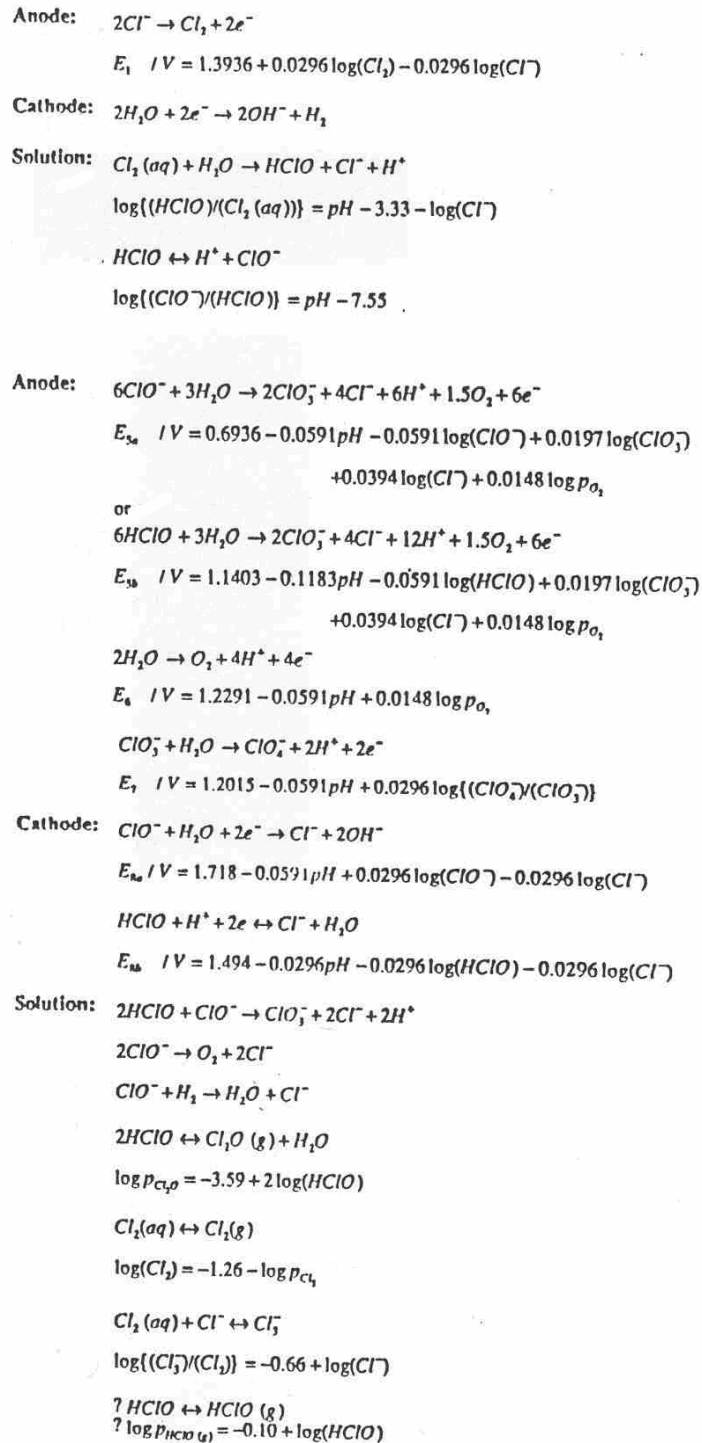


6. ábra. 100 µl EPTC/1 0,5 M NaCl oldat ciklikus voltammogramja 50 mV/s. 25 °C, pH=11,5 AgCl ref. elektród



7. ábra. Ciklikus voltammogram 100 µl EPTC/1 0,5 M NaCl oldatában DSA anód alkalmazásában 50 mV/s, 25 °C, pH=11,5; AgCl ref. elektród

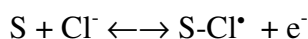
Ebből arra következtetünk, hogy a tiolkarbamátok anódos oxidációja, lebontása valójában olyan intermedier vagy intermedierek részvételével játszódik le, amelyek a H_2O ill. NaCl bomlása útján keletkeznek és nem a tiolkarbamátok elektród reakciójából. Ilyen reaktánsok lehetnek a Cl^\bullet , a $\bullet\text{OH}$ és más reaktív részecskék, amelyek keletkezését a vizes NaCl oldatok elektrolízisének már kimutatták és vizsgálták (8. ábra [29]).



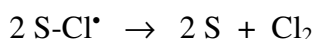
8. ábra. A NaCl elektrolízisének az elektródokon lejátszódó folyamatok Kelsall szerint [29].

Viszonylag híg vizes oldatokról lévén szó feltételezhetjük, hogy a Ti-RuO₂ anódon az EPTC tartalmú oldatokban is a H₂O és a H⁺-ion adszorpciója a meghatározó az EPTC adszorpcióval szemben, amiben szerepet játszik a H₂O nagy koncentrációja és a víz molekula dipólus természete ill. polarizálhatósága valamint a H⁺-ion nagy töltéssűrűsége.

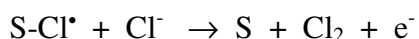
Az elektródfelületeken lejátszódó Cl⁻-ion valamint Cl₂ adszorpciót és deszorpciót és ezek hatását a lejátszódó folyamatokra korábban Conway [22, 23] és mtsai tanulmányozták és feltételezték, hogy a legkülönbözőbb elektródokon az első lépés a Cl⁻-ion adszorpciója az (S) felületen (Volmer step)



amelyet egy rekombinációs lépés (Tafel-step) követ



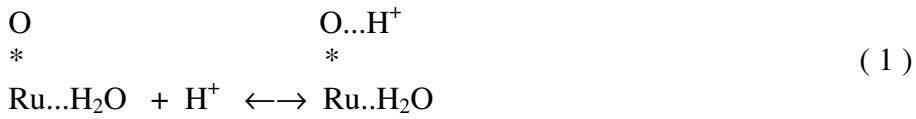
vagy egy másik (Heyrowsky -step) lépés



A Cl⁻-ion adszorpciójára meggyőző direkt kísérleti bizonyítékot eddig nem sikerült találni, bár Tomcsányi és De Battisti közös közleményükben CV technika alkalmazásával lehetségesnek tartják a Cl⁻-ion adszorpció és a Cl₂ deszorpció bizonyítását [24].

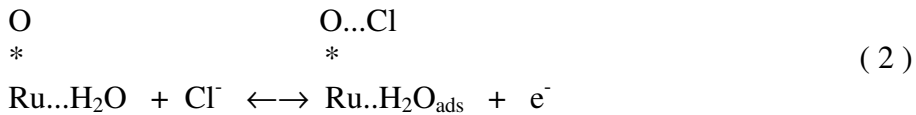
Legutóbb Ti-RuO₂ esetén kinetikai vizsgálatokkal Evdokimov [25, 26], más fémoxidok felületén kolloidkémiai ill. izotópos és elektrokémiai (CV) vizsgálatokkal Joó Pál és Horányi György [27] tanulmányozta különböző anionok, köztük a Cl⁻-ion adszorpcióját. Eredményeik alapján figyelembe véve a saját CV kísérleteinket is, feltételezzük, hogy a NaCl tartalmú tiolkarbamát oldatok anódos oxidációjánál Ti-Ru-oxid (DSA) elektródon az alábbi folyamatok játszódnak le.

Először a víz és a H^+ adszorbeálódik az oxid felületen (Ru* O felületen)

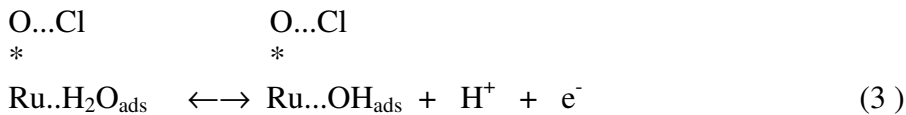


és a Cl^- nagy koncentrációja ellenére sem vesz részt a borítottság kialakulásában számottevően [27].

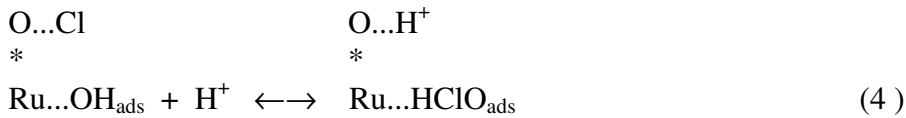
A klorid-ion inkább koordinációs kölcsönhatással kapcsolódik a felülethez



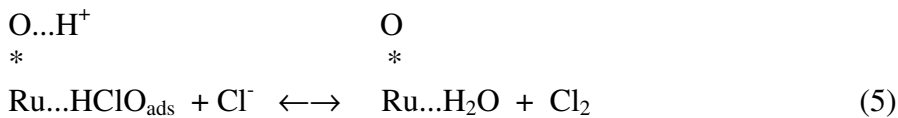
amikor a víz molekula szétszakadásán keresztül adszorbeált OH^- keletkezik:



A következő lépésben a H^+ részvételével adszorbeált HClO keletkezik

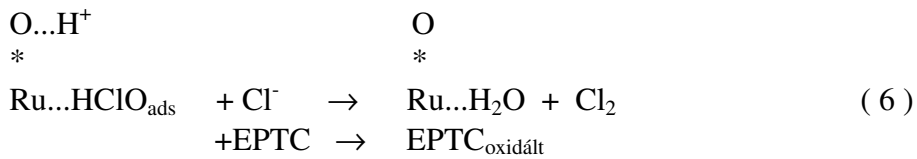


amely a (nagy koncentrációban) jelenlévő Cl^- -ionnal Cl_2 keletkezése közben reagál:

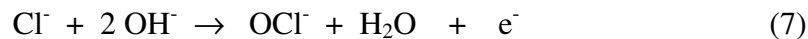


Mivel vizsgálataink szerint mind a HOCl , mind a Cl_2 igen gyorsan reagál az oldatban lévő tiolkarbamát molekulákkal, adszorpciós-deszorpciós kinetikai és transzport folyamatok fogják megszabni, hogy a tiolkarbamát molekula bomlása milyen mechanizmus szerint játszódik le, milyen mértékben megy végbe az elektród felületen, az elektród közelében ill. az oldatban.

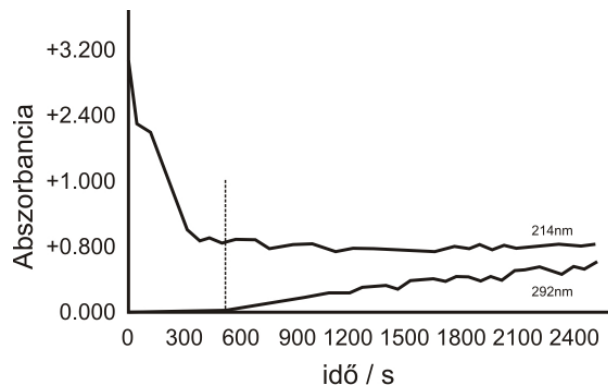
A fenti mechanizmus és a ciklikus voltammetriás méréseink alapján valószínűsíthető, hogy az EPTC 0,5 M-os NaCl oldatban történő anódos oxidációjánál a bomlási folyamat elhanyagolható része megy végbe az elektród felületén, a H₂O és NaCl (elektrokémiai) stabilitási intervallumban, a reakciók nagy része az elektródhoz közeli és az elektródtól távoli reakcióterben játszódik le. Annál is inkább, mivel a kis (legfeljebb 100-200 µl/l koncentrációban jelenlévő EPTC-nek a lényegesen nagyobb (20 g/l NaCl) koncentrációban jelenlévő klorid ionnal kellene versenyeznie a Ti-Ru-oxid anód felületen adszorbeált HOCl-ért, ill. a deszorbeáló Cl₂-ért.



vagy az elektródreakcióként számon tartott



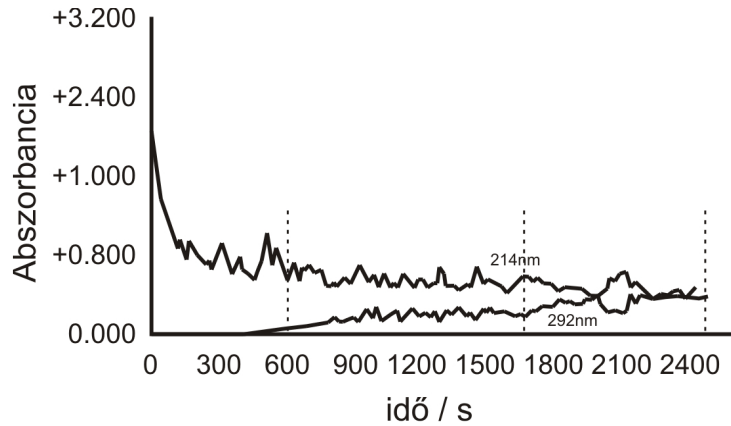
reakcióban keletkező OCl⁻-ért. Arra, hogy adott reakcióparamétereknél az EPTC oxidáció az elektródhoz közeli térben is lejátszódhat példa az 9. ábra,



9. ábra. A Molinát (214 nm) és az OCl⁻ (292 nm) UV abszorbanciájának változása az idő függvényében 0,5 M-os NaCl oldatban oldott 100 µl/l Molinát elektrolízise esetén. Elektród Pt-Pt; Pot: 3,0 V; I= 0,01 A; pH= 6,5

amelyen látható, hogy az OCl^- abszorbancia a Molinát gyors fogyása után kezd növekedni.

(mint ahogy már kezdettől megjelenik az OCl^- ha ugyanilyen reakciókörülményeknél az induló áram nagyobb 0,01 A-nél (11. ábra).)

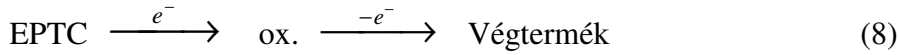


10. ábra. Az EPTC (214 nm) és az OCl^- (292 nm) UV abszorbanciájának változása az idő függvényében 0,5 M-os NaCl oldatban oldott 50 $\mu\text{l/l}$ EPTC elektrolízise esetén. Elektród Pt-Pt; Pot: 3,0 V; I= 0,01 A; pH= 6,5

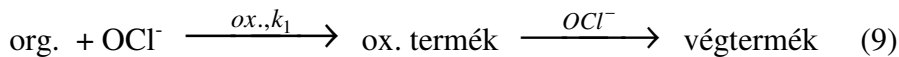
A 10. ábra mutatja, hogy ugyanilyen reakciókörülményeket alkalmazva 50 $\mu\text{l/l}$ EPTC koncentráció esetén az OCl^- (292 nm) keletkezés szakaszos. Az első szakaszon nem, vagy csak igen kevés OCl^- szabadul fel. Feltételezzük, hogy az EPTC reagál a HOCl^- -el ("befogja"). A második szakasz az EPTC gyors fogyása után alakul ki, amelyben a keletkező EPTC bomlási intermedierek lassabb reakciója miatt több OCl^- szabadul fel és távozik az oldatba. Ezen intermedierek koncentrációjának csökkenése után (3. szakasz) az OCl^- felszabadulás üteme tovább nő és az OCl^- abszorbancia növekedés az oldatban UV spektrofotometriás módszerrel mérhető.

Ilyen szakaszos OCl^- felszabadulást a fenol Na_2SO_4 - NaCl oldatban történt elektrolízisének is leírtak [66].

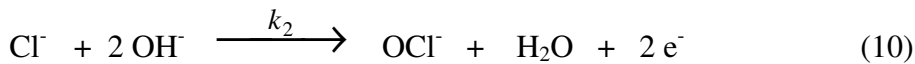
Mindez magyarázható lenne az anódon végbemenő oxidációval is, de a ciklikus voltammogramok (5-7. ábra) tanúsága szerint az anódon a



reakció a vizsgált körülményeknél nem megy végbe ill. elhanyagolható. Ha a reakció az elektródhoz közeli reakciótérben (V_R) és/vagy a V elektrolit térfogatban játszódik le és az elektrolízis paramétereit (a töltésátadást) úgy állítjuk be, hogy a



reakció sokkal gyorsabb (vagy egyenlő) a



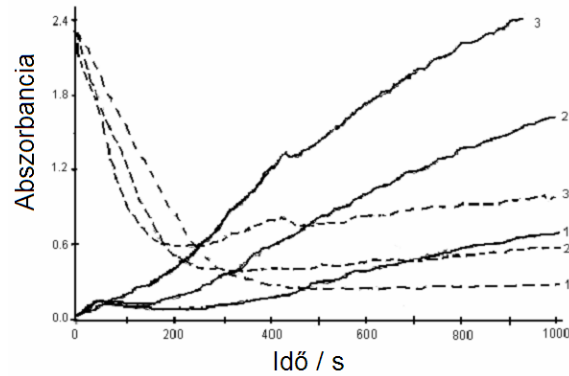
reakció sebességénél ($k_1 \gg k_2$), akkor az OCI^- keletkezés vagy fogyás

$$d[\text{ClO}^-] / dt = -k_j [\text{org.}]_j [\text{ClO}^-] + I / 2FV \quad (11)$$

egyenletből következik, hogy az átment Q töltés hatására mindaddig csak az $[\text{org.}]$ csökken, amíg a $[\text{ClO}^-] = 0$, mert egyébként az $I / 2FV \cong [\text{ClO}^-]$ szerint megjelenik a ClO^- , ami 292 nm-nél azonnal jelentkezik az UV spektrumban.

4.1.3.2. Tiolkarbamátok oxidációja az elektrolit oldatban.

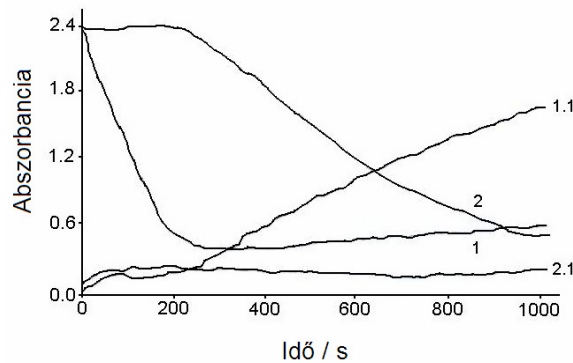
Ha a 9. ábra szerinti elektrolízist nagyobb áram (töltés) betáplálásával végezzük (11. ábra)



11. ábra. A Vernolát (214 nm) (- - -) és az ClO^- (292 nm) (—) abszorbanciák változása az idő függvényében különböző betáplált áram (töltés) mennyiségek esetén. Pot. = 3,19 V (1); 3,30 V (2); 3,40 V (3)

akkor az OCl^- korábban megjelenik az oldatban, amit az UV spektrofotométerrel (292 nm) mért abszorbancia korábbi és gyorsabb növekedése mutat, jelezve, hogy ilyen reakcióparamétereknél a reakció nemcsak az elektródhoz közeli V_R reakcióterben, hanem az elektrolitban (V) is lejátszódik. ("Termikus vagy sötét" klórozás).

Ha az elektrolízis reakcióparamétereinek változatlanul hagyása mellett ilyenkor kellő mértékben megnöveljük a kiindulási Vernolát koncentrációját (12. ábra),



12. ábra. A Vernolát (214 nm) (1), (2) és az OCl^- (292 nm) (1.1), (2.1) UV abszorbanciájának változása 0,5 M-os NaCl oldatban két különböző kiindulási Vernolát koncentrációnál. Pt-Pt elektródok, Pot.= 3,30 V; I= 0,01 A; pH= 6,4. 1.[Vernolát]₀= 100 µl/l; 2. [Vernolát]₀= 200 µl/l

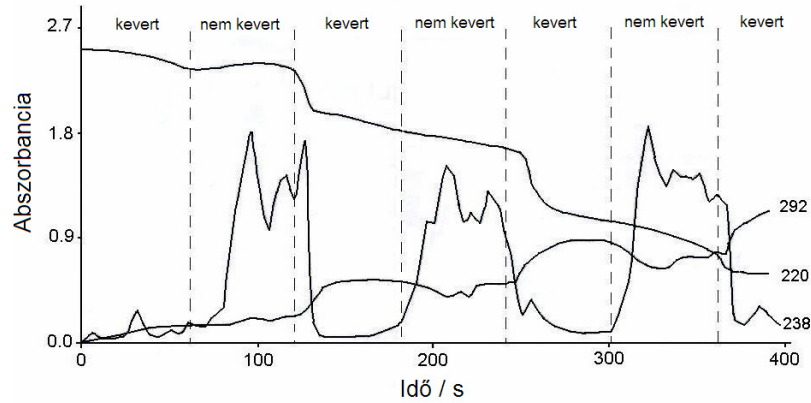
akkor az OCI^- koncentráció növekedése elmarad ill. lényegesen eltolódik az időben jelezve, hogy a Vernolát reagált az OCI^- -el, befogta az OCI^- -t, mielőtt az az oldatba (a mérőhelyre) diffundálhatott volna.

Kérdés, hogy a reakció milyen arányban játszódik le az elektród közeli helyen ill. az oldatban.

Az elektród közeli reakciónál a deszorpció sebessége ill. a deszorpciók egyensúlyban résztvevő anyagok reakciókészsége, a reagáló és keletkező anyagok transzportja, vagyis a diffúzió meghatározó.

A 13. ábra szerint a keverés jelentősen befolyásolja a NaCl és az EPTC elektrolízises lebomlását, tehát a reakció diffúzió függő, a kémiai reakciók és a transzportfolyamatok együtt játsszák a főszerepet. A mérésnél 1,5 M-os NaCl-ot és 100 ppm EPTC-t is tartalmazó oldatot elektrolizáltunk keveréssel és keverés nélküli szakaszokkal. A reakcióedény egy szokványos kvarc küvetta volt, amelybe Pt-hálós anód és Pt szál katód elektród párt helyeztünk el, és az elektródok közti téren vezettük át a diódasoros spektrofotométer UV sugárnyalábját, majd mértük és regisztráltuk az EPTC, HClO és OCI^- UV abszorbanciát (220, 238 és 292 nm) az idő függvényében [51].

A fenti mérések azt is valószínűsítik, hogy a tiolkarbamátok bomlási reakciója nemcsak az elektródon és az elektródhoz közeli térben, hanem attól távolabbi reakciótérben is lejátszódik, és hogy milyen arányban azt feltehetőleg a diffúzió és anyagtranszportok és a kémiai reakciók sebességét is befolyásoló reakcióparaméterek szabják meg.



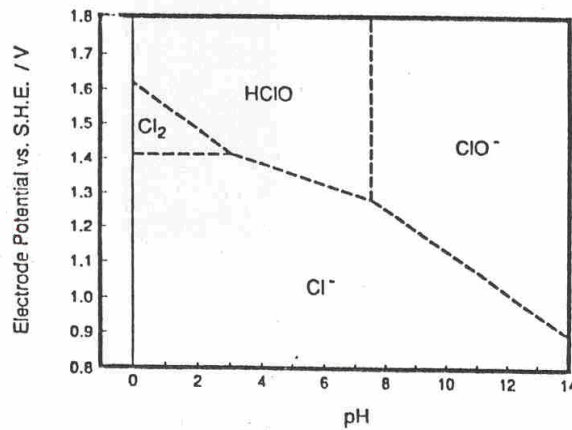
13. ábra. A keverés hatása az EPTC elektrokémiai lebontására NaCl oldatban. A NaCl elektrolízis köztitermékek HClO (238 nm), ClO⁻ (292 nm) és az EPTC (220 nm) UV abszorbancia változása a kevert és nem kevert szakaszokon. EPTC kezdeti koncentráció: 100 ppm, [NaCl]₀= 1,5 mol/l, pH₀= 5,53, Pot.: 3,2 V, I= 0,01 A, Hőm.: 23 °C.

Comninellis és Nerini a fenol 150 g Na₂SO₄-et és 85 mM NaCl-t tartalmazó oldatban történő elektrolízisének azt találta [66], hogy az elektród közeli reakció-térfogat az összes elektrolit térfogat 0,1 %-a. A tiolkarbamátok elektrokémiai oxidációjánál az általunk alkalmazott viszonylag tömény (pl. 0,5 M) NaCl koncentráció és a tiolkarbamát igen gyors bomlási reakciója miatt (lásd később) az elektródhoz közeli reakció-térfogat valószínűleg hasonló nagyságrendű lehet. Ugyanakkor a bomlási intermedierek jóval lassabban reagálnak mint a tiolkarbamát (19-22. ábrák), ezért ezek reakciója már a 99,9 %-ot kitevő oldatfázisban ill. (elektrolit) közegben játszódik le, és mivel az össz szerves anyag lebomlás lassú lépését ezek a reakciók alkotják, a bruttó elektrokémiai oxidációs folyamat sebességét is ezek szabják meg.

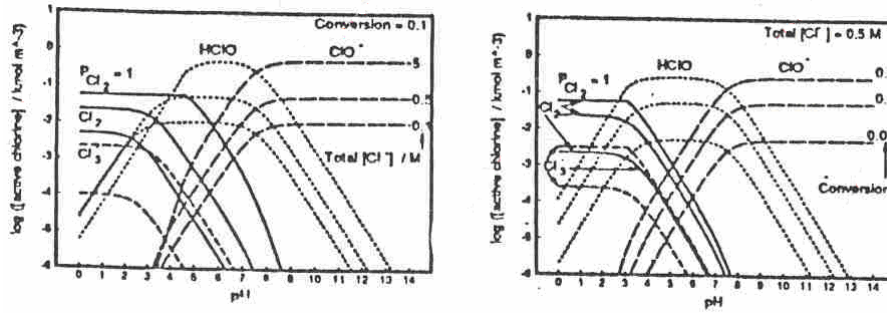
Mindezzel azt kívántuk valószínűsíteni, hogy a tiolkarbamátok oxidációja, lebomlása NaCl oldatokban döntően nem az elektródon játszódik le, hanem az oldatban, tehát valójában „indirekt elektrolízisről”, elektrokémiai úton generált speciek homogén oldatfázisú reakciójáról van szó. Ha szerves szennyező anyagok elektrokémiai lebontásánál a reakciók döntően a

homogén vizes oldatban játszódnak le, akkor az (5) egyenlet szerint keletkező Cl_2 reakciói mellett a klór hidrolízis termékek reakcióit is figyelembe kell venni és azt is, hogy mindezek a speciestermódinamikai egyensúlyokban vesznek részt és így vagy közvetlenül reaktánsként vagy ezeken az egyensúlyokon keresztül (közvetve) az összetett reagáló rendszer reaktánsainak tekinthetők. A klór hidrolízisét, a vizes klór oldatok egyensúlyi viszonyait már korábban tanulmányozták és leírták [29, 30, 31] (lásd 8. ábra és 14. ábra). A figyelembe veendő reaktánsok ezek alapján Cl_2 , HOCl ill. Cl_2O , OCl^- , O_2 ill. H^+ , Cl^- , OH^- .

Mindez a reakcióparaméterektől, Kelsall szerint [29] mindenekelőtt a pH-tól (14.a. ábra) és természetesen a résztvevő anyagfajták koncentrációjától (14.b. ábra [29, 31]) függ.



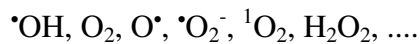
14.a. ábra. Metastabil potenciál - pH diagramm a Cl_2 - HClO - ClO^- - Cl^- - H_2O rendszerben 298 K-en, az oldott speciestermódinamikai aktivitása 0,5, a $p_{\text{Cl}_2} = 1$ atm [29]



14.b. ábra. A $\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ rendszer koncentrációi a pH és a Cl^- -ion koncentráció függvényében. $[\text{NaCl}] = 0.1, 0.5$ és 5 kmol m^{-3} [29]

A fentiekből következik az egyébként ismert kísérleti tény, hogy a vizes klór oldatok klórozó és egyúttal oxidáló tulajdonságúak és adott esetben a reakcióparaméterek szabják meg, hogy mikor kerül előtérbe az oxidáció ill. a klórozás és mindez a szerves szubsztrát szerkezetétől ill. reakcióképességétől is függ. A szerves szennyezés (szubsztrát) lebomlásánál, az elektrokémiai klóros oxidációnál még egy jelentős tényezőre fel kell hívni a figyelmet; az anódos oxigén leválásra.

A vizes NaCl oldatok elektrolízisénel, különösen ha a gyakorlati alkalmazás szempontjából érdekes cellafeszültség, áram és cellakonstrukciós viszonyokat alkalmazunk, nem hagyható figyelmen kívül, hogy az ilyen (pl. Ti-Ru-oxid) elektródokon is valamilyen mértékben mindig lejátszódik a vízbontás és oxigén, ill. O-atomot tartalmazó oxidáló speciesek is keletkeznek (8. ábra), amelyek közül a koncentrációt, reakcióképességet tekintve kiemelkedő jelentőségű - a vizsgált szempontból - az $\cdot\text{OH}$ gyök, de a reakcióparaméterektől függően szerepet játszhat a többi oxidáló tulajdonságú species is:



Feltételezzük, hogy ezeknek az oxidáló anyagoknak a keletkezése is az (1-5) egyenletekhez hasonló mechanizmus szerint indul, utalva arra is, hogy a felületen adszorbeált $\cdot\text{OH}$ a magas klorid-ion koncentráció miatt ebben az

esetben a HOCl (Cl_2) keletkezésben vesz részt elsősorban. Tehát az elektród felületen adszorbeált $\cdot\text{OH}$ gyök heterogén reakciói mellett a deszorbeált $\cdot\text{OH}$ és dioxigén és oxigén atomot is tartalmazó speciestek oldatfázisú (hidrolízises és oxidációs) reakcióit is figyelembe kell venni a részleges vagy teljes szimultán O_2 fejlődés potenciál intervallumában. (Az elektród anyaga, felülete itt meghatározó [15] a részvételi arány szempontjából).

Az elmondottak alapján arra következtetünk, hogy a tiolkarbamátok elektrokémiai oxidációja NaCl vizes oldatokban döntően nem az elektródon lejátszódó szelektív (egyszerű elektronátmenettel járó) oxidáció, hanem vizes oldatfázisú, nem szelektív oxidációt és klóros szubsztitúciót is magába foglaló összetett reakció.

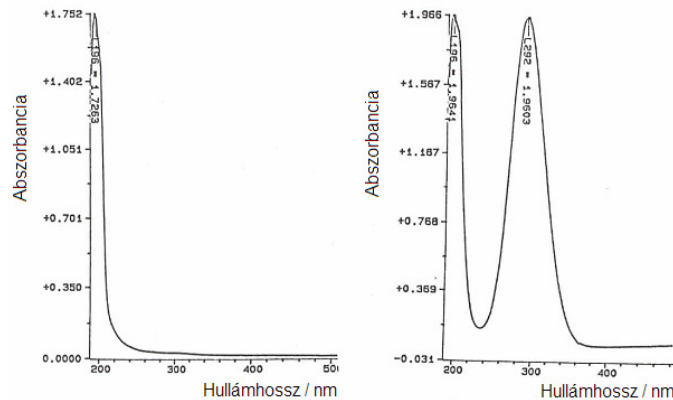
Bonyolítja még a fentieket az is, hogy a ciklikus voltammogramok (6-7. ábrák) szerint az EPTC NaCl-os vizes oldatában redukció is lejátszódhat. A katódáram - potenciál görbén redukciós csúcs látható.

A kérdés a fentiek alapján továbbra is az, hogy az elektrokémiai módszer alkalmas-e az ipari technológiai szennyvizekben található tiolkarbamát szennyezések lebontására és ha igen, akkor milyen reakciófeltételeknél..

4.2. Az elektrolízis paraméterek hatása

4.2.1. A NaCl hatása

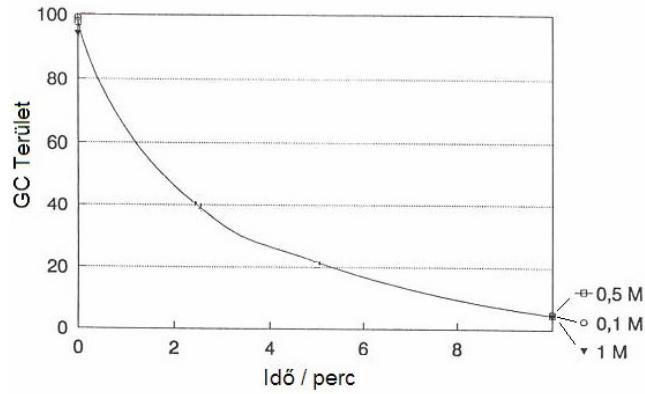
Az előzőekben tisztáztuk, hogy a tiolkarbamát szennyezések elektrokémiai lebontásánál az összetett reakció döntően az oldatban játszódik le ezért szükségesnek láttam a rendelkezésünkre álló mérési módszerek alkalmazhatóságának az ellenőrzését, híg és tömény NaCl oldatokban. A diódasoros spektrofotométerrel mért UV abszorpciós spektrumok (15. ábra) azt mutatják,



15. ábra. 0,5 mol/l NaCl oldat elektrolízisének a kiindulási oldat UV spektruma a Cl^- tartományban (seml. pH, pot.= 1.1 V) és a ClO^- tartományban (pH= 9, Pot.= 1.4 V)

hogy a Cl_2 - H_2O egyensúlyi rendszer kloridos és OCl^- -os tartományában az UV spektrofotometriás mérési módszer kitűnően alkalmazható a tiolkarbamátok (214 nm) mérésére (bizonyos megszorításokkal a HOCl -es és Cl_2 -os tartományban is) és a HOCl (236 nm), az OCl^- (292 nm) és a Cl_2 (330 nm) koncentrációváltozásának a követésére is alkalmas megfelelő reakcióparaméterek biztosítása esetén. A fotometriás mérésekkel párhuzamosan azonban mindig célszerű gázkromatográfiás (GC) ill. folyadékkromatográfiás (HPLC) méréseket is végezni.

Szükségesnek látszott a NaCl koncentráció hatásának a vizsgálata is. A 16. ábrából, amelyet HPLC elemzéssel vettünk fel, arra következtethetünk, hogy a vizsgált NaCl tartományban az EPTC elektrokémiai lebomlásának a sebessége nem függ a $[\text{NaCl}]_0$ kezdeti koncentrációjától.



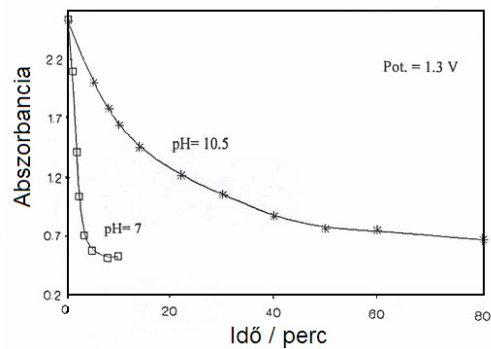
16. ábra. Az oldat NaCl koncentrációjának hatása az EPTC elektrokémiai lebontására. GC terület ezres egységekben.

(Megjegyezzük, hogy az előzőnél jóval nagyobb NaCl koncentrációknál - mint látni fogjuk - a teljes szerves anyagtartalom lebontására már ez nem mondható el.) Ez egyébként összhangban van azzal, amit Comninellis és Nerini a fenol elektrokémiai oxidációjánál talált Na_2SO_4 - NaCl tartalmú elektrolit alkalmazása esetén. (Egy minimális NaCl koncentráció fölött a fenol elektrokémiai oxidációjának sebessége nem függött a NaCl koncentrációtól.)

4.2.2. A pH hatása a tiolkarbamátok elektrokémiai lebonthatóságára.

A pH jelentősen befolyásolja az EPTC (és a többi tiolkarbamát) elektrokémiai lebontásának a sebességét (17. ábra)

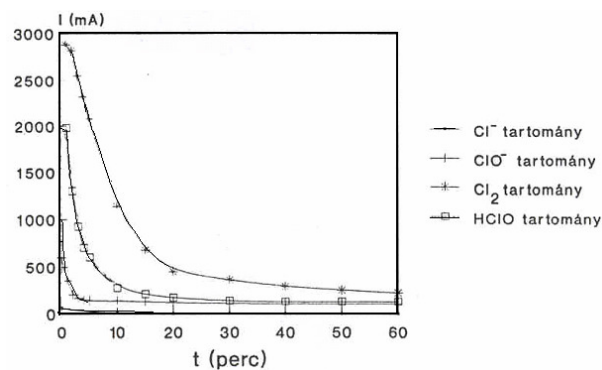
A lúgos tartományban lassabb, a semlegesben gyorsabb a reakció. Később látni fogjuk, hogy a savasabb tartomány felé haladva a reakció legtöbbször még tovább gyorsul.



17. ábra A pH hatása az EPTC elektrokémiai lebomlására. Pt-Pt elektródok, Pot.=1,3 V

4.2.3. Az áramsűrűség hatása a tiolkarbamátok elektrokémiai lebomthatóságára.

Az elektrolízis áramerősség (áramsűrűség) hatásának a vizsgálatánál (18. ábra) azt találtuk, hogy Pt-Pt háló elektródok alkalmazása esetén az áramerősség csökken az elektrolízis idejének előrehaladásával, ami feltételezhetően arra vezethető vissza, hogy a reakcióban keletkező bomlástermékek növekvő mértékben adszorbeálódnak az anód felületén és ezzel akadályozzák az elektronátmenettel járó reakciókat.



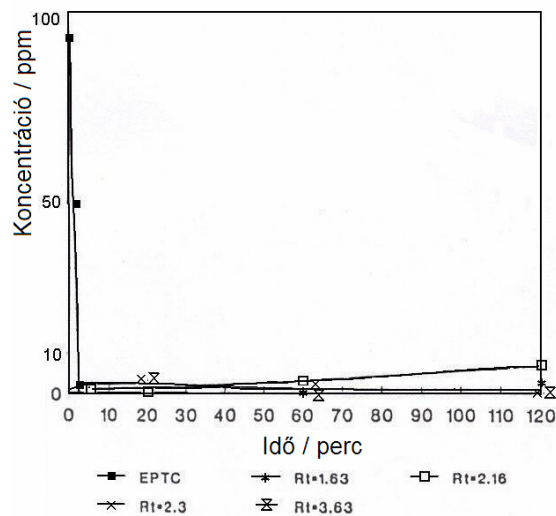
18. ábra. Áramerősség - idő összefüggés az EPTC elektrolízisének a Cl₂ - H₂O egyensúlyi rendszer különböző tartományaiban. (A tartományok a 14. ábrán.)

Ha ilyen esetben elektród pólusváltást végeztünk, akkor az áram ismét megnőtt, bár az idő függvényében egyre kisebb mértékben. (DSA anód és Fe katód alkalmazásánál ez a jelenség nem vagy kevéssé volt észlelhető.) Az ábrából az is látható, hogy az induló áramok nagysága nagymértékben függ attól, hogy az elektrolit a Cl_2 - H_2O egyensúly melyik tartományába tartozik.

4.2.4. A Cl_2 - H_2O egyensúly különböző tartományainak a hatása tiolkarbamát bomlásra és annak eredményére.

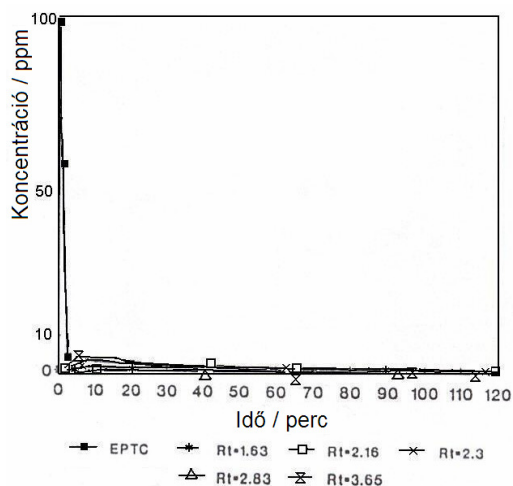
A Cl^- és OCl^- ion tartományokban ugyanolyan induló áram eléréséhez nagyobb cellafeszültséget vagy kisebb elektródtávolságot kell alkalmazni.

19-22. ábrák az EPTC elektrokémiai oxidációjának időbeli lefolyását szemléltetik a Cl_2 , HOCl , OCl^- és Cl^- tartományban és a keletkezett bomlási köztitermékek retenciós idejét (R_t) is.



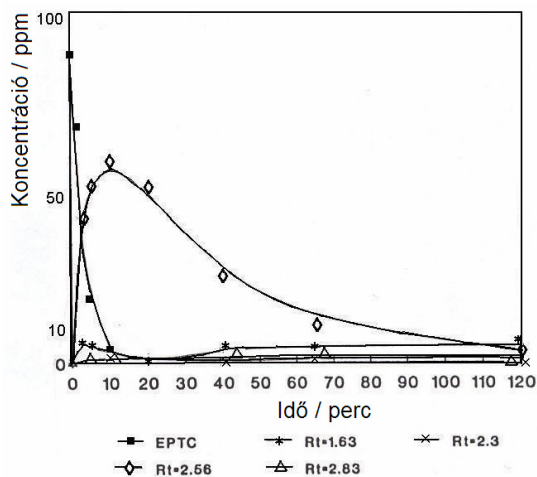
19. ábra. Az EPTC elektrolízises lebontása a Cl_2 -os tartományban 0,5 M NaCl oldatban. EPTC kezd. konc.= 100 ppm, pH= 1, Pot.= 1.45 V, Pt-Pt elektródok.

Retenciós Idő=1.63 – Dietil-diszulfid

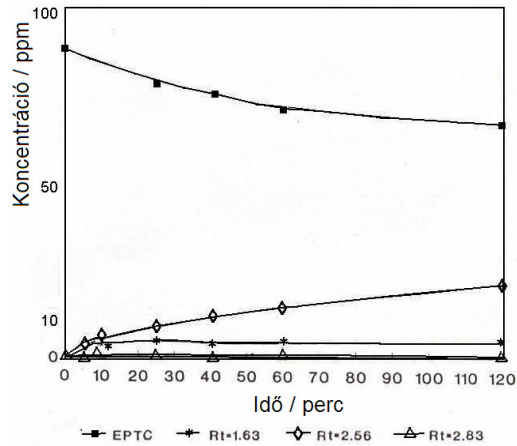


20. ábra. Az EPTC elektrolízises lebontása a HOCl-es tartományban 0,5 M NaCl oldatban. EPTC kezd. konc.= 100 ppm, pH= 4, Pot.= 1.6 V, Pt-Pt elektródok.

Bár a reakciókörülmények nem mindenben azonosak (ez esetben nem is lehetnek), mégis megállapítható, hogy a klór és HOCl tartományokban (19-20. ábra) az EPTC lebomlása rendkívül gyors, szemben az OCl^- és Cl^- tartományokban (21-22. ábra) lejátszódó reakciókkal, amelyek jóval lassúbbak.



21. ábra. Az EPTC elektrolízises lebontása a OCl^- -os tartományban 0,5 M NaCl oldatban. EPTC kezd. konc.= 100 ppm, pH= 11, Pot.= 1.3 V, Pt-Pt elektródok.

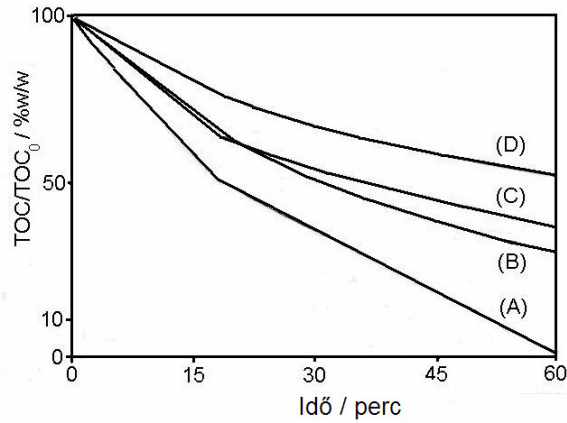


22. ábra. Az EPTC elektrolízises lebontása a Cl⁻-os tartományban 0,5 M NaCl oldatban. EPTC kezd. konc.= 100 ppm, pH= 7, Pot.= 1.1 V, Pt-Pt elektródok.

Az intermedierek keletkezésében és elbomlásában is nagyok a különbségek a HPLC mérések szerint. A Rt= 2.56-os retenciós idejű (EPTC-szulfoxid, lásd később) intermedier pl. a klóros és HOCl-es tartomány kromatogramján nem jelenik meg, és az OCl⁻-es tartomány kromatogramján maximum-görbe szerint változik a koncentrációja, míg a kloridos ábrán monoton növekvő görbe szerint folyamatosan nő. Csak túlságosan lassú a lebontás.

4.2.5. A teljes mineralizálás lehetősége.

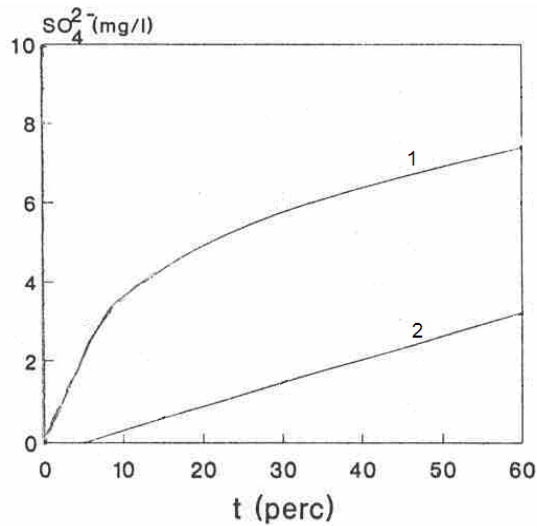
A TOC (Total Organic Carbon Content) mérések nemcsak az EPTC alapanyag, hanem az intermedierek ill. az összes szénatomot tartalmazó szerves anyag koncentrációjának időbeli változását szemlélteti az elektrolízis idő függvényében a Cl₂ - H₂O egyensúlyi rendszer különböző területein (23. ábra).



23. ábra A TOC változása az idő függvényében az EPTC elektrolízisének a $\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ egyensúlyi rendszer különböző tartományaiban 0,5 M NaCl oldatban. EPTC kezd. konc.= 100 ppm, Pt-Pt elektród, (A) OCl^- ; (B) Cl_2 ; (C) HClO ; (D) Cl^- ;

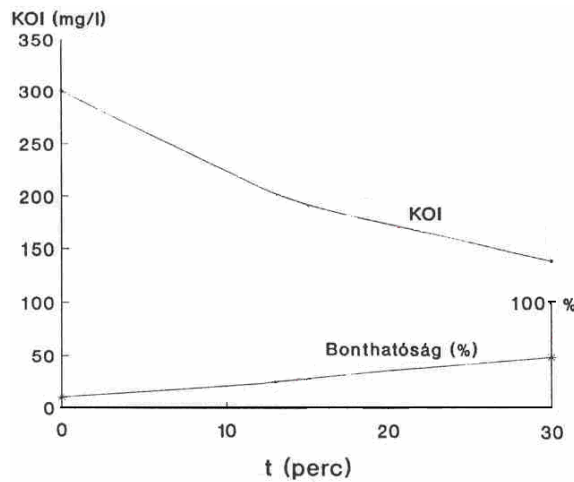
Látható, hogy 60 perc alatt egyedül a OCl^- tartományban értük el elektrolízissel a teljes szerves anyag mentességet, más néven a mineralizálást, amikor a kiindulási anyagból CO_2 , H_2O , SO_4^{2-} , NO_3^- végtermék keletkezik.

A 24. ábra az OCl^- és a Cl^- tartományban a szulfát koncentráció időbeli változását mutatja. Az okokat később részletezzük és később foglalkozunk a másik végtermék, a nitrát koncentrációjának a változásával is.



24. ábra. A szulfát koncentráció változása az idő függvényében az EPTC elektrolízisének a ClO^- (1) és Cl^- (2) tartományban.

A Kémiai Oxigén Igény (KOI) és a bonthatóság az EPTC elektrokémiai oxidációjánál változik az idő függvényében (25. ábra)

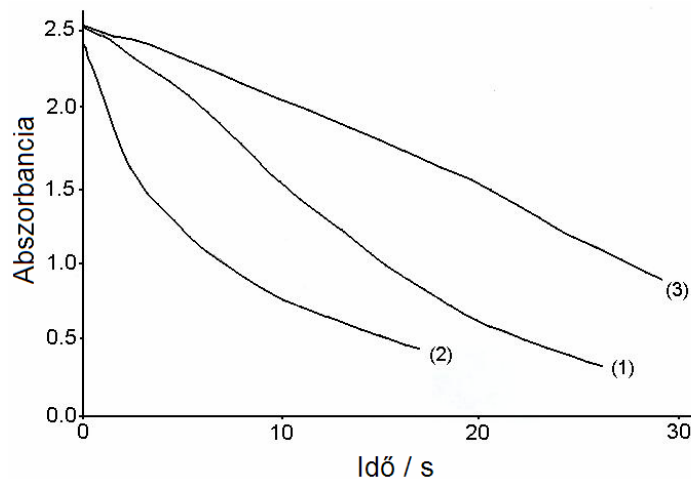


25. ábra. A KOI és a biológiai bonthatóság változása a reakcióidőben az EPTC elektrolízisének. EPTC kezd. konc.= 100 ppm, 0,5 M NaCl, pH= 10, Pot.= 1.35 V

és azt mutatja, hogy az elektrolízis előrehaladásával a bonthatóság, tehát a "biokompatibilitás" nő.

4.2.6. A szubsztituensek hatása a tiolkarbamátok elektrokémiai lebonthatóságára.

A szubsztituensek is befolyásolják a tiolkarbamátok elektrokémiai bonthatóságát. A 26. ábrán az EPTC, a cikloát és a molinát elektrokémiai lebomlását (egyébként azonos reakciókörülmények alkalmazásánál) szemléltetjük az UV abszorpciós spektrumok időbeli változása alapján. A cikloát ilyen reakciókörülményeknél gyorsabban bomlik le, mint az EPTC és a molinát.



26. ábra. Tiolkarbamátok elektrolízises bontása NaCl oldatban. Az UV abszorbancia változása az időben EPTC (1), cikloát (2), molinát (3) elektrolízisének. pH= 9, Pot.= 1.3 V, Pt-Pt elektródok.

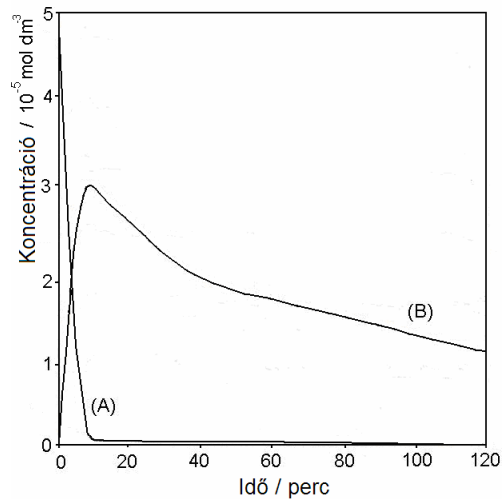
4.3. Az elektrokémiai és a kémiai klóros oxidáció összehasonlítása

Már a bevezetőben is számos érvet hoztam fel amellet, hogy a tiolkarbamátok elektrokémiai lebontása NaCl tartalmú oldatokban a reakciókörülmények nagy részénél tulajdonképpen elektrokémiai úton generált speciesek homogén oldatfázisú reakciója. Ezt most megkísérlem újabb érvekkel alátámasztani [112].

Az összehasonlításnál egy másik tiolkarbamátot, a vernolátot használtam.

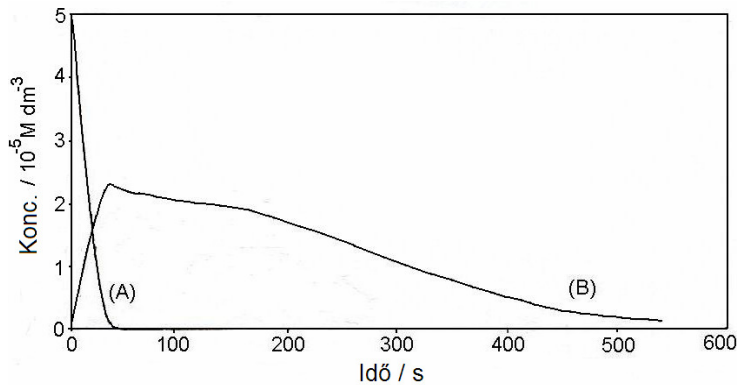
4.3.1. A Vernolát lebontása elektrokémiai és hypoklóros oxidációval.

A 27. ábra a vernolát elektrokémiai lebontásának időbeli lefolyását mutatja be.



27. ábra. Vernolát (A) és a keletkező Vernolát-sulfoxid (B) lebontása elektrolízissel 0,5 M NaCl oldatban. Pt-Pt elektródok, pH= 6.5

a 28. ábra pedig a Vernolát hypoklóros oxidációjáét.

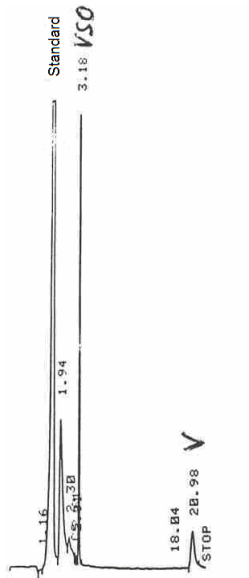


28. ábra. Vernolát (A) és a keletkező Vernolát-sulfoxid (B) hypoklóros lebomlásának időbeli lefolyása.

4.3.2. A Vernolát-sulfoxid intermedier azonosítása és lebonthatósága.

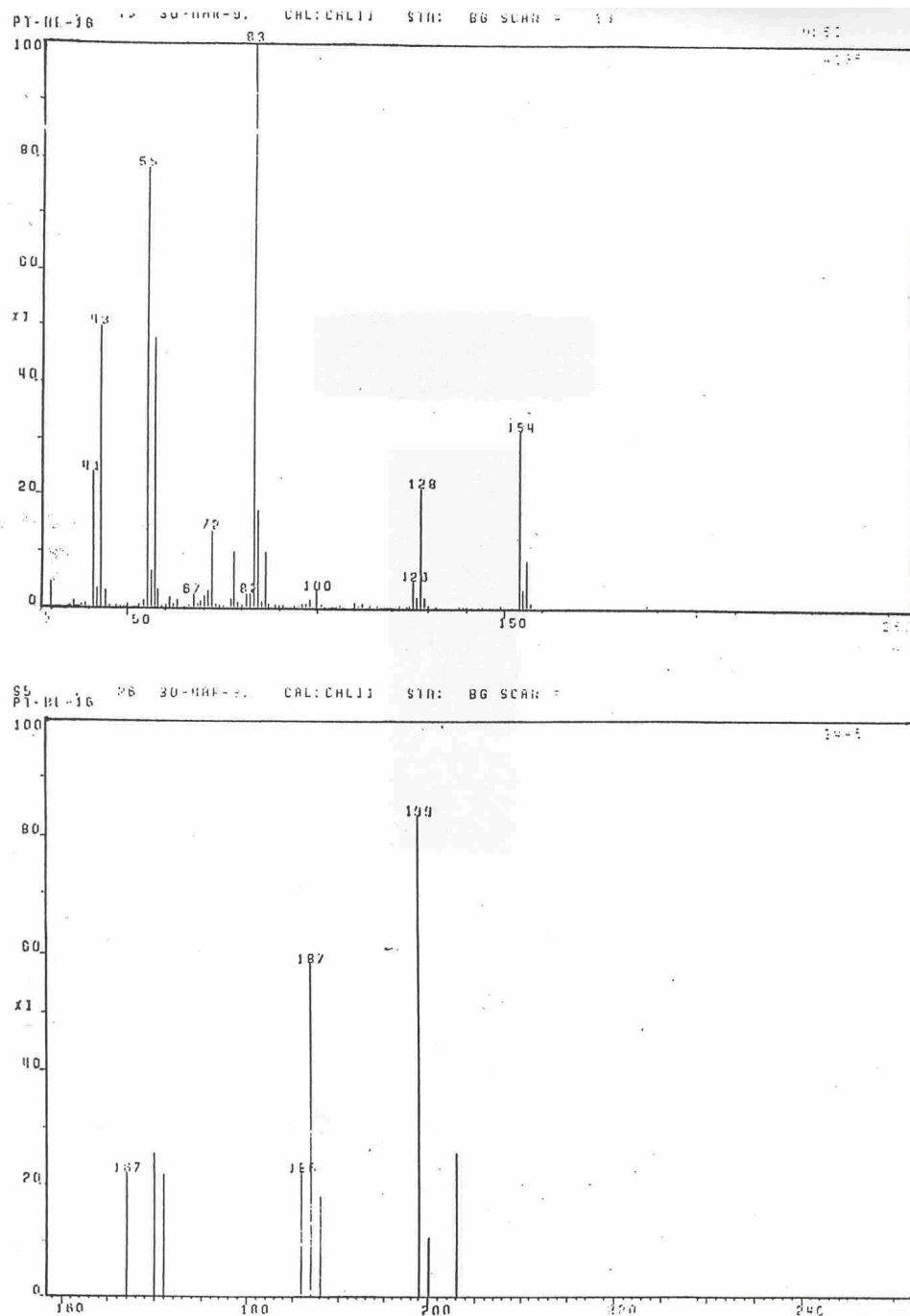
Jól látható, hogy mindkét reakcióban, tehát az elektrokémiai és a kémiai klóros oxidációban is a vernolát nagyon gyorsan lebomlik és ezzel párhuzamosan egy intermedier keletkezik, melynek koncentrációja mindkét esetben maximum-görbe szerint változik és a változás jellege is hasonló

(lassan bomló intermedier). Az intermedier a vernolát-szulfoxid, amit HPLC (29. ábra), GC/MS módszerrel (30. ábra) és reprezentatív (autentikus) minta alapján azonosítottunk.



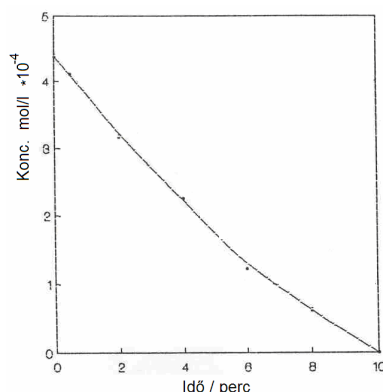
29. ábra. Vernolátot (V) ($R_t= 20.98$) és Vernolát-szulfoxidot (VSO) ($R_t= 3.18$) is tartalmazó reakcióelegy HPLC diagrammja.

A mintát vernolátból perhangyasavas ($H_2O_2 + HCOOH$) oxidációval [67], Casida és mtsai. módszerével [45] m-Cl-perbenzoesavas oxidációval, és dimetil-dioxirános reakcióval is elkészítettük, és vékonyréteg-kromatográfiásan is ellenőriztük a KLTE Szerves Kémiai Intézete segítségével. A kinetikai vizsgálatokhoz a továbbiakban Patonay T. és mtsai. által előállított és tisztított, Lévai A. és Dinya Z. által ellenőrzött Vernolát-szulfoxidot alkalmaztunk.



30. ábra. Vernolát-szulfoxid tömegspektruma

A 31. ábra a vernolát-szulfoxid hypoklóros lebomlásának időbeli lefolyását mutatja.



31. ábra. A vernolát-szulfid koncentráció időbeli változása hypoklóros lebontásnál. Kiind. vernolát-szulfid konc.= $4,38 \times 10^{-4}$ M/l, pH= 7

A reakció azonos kezdeti feltételek esetén jóval lassabb, mint a vernolát bomlása (28. ábra). A bomlás sebessége nagymértékben pH függő (1. táblázat).

1. táblázat. A pH hatása a Vernolát-szulfid hypoklóros oxidációjára

pH	k_1 (s ⁻¹)
4.4	6.53×10^{-2}
6.01	1.84×10^{-2}
6.98	3.38×10^{-3}
8.0	6.81×10^{-4}

Az elsőrendű sebességi koefficiens $k_1 = 6.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ és $k_1 = 6.53 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ nagyságrend között változik pH= 8.0 és pH= 4.4 között.

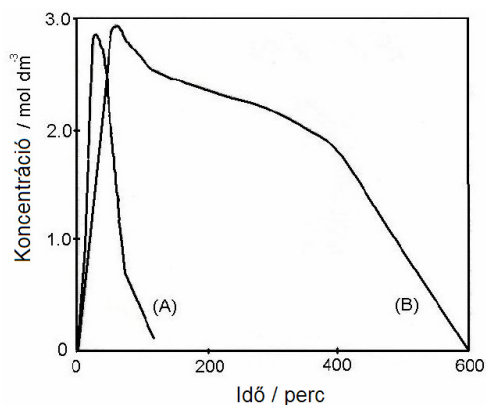
A vernolát elektrokémiai és kémiai (hypoklóros) oxidációjának kinetikai összehasonlítása, hasonlósága is megerősíti, hogy NaCl oldatban a tiolkarbamátok elektrokémiai oxidációja döntően homogén oldatfázisú reakció és feltételezhetően ez a reakciómechanizmusok hasonlóságán

keresztül a bomlási intermedierek és végtermékek hasonló keletkezésében is megmutatkozik.

Ha az elektrokémiai és a kémiai oxidáció kinetikája és feltételezésünk szerint a mechanizmusa is hasonló sajátságokat mutat a tiolkarbamátok ill. ez esetben a vernolát lebontásánál, akkor az azonos hullámhossz eloszlású UV fény besugárzás hatásának is hasonlóságot kell mutatnia.

4.3.3. Az UV fény besugárzás hatása a Vernolát hypoklóros és elektrokémiai oxidációjára.

Az UV fény hatásának az ismerete egyébként azért is fontos, mert a kémiai lebontás mellett a fotokémiai lebontás is alternatívát jelenthet a tiolkarbamát szennyvizek tisztításánál, mint azt már korábban részletesen is tárgyaltuk. [68-70, 54] A kérdés itt úgy fogalmazódik meg, hogy a lassabban bomló intermedierek, pl. ez esetben a vernolát-szulfoxid bomlása meggyorsítható-e UV fény besugárzással. A 32. ábra mutatja, hogy a vernolát-szulfoxid bomlása UV fény besugárzással jelentősen meggyorsítható.



32. ábra. A Vernolát-szulfoxid koncentráció időbeli változása a Vernolát hypoklóros oxidációjánál UV fény (125 W Hg-lámpa) besugárzás (A) mellett és besugárzás nélkül(B), HPLC módszerrel mérve.

Az ábrán a vernolát-szulfoxid keletkezésének és elfogyásának időbeli lefolyását tüntettük fel a vernolát hypoklórozásánál "sötét reakcióban" és higany-lámpás UV megvilágítás esetén. Az UV megvilágítás (A) drámaian megnövelte a Vernolát-szulfoxid keletkezés és fogyás sebességét a sötét reakcióéhoz (B) viszonyítva.

Természetesen az UV fény a vernolát lebomlását is meggyorsítja, de az sötét reakcióban is olyan gyors, hogy az ábrán nem is tudtuk feltüntetni. A 2. táblázat mutatja, hogy az UV fény besugárzás hatására a vernolát koncentráció csökkenés a vernolát hypoklóros oxidációjánál mennyivel gyorsabb.

2. táblázat. A Vernolát koncentrációja a hypoklóros lebontás során különböző reakcióidőpontokban UV fény megvilágítás nélkül (A) és UV fény megvilágítással (B)

(A)

Reakcióidő (sec.)	Konc. (mg/l)	Konc. (mol/l)
60	64,18	$2,93 \times 10^{-4}$
120	54,49	$2,48 \times 10^{-4}$
300	48,71	$2,26 \times 10^{-4}$
420	38,52	$1,75 \times 10^{-4}$

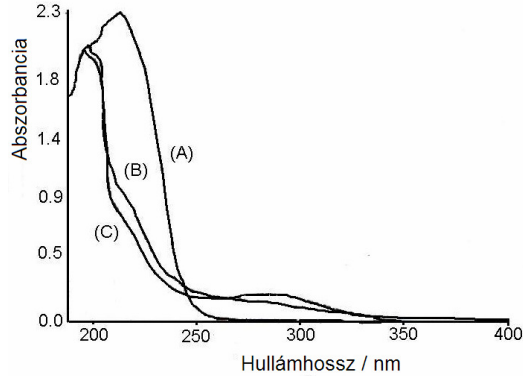
(B)

Reakcióidő (sec.)	Konc. (mg/l)	Konc. (mol/l)
30	62,65	$2,86 \times 10^{-4}$
45	59,46	$2,71 \times 10^{-4}$
60	16,67	$0,76 \times 10^{-4}$
90	10,25	$0,46 \times 10^{-4}$
120	2,04	$0,09 \times 10^{-4}$

Ezek után megvizsgáltuk, hogy befolyásolja-e az UV fény a vernolát elektrokémiai lebomlását is.

Az elektrolízist Pyrex cellában Pt-Pt elektródokkal azonos reakciókörülményeket alkalmazva végeztük. Az elektrolitot átfolyásos kvarc küvettán keresztül cirkuláltattuk és a spektrumokat diódasoros spektrofotométerrel vettük fel (36. ábra).

A 33. ábrán az UV fényvel befolyásolt Vernolát elektrolízis elektrolitjának az UV spektrumait tüntettem fel. A 3. táblázat az UV fényvel befolyásolt és nem befolyásolt elektrolízis UV abszorbancia értékeit mutatja azonos reakció-időpontokban.



33. ábra. UV spektrumok különböző reakcióidőpontokban az UV fényvel befolyásolt vernolát elektrolízisnél 0,5 M NaCl oldatban. Vernolát kezd. konc.: 100 µl/l, pH= 9.04, Pot.= 1,41 V, Hg-lámpa. (A)=0; (B)=30; (C)=60 s

3. táblázat. UV abszorbanciák a fényvel befolyásolt és megvilágítás nélküli Vernolát elektrolízisnél azonos reakció-időpontokban.

Reakcióidő (sec.)	UV abszorbancia (214 nm)	
	UV fény nélkül	UV fényvel
0	2,320	2,320
30	2,063	1,457
60	1,963	0,971

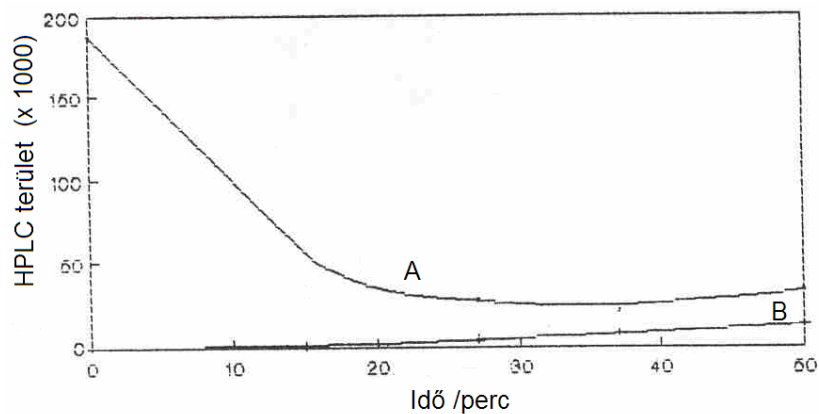
A 33. ábra és 3. táblázat szerint tehát az UV fény a vernolát lebomlását az elektrolízisnél meggyorsítja.

4.3.4. Lehet-e versenytársa a TiO₂ fotokatalízis az elektrolízises tiolkarbamát szennyvízkezelésnek?

Ismert, hogy a TiO₂ fotokatalitikus eljárás alkalmazását szerves vízszennyezések lebontására már a jelenség felismerése [71, 72] óta igen

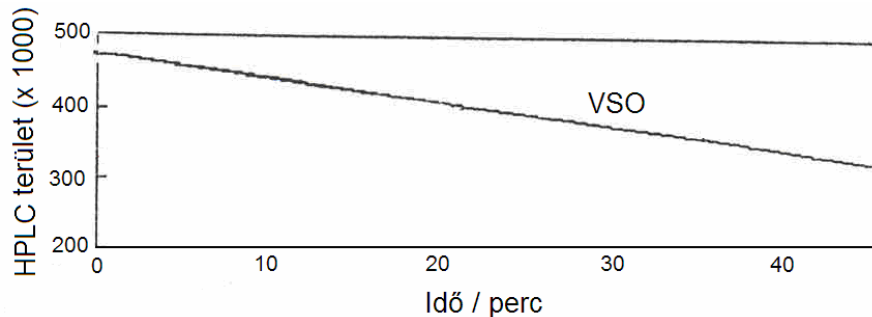
széles körben tanulmányozzák [73]. D. M. Blake "Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air" című összefoglalójában mintegy 1200 ezzel a témakörrel kapcsolatos közleményt említ 1994-ben [74] és azóta ez a szám csak növekedett és egyre jobban a gyakorlati alkalmazhatóság irányába tolódik el.

A tiolkarbamátok TiO_2 fotokatalitikus lebontási lehetőségeit az Észak-magyarországi Vegyiművek, a Miskolci Egyetem, a KLTE és a spanyol CIEMAT, Madrid, Almeria kutatóintézettel kooperációban részben Spanyolországban kezdtük el tanulmányozni 1993-ban és az eredményeket nemzetközi konferenciákon és folyóiratokban ismertettük [69, 70, 54]. Az eredmények azt mutatták, hogy hígabb 10-30 ppm tiolkarbamát oldatokban ezzel a módszerrel teljes mineralizálás érhető el és nemcsak mesterséges UV, hanem koncentrált természetes napfény besugárzással is, de töményebb oldatokban (100-800 ppm tiolkarbamát) és különösen nagy (1-20 % NaCl) klorid-ion koncentrációnál ez az eljárás jelenleg üzemi eljárásként nem vehető számításba, részben azért is mert lassú. Vernolát esetében ezt a 34. ábra mutatja.



34. ábra. A vernolát TiO_2 fotokatalitikus lebontása. Vernolát kezd. konc.: 100 $\mu\text{l/l}$, TiO_2 konc.: 0,1 %, Hg-lámpa megvilágítás. A – Vernolát; B – bomlási intermedier

Ha a 34. ábrát összehasonlítjuk a 27. és 28. ábrával a Vernolát lebomlás lassabb tendenciája jól látható. Az is látható, hogy a TiO_2 fotokatalízissel a lassabban lebomló intermedierek, pl. ez esetben a Vernolát-szulfoxid lebontása is viszonylag lassú. Ez állapítható meg a 35. ábrából is.

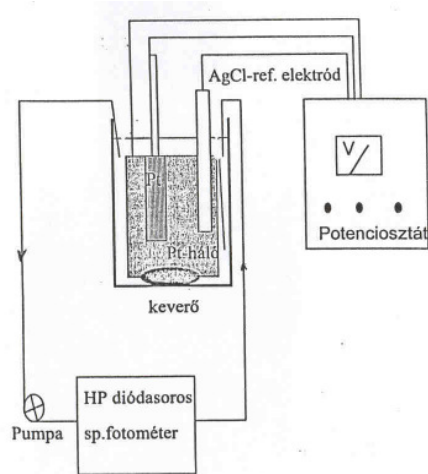


35. ábra. A (VSO) vernolát-szulfoxid TiO_2 fotokatalitikus lebontása. A lebontás körülményei azonosak a 34. ábrán feltüntetettekkel.

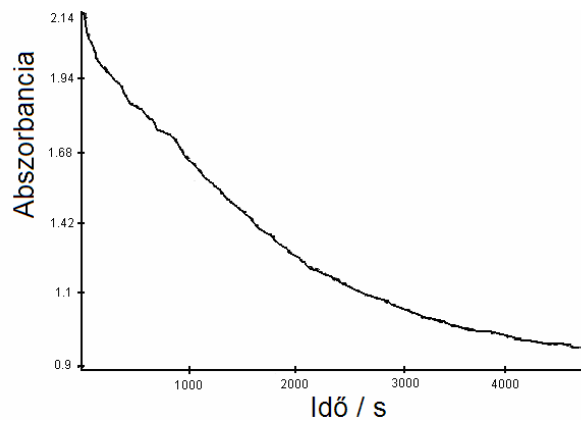
A TiO_2 fotokatalitikus eljárás, tehát ebből a szempontból nem lehet alternatívája a tiolkarbamát szennyvizek elektrokémiai tisztításának. (Más a helyzet ha a keletkező intermediereket és végtermékeket ill. ezek arányát hasonlítjuk össze. A TiO_2 fotokatalízis ebből a szempontból egyértelműen a legtisztább eljárásnak látszik.)

4.3.5. A kifejlesztett laboratóriumi elektrokémiai módszer használhatóságának bemutatása

A szerves szennyezések (pl. tiolkarbamátok) elektrokémiai lebontásának a folyamat viszonylagos gyorsasága mellett nagy előnye a kontrollálhatóság, szabályozhatóság is. Ez már a laboratóriumi méreteknél is kiderült. Akár szakaszos (ún. batch) rendszerben (36-37. ábra),

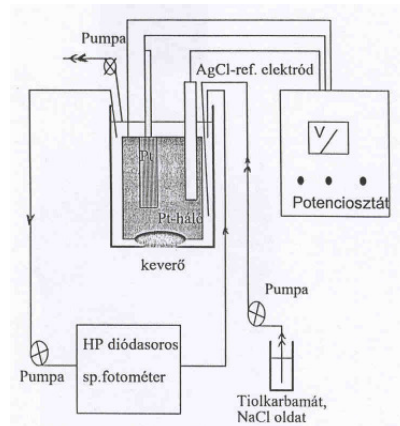


36. ábra. Szakaszos (batch) cirkulációs rendszerű elektrolizáló cella átfolyásos kvarc küvettával HP diódasoros UV spektrofotométerrel.



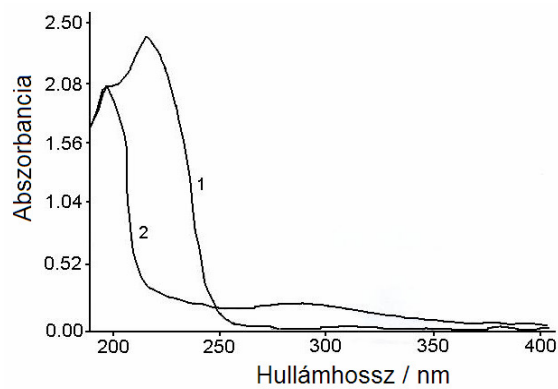
37. ábra. EPTC bontás elektrolízissel szakaszos cirkulációs reaktorban. EPTC kezd. konc.: 100 $\mu\text{l/l}$, 0,5 M NaCl oldatban, pH= 9.5, Pot.= 1.3 V, Pt-Pt elektródok

akár folyamatos átfolyásos (CSTR) reaktorban (38, 39, 40. ábra)

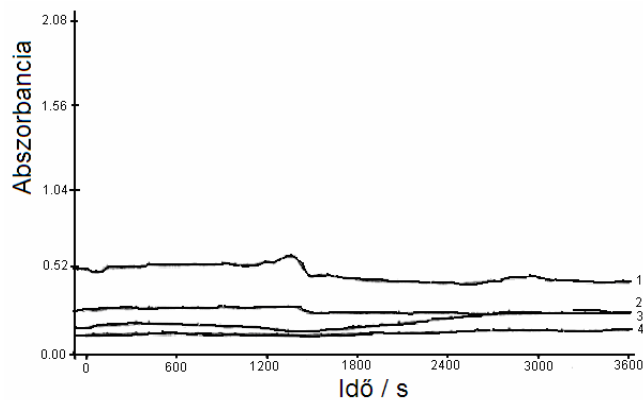


38. ábra. Folyamatosan kevert átfolyásos elektrolízis tankreaktor (CSETR) mérőrendszer elrendezése.

végezzük a reakciót, jól követhető, mérhető a tiolkarbamát lebomlás. A 39. ábrán látható kiindulási (betáplált EPTC) spektrum és a végső "termék" spektruma közötti különbség jól szemlélteti a kezelésnél elért abszorbancia csökkenést (214 nm-nél), tehát az EPTC lebomlást.

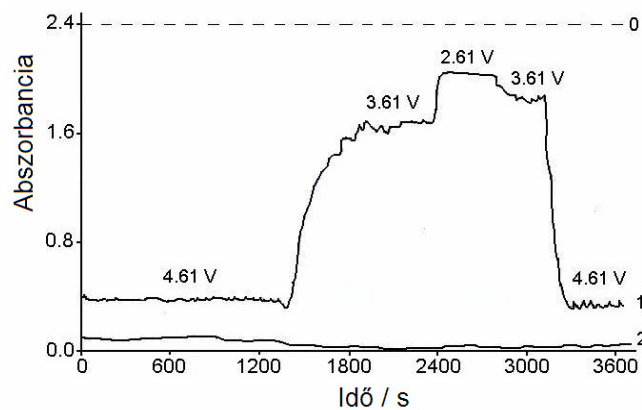


39. ábra. Az EPTC elektrolízises bontása folyamatos, átfolyásos rendszerben. A kiindulási (1) és a kezelt (2) elegy spektruma.



40. ábra. Az EPTC (1), a HOCl (2), az OCl⁻ (3) és a Cl₂ (4) UV abszorbancia értékeinek a „nem” változása a folyamatos átfolyásos (CSETR) reaktorban végzett elektrolízisnél.

A 41. ábra pedig azt mutatja, hogy ez a lebomlás csak az elektrokémiai reaktorhoz, ill. a betáplált tiolkarbamát (pl. vernolát) mennyiséghez megfelelően megválasztott cellafeszültség (ill. áram, tehát elektromos töltésmennyiség betáplálás) függvénye, ami a kísérleteim szerint valóban technikailag jól szabályozható és mérhető [51]:



41. ábra. Vernolát elektrokémiai bontása folyamatos átfolyásos (CSETR) reaktorban. Kiind. Vernolát konc. (0): 200 µl/l, 0.1 M NaCl oldat, pH= 6.9, Pt-Pt elektródok. (1) Vernolát (214 nm); (2) OCl⁻ (292 nm)

Adott elektrokémiai reaktor és a reakcióparaméterek hatékonysága a 41. ábra szerinti mérésekkel egyszerűen meghatározható és optimálható.

4.4. Intermedierek és végtermékek a tiolkarbamátok elektrokémiai oxidációjánál. A bomlási reakció (vázlatos) mechanizmusa.

4.4.1. Intermedierek a tiolkarbamátok elektrokémiai lebontásánál.

Az eddigiekben már szó volt róla, hogy a vizsgálatok során számos intermedier keletkezését mutattuk ki. Az is kiderült, hogy a különböző reakciókörülményeknél esetenként eltérő intermedierek keletkeznek ill. koncentrációjuk aránya változik. A Cl_2 - H_2O egyensúly Cl_2 , HOCl , OCl^- és Cl^- -ionos tartományában az elektrokémiai oxidációnál keletkezett intermedierek (19-22. ábra) megoszlását tüntettük fel a 4. táblázatban HPLC-s elemzések alapján.

Érdekes, hogy a leggyorsabb EPTC lebomlásoknál (HOCl , Cl_2 , OCl^- tartomány) több intermedier keletkezik, mint a sokkal lassabb reakcióban a Cl^- tartományban, és mégis ott a legnagyobb (adott reakció-időpontot tekintve) a TOC, mert ott az intermedierek lebomlása is lassabb.

Az intermedierek közül az $R_t = 1,63$ -as intermedier (dietyl-diszulfid) mind a négy tartományban keletkezik, az $R_t = 2,16$; $2,3$ és $3,63$ -as intermedier inkább a (savas) klóros tartományban, ahol az aktív Cl_2 tartalom nagyobb, az $R_t = 2,56$ (EPTC-szulfoxid) és $2,83$ (EPTC-szulfon) inkább a kevésbé savas ill. lúgosabb tartományban, ahol az aktív klór koncentráció kisebb.

4. táblázat. EPTC elektrolízis intermedierek a Cl_2 - H_2O egyensúlyi rendszer különböző tartományaiban.

Rt	Cl_2	HOCl	OCl^-	Cl^-
1,63	+	+	+	+
2,3	+	+	+	-
2,16	+	+	-	-
3,63	+	+	-	-
2,56	-	-	+	+
2,83	-	+	+	+
3,88	-	+	-	-

Ezek után nem meglepő, hogy a diafragmával elválasztott savas, klóros anód és a lúgos katódtérben képződő intermedierek nem azonosak, mert ott más reakciók játszódnak le, mint az egycellás elektrolízisnél [75]. A GC és GC/MS mérésekkel is kiegészített intermedier lista ennél jóval szélesebb körű (5. táblázat).

Az 5. táblázatban bemutatott intermedierek természetesen egy reakcióelegyből egyszerre sohasem mutathatók ki. Az alkalmazott elektrolízis paramétereiktől és ezen belül is a pH-tól függően csak az egyik vagy másik csoportjuk. Az, hogy a reakciók milyen intermediereken keresztül játszódnak le meghatározza a keletkező végterméket, és legtöbbször a keletkező végtermékek arányát is.

5. táblázat. Az EPTC elektrokémiai lebontásánál kimutatott (jellemző) intermedierek.

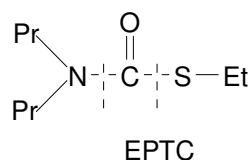
CO ₂	Klórozott metán származékok
CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂	Klórozott etán származékok
CHCl ₂ CH ₃ , CH ₂ ClCH ₂ Cl	Aldehidek, karbonsavak
C ₂ H ₅ CHO, CH ₃ CHO, CH ₃ COOH	Kén, kén-dioxid, karbonil-szulfid
S _x , SO ₂ , COS	Etil-merkaptán
C ₂ H ₅ SH	Savszármazékok
C ₂ H ₅ SOH, C ₂ H ₅ SO ₂ H, C ₂ H ₅ SO ₃ H	Klórozott savszármazékok
C ₂ H ₄ ClSOH, C ₂ H ₄ ClSO ₃ H,	Dietil-szulfid
C ₂ H ₅ SC ₂ H ₅	Dietil-diszulfid (Rt= 1,63)
C ₂ H ₅ SSC ₂ H ₅	Dietil-triszulfid
C ₂ H ₅ SSSC ₂ H ₅	Dietil-tiolszulfínát
C ₂ H ₅ SOSC ₂ H ₅	Dietil-tiolszulfonát
C ₂ H ₅ SO ₂ SC ₂ H ₅	Etil-etiltiol-diszulfid
C ₂ H ₅ SSCH ₂ CH ₂ SH	Dietil-ditiokarbonát
(C ₂ H ₅ S) ₂ CO	Di-n-Propil-amin, etil-di-propil-amin
(C ₃ H ₇) ₂ NH, (C ₃ H ₇) ₂ NC ₂ H ₅	Di-n-propil-klóramin
(C ₃ H ₇) ₂ NCl	Klóraminok
NCl ₃ , NHCl ₂ , NH ₂ Cl	Di-n-propil-karbamoil-klorid
(C ₃ H ₇) ₂ NCOCl	Tetra-propil-karbamid
(C ₃ H ₇) ₂ NCON(C ₃ H ₇) ₂	N-depropil-EPTC
C ₃ H ₇ NHCOSC ₂ H ₅	EPTC-szulfoxid (Rt= 2,56)
(C ₃ H ₇) ₂ NCOSOC ₂ H ₅	EPTC-szulfon (Rt= 2,83)
(C ₃ H ₇) ₂ NCOSO ₂ C ₂ H ₅	α-klóretil-EPTC
(C ₃ H ₇) ₂ NCOSCHClCH ₃	β-klóretil-EPTC
(C ₃ H ₇) ₂ NCOSCH ₂ CH ₂ Cl	
(C ₃ H ₇)CHONCOSC ₂ H ₅ *	
(C ₃ H ₇)(CH ₃ COCH ₂)NCOSC ₂ H ₅ *	* Kimutatott, de nem jellemző
(C ₃ H ₇)CHOC ₂ H ₅ NCOSC ₂ H ₅ *	intermedierek

A következőkben a kinetikai, intermedier és végtermék vizsgálatok alapján - az irodalomban található analógiák figyelembevételével - megkíséreljük felvázolni a tiolkarbamátok NaCl vizes oldatban lejátszódó elektrokémiai lebomlás mechanizmusát vagy legalábbis annak néhány fontos jellemző vonását.

4.4.2. A reakciómechanizmus néhány jellemző vonása a tiolkarbamátok elektrokémiai lebontásánál

4.4.2.1. A tiolkarbamát molekula S-atomot tartalmazó részének lebomlása

Tiolkarbamátok vízben (viszonylag) jól oldódnak [76] és tiszta, pl. desztillált vízben hónapokig nem hidrolizálnak. Savas vagy lúgos, esetleg oxidálószeret, fémionokat is tartalmazó vizes közegben azonban már nem stabilak, a tiolkarbamát molekula több helyen is felszakadhat. Pl. az EPTC-nél legtöbbször C - S és C-N kötés szakadás következik be

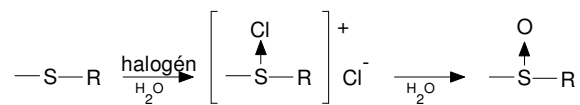


és a termékek tovább reagálnak. Ilyenkor C_2H_5SH (etil-tiol vagy más néven etil-merkaptán), dietil-ditiokarbonát ($C_2H_5SC(O)SC_2H_5$), di-n-propil-amin ($((CH_3CH_2CH_2)_2NH)$), tetra-propil-karbamid [$(Pr)_2NC(O)N(Pr)_2$] is keletkezik. Ezeket a bomlástermékeket HPLC, GC, GC/MS elemzésekkel és összehasonlító minták segítségével is azonosítottuk. A felsorolt intermedierek valamilyen - a reakcióparaméterektől függő - koncentrációban a tiolkarbamátok elektrolízisének mindig jelen vannak.

Mint a korábban elmondottakból kiderült a tiolkarbamátok elektrokémiai lebontása eltérő kinetikai sajátosságokat, más, vagy részben más intermediereket, végtermék koncentrációkat mutatott ill. eredményezett attól függően, hogy a $Cl_2 - H_2O$ egyensúlyi rendszer klóros, HOCl-os, OCl⁻-es vagy Cl⁻-os tartományában végeztük az elektrolízist.

Ezen belül hasonló vonások fedezhetőek fel a klóros és hypoklóros területen lejátszódó bomlási folyamatokban és ugyanígy a OCl^- és Cl^- tartományban lejátszódó reakciónál. Vagyis a pH (valószínűleg) alapvetően meghatározza az elektrokémiai klóros oxidáció mechanizmusát (és ezzel eredményét is). Más reakciók mennek végbe savas ill. lúgos közegben. A köztes, tehát semleges területen, a HOCl (és részben az OCl^- tartományban mindkét szélső eset reakciói előfordulhatnak valamilyen, a többi reakcióparaméter által megszabott arányban ill. ilyen esetekben egyedi reakciók is lejátszódhatnak. Erre mutat az is, hogy a 4. táblázatban van olyan intermedier, amelyik csak ebben (HOCl) tartományban keletkezik ($R_t = 2.88$).

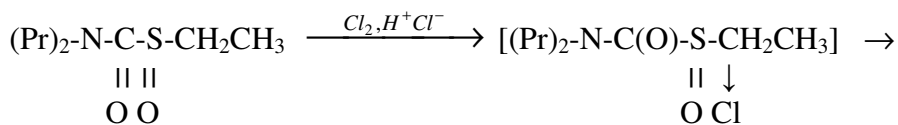
A legnagyobb koncentrációban megjelenő intermedier az $R_t = 2.56$ EPTC-szulfoxid. A szulfoxidok halo-szulfónium-só hidrolízisén keresztül keletkezését

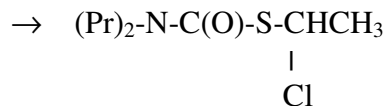


már 1909-ben kimutatták [77] és azóta sokféle halogénező szerrel állítottak elő szulfoxidot halogénező szerek és víz jelenlétében.

Megfigyelhető, hogy az $R_t = 2.56$ -os szulfoxid intermedier elsősorban lúgos tartományban (OCl^- , Cl^-) mutatható ki, savas közegben nem. A semlegeshez közeli pH-knál keletkezik is és el is bomlik (21, 27, 28. ábra).

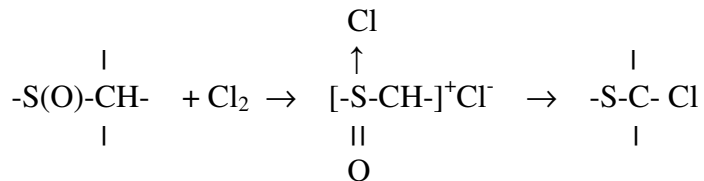
A szulfoxid fogyása valószínűleg α -klórozással kapcsolatos, amelyet más szulfoxidoknál, pl. a p-Cl-szubsztituált-alkil-fenil-szulfoxidoknál is megfigyeltek klórozó szerek jelenlétében [78-82]. Ez esetben az EPTC-szulfoxidnál α -Cl-szulfoxid keletkezik, amely aztán tovább klórozódik ill. reagál



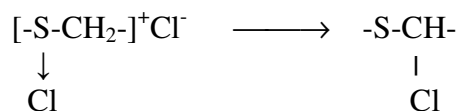
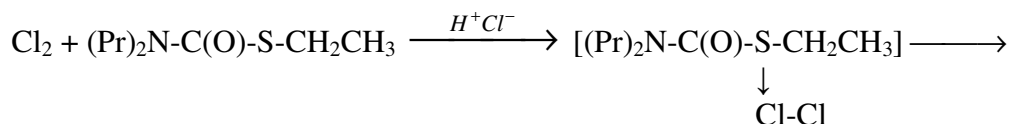


(Pr= -CH₂CH₂CH₃)

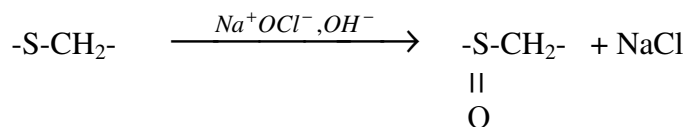
A reakció valószínűleg Cl₂ addícióval kezdődik, majd Pummerer-átrendeződéssel alakul ki a végtermék:



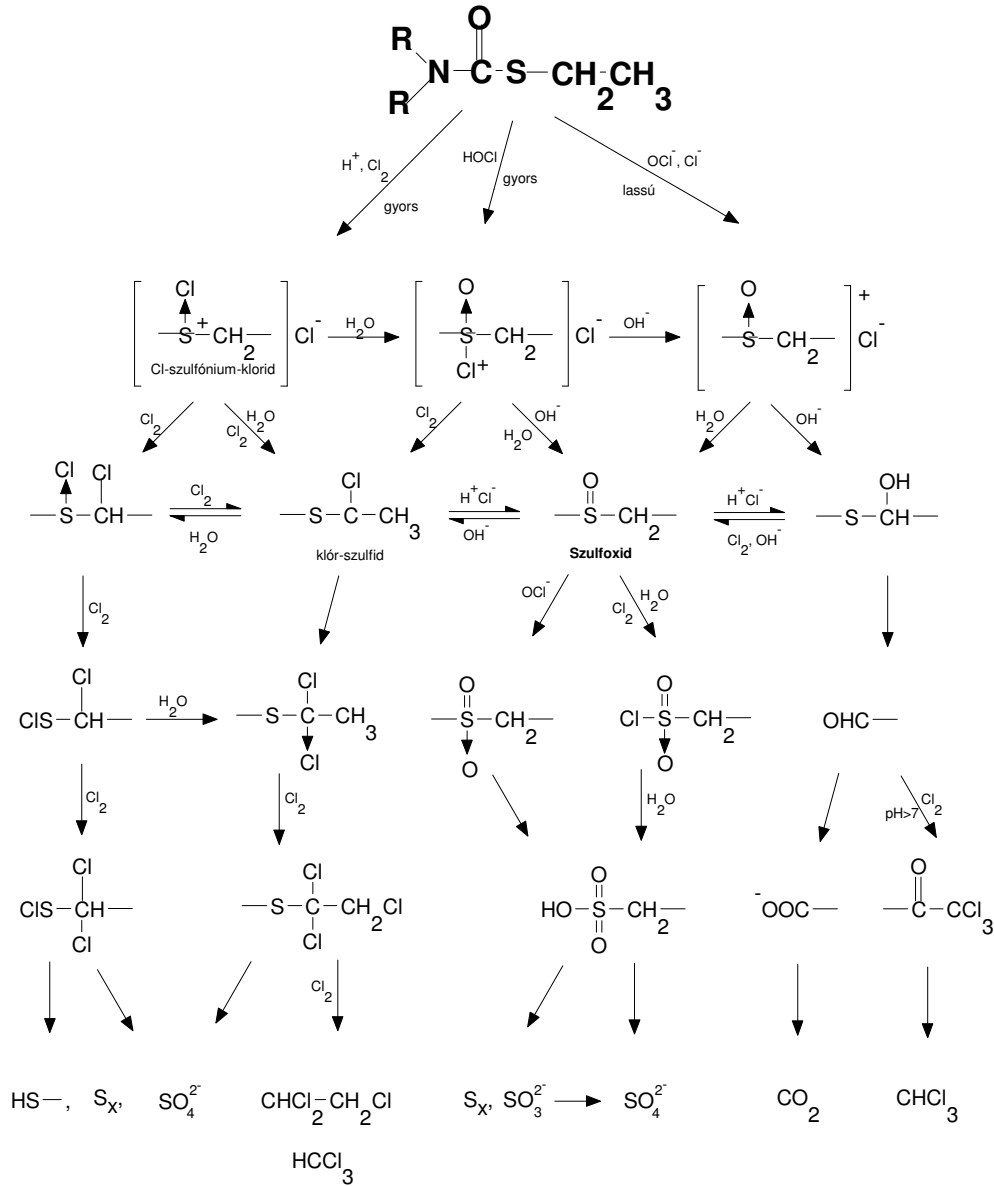
Erősen klóros, savas közegben szulfoxid intermedier nem is keletkezik, vagy nagyon gyorsan továbbalakul, s a klórozás érvényesül



míg (erősen) lúgos közegben a reakció főként szulfoxidot és szulfont eredményez, anélkül, hogy klórozódás történne [83].



A pH ill. az eltérő reakciókörülmények miatt eltérő reakcióirányokat és a lényegesebb reakciólépéseket a 42. ábrán láthatjuk.

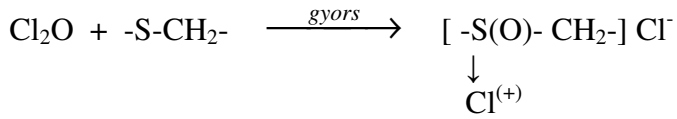


42. ábra. A tiolkarbamát molekula S-atomot tartalmazó molekularészének lebomlása. A bomlási mechanizmus néhány jellemző iránya NaCl oldatban, a Cl₂, HOCl, OCl⁻ és Cl⁻ tartományban történő elektrokémiai lebontásánál.

A 42. ábrán nem tüntettük fel azt, hogy a HOCl (ismert módon)



egyensúlyt alkot a vizes NaCl oldatokban a Cl₂O-val, amely sokkal reakcióképebb, mint a HOCl, így valójában a



úton indul a reakció, amely aztán a 42. ábrán feltüntetett irányokban folytatódik.

Az áramerősség - idő összefüggést szemléltető 18. ábra szerint a kiindulási áramok, az áramerősség-csökkenés és a beálló stacioner áramok is nagymértékben eltérnek a Cl₂-, HOCl-, OCl⁻-tartományban végzett elektrolíziseknél. Ez azt is jelenti, hogy a kloridos tartományban ugyanolyan potenciálon az EPTC lebomlása sokkal kisebb áramoknál, áramsűrűségnél elektrolizált NaCl oldatban megy végbe, mint a Cl₂ tartományban. Tehát az elektródon ill. az elektród közelében lejátszódó (oxidációs) reakcióknak sokkal nagyobb lehet az aránya az oldatban lejátszódó reakciókhoz képest, mint a klór tartományban, ahol a nagyobb áramoknál nagyobb ütemben felszabaduló Cl₂ helyi klórfelesleget alakít ki, amely az oldat klórkonzentrációját és az oldatreakció (és a klórozás) arányát növeli.

Az elektródreakció és az anódhoz közeli oxidációs reakció nagyobb arányának is szerepe lehet az EPTC-szulfoxid keletkezés és bomlás (21. ábra) szerinti lejátszódásában és abban, hogy az EPTC-szulfoxid intermedieren keresztül lejátszódó elektrokémiai lebontás TOC= 0 eredményt, tehát teljes mineralizálást mutat (23. ábra). Valószínű, hogy a klorid tartományban lejátszódó elektrolízis is ugyanezt eredményezné t >> 60 perc reakcióidő esetén ill. a reakció teljes lejátszódásánál, ugyanakkor a Cl₂-tartományban végbemenő reakció, amely sokkal gyorsabb (19. ábra) a nagyobb reakciószázalék ellenére a t= 60 perc reakcióidőnél nagyobb TOC értéket

mutat, mint az OCl^- -os reakció (21. ábra). Az OCl^- és a Cl^- tartományban az EPTC-szulfoxid intermedieren keresztül lejátszódó EPTC elektrokémiai oxidáció hasonló mechanizmusára a szulfát végtermék keletkezés időbeli lefolyásából (24. ábra) is következtethetünk.

A Cl^- -ionos tartományban a SO_4^{2-} keletkezés időbeli lefutása (24. ábra) és az EPTC-szulfoxid ($R_t=2,56$) keletkezés (22. ábra) tendenciája hasonló. Feltételezhetjük tehát, hogy az EPTC-szulfoxid jó hatásfokkal oxidálódik SO_4^{2-} végtermékké.

Ugyanígy összehasonlítva a 24. ábrát a 21. ábrából megállapíthatjuk, hogy a SO_4^{2-} legnagyobb ütemben az EPTC-szulfoxid intermedier maximális koncentrációjánál keletkezik és utána hasonló ütemben nő tovább, ahogy az EPTC-szulfoxid átalakul szulfonná és szulfonsavvá majd szulfáttá. Feltételezhetően elektrokémiai redukcióban a szulfonsavból ill. szulfátból SO_3^{2-} is keletkezik, mert ion-kromatográffal kimutatható és a redukció eredményeként megjelenhet a SO_2 is és a S_8 is. A kiváló kén látható is de utóbbiakat GC/MS vizsgálatokkal az elektrolízis reakcióelegyekben sikerült is kimutatni, ami megmagyarázná a SO_4^{2-} -ion koncentrációjának maximum görbe szerinti változását bizonyos elektrolízises reakciókörülményeknél (49.d. ábra). Ha a SO_4^{2-} koncentrációt azonos reakció-időpontokban hasonlítjuk össze (24. ábra), akkor

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{t=60 \text{ perc}} : \text{OCl}^-_{\text{tart.}} > \text{Cl}^-_{\text{tart.}}$$

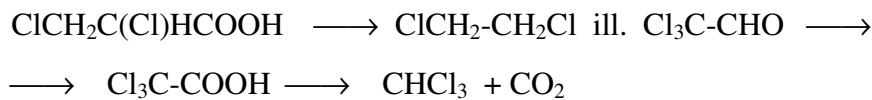
a sorrend, tehát a lúgos tartományban a SO_4^{2-} képződésének kedvezőbb a reakciómechanizmus (42. ábra).

A tapasztalataink szerint a KOI mérés (25. ábra) összességében is megerősíti az elmondottakat, tehát azt, hogy a fenti elektrokémiai oxidációs folyamat eredményeként a reakcióelegy Kémiai Oxigén Igénye csökken, biológiai

bonthatósága, tehát biokompatibilitása javul a reakció előrehaladásával ebben a lúgos (pH = 10) tartományban.

Az 5. táblázatban szereplő anyagok egy része toxikus a biológiai kezelés mikroorganizmusaira, ezért le kell bontani akkor is, ha a cél a biokompatibilitás és akkor is ha a cél a mineralizáció. A GC/MS vizsgálat propion-aldehidet és propionsavat, acetaldehidet és ecetsavat is kimutatott, tehát valószínű, hogy a 42. ábrán feltüntetett oxidációs reakciósor lejátszódik [75] és a formaldehid is tovább oxidálódik az ismert módon [83].

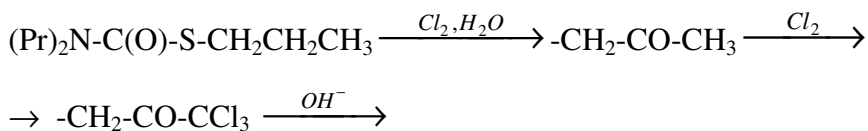
Savas pH-nál a GC/MS vizsgálatok klórozott intermediereket (Cl-propionsav, Cl-ecetsav, diklór-etán, CHCl_3) is kimutattak és a TOC a Cl_2 -os tartományban (23. ábra) nem éri el a 0-át. A szerves extrakt mégis alacsonyabb, mint a lúgos pH-n végzett elektrolízisnél, aminek a magyarázata valószínűleg az, hogy itt a

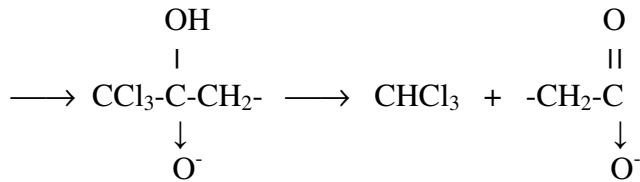


típusú reakciók is lejátszódnak és könnyen illó intermedierek keletkeznek, amelyeket az elektrolízis gázok kifújnak az oldatból. GC/MS vizsgálatokkal ilyen kis C-atomszámú klórozott szénhidrogének jelenlétét kimutattuk az elektrolízis reakcióelegyben, de klórozatlan CH-k keletkezése is valószínűsíthető:



A CHCl_3 egyébként lúgos klórozásnál is megjelenhet, de ott az úgynevezett haloform reakcióban [84], pl. a vernolát lebomlásánál:

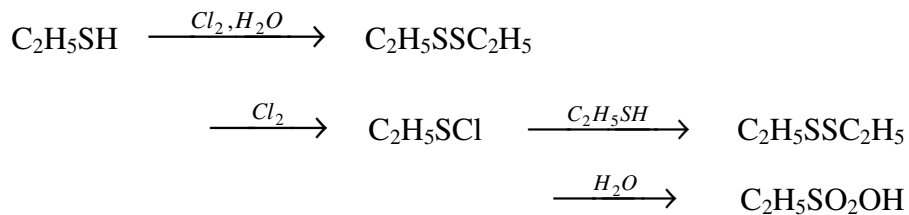




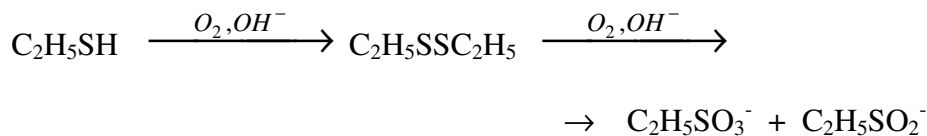
A kis szén-atomszámú klórozott vegyületek keletkezésének azonban a savas-klóros reakcióközeg ill. a tipikus klórozásos reakciókörülmények, tehát a Cl_2 - H_2O egyensúly klóros tartománya kedvez.

A tiolkarbamátok ill. ez esetben az EPTC elektrokémiai oxidációjánál a Cl_2 , HOCl , OCl^- és Cl^- tartományban is kimutattuk a dietil-diszulfid jelenlétét (4. táblázat), amely a tiolok mellett a tiolkarbamát szintézis egyik legirritálóbb lég és vízszennyező bomlásterméke. Ezért a keletkezés és a lebomlás útjának ismerete kulcsfontosságú.

Ismert hogy a Cl_2 a tiolokat diszulfiddá és szulfenil-kloriddá vagy magasabb oxidációs állapotú vegyületekké oxidálja vizes oldatban is [85, 86], ahol a szulfenil-klorid azonnal tovább alakul:



Az oxidáció lúgos közegben (OCl^- és Cl^- -tartományban már a levegő oxigénje, vagy az elektrolízis O_2 hatására is lejátszódik és tovább is megy:

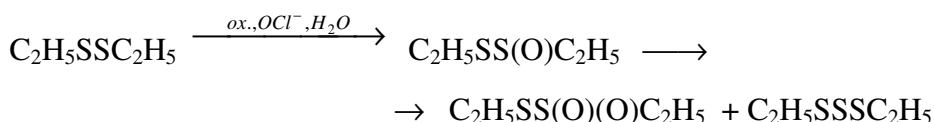


Az $\bullet\text{OH}$ gyök és a szuperoxid ion $\bullet\text{O}_2^-$, amelyek keletkezése a NaCl elektrolízisnél ismert, szintén reagál a tiollal



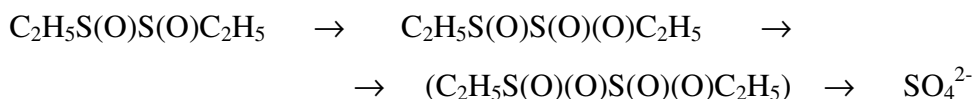
mint ahogy valamennyi oxidáló species, amely az elektrolízisnél keletkezik ill. amely a $\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ egyensúly résztvevője képes a tiolt (legalább) diszulfidá oxidálni. A reakciókat nyomnyi mennyiségű fém-ionok, oxidok katalizálják [87, 88]. Ez magyarázza, hogy a diszulfid valamennyi vizsgált tartományban, mint intermedier megjelent (4. táblázat, $R_t = 1.63$).

A dietil-diszulfid tehát igen stabil intermedier, de tovább oxidálódhat, amikor is tiolszulfínát, majd abból diszproporcionálódással tiolszulfonát és a megfelelő triszulfid is keletkezhet:



GC/MS vizsgálatokkal kimutattuk a dietil-triszulfid keletkezését is a tiolkarbamát oldatok elektrolízisének és feltételezzük, hogy az elemi kén S_x keletkezéséhez - amit szintén GC/MS vizsgálatokkal igazoltunk és az elektrolízisnél bizonyos esetekben kén kiválást is megfigyeltünk és el is különítettük - is köze lehet.

A tiolszulfonát (is) tovább oxidálódik és végül szulfát keletkezik:



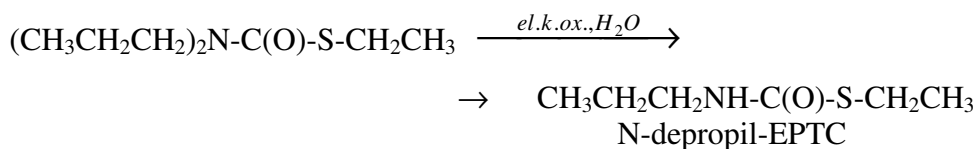
Az elektrokémiai lebontáskor a tiolkarbamát molekula S-atomot tartalmazó része tehát igen sokrétű, sokirányú bomlási folyamatokon és sokféle intermedieren keresztül jut el a SO_4^{2-} ill. S_x végtermékhez.

4.4.2.2. A tiolkarbamát molekula N-atomot tartalmazó részének a lebomlása (mechanizmusa) az elektrokémiai oxidációnál

A tiolkarbamátok elektrokémiai lebontásának mechanizmusára nem találtunk irodalmi adatot és a tiolkarbamát molekula N-atomot tartalmazó részét alkotó szekunder aminok elektrokémiai oxidációjára is igen keveset.

Mann és mtsai. tanulmányozták a primer alifás aminok valamint a primer, szekunder és tercier alifás amidok anódos oxidációját [89-91] és megállapították, hogy a lebomlás mechanizmusa sok vonatkozásban hasonló a Wei és Stewart [92] által a primer aminok lúgos permanganátos oxidációjára javasolt mechanizmushoz. A reakció szerintük elektronleszakítással (a N-atomról) indul, iminium gyök kation keletkezik, amely tovább oxidálódik, majd hidrolízissel ammóniára és aldehidre bomlik. Ez a mechanizmus hasonlít az aminok heterogén katalitikus [93] és fotokatalitikus [94] átalakítására ill. lebomlására javasolt mechanizmusokhoz is.

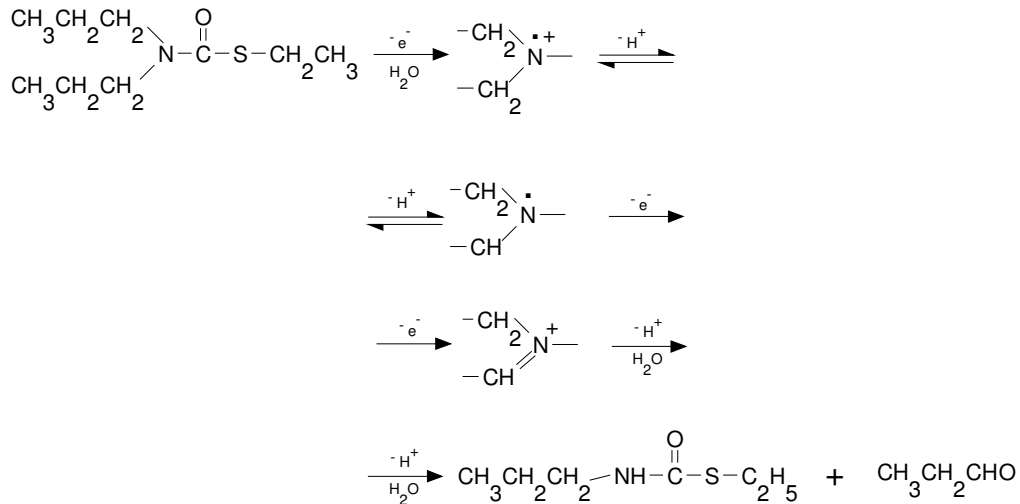
Az elmondottak és a saját kísérleti eredményeink [112] alapján feltételezzük, hogy a tiolkarbamátok elektrokémiai oxidációjánál az egyik bomlási út a dezalkileződés



amelynek során depropilezett EPTC keletkezik. Ezt GC, GC/MS analízissel is igazoltuk és úgy is, hogy n-propil-amin és etil-klór-tiolformiát (ECTF) szintézisével előállítottuk és ez alapján is azonosítottuk.

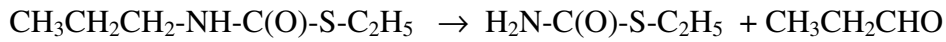
A dezalkilezés viszonylag könnyen játszódik olyannyira, hogy a kémiai klóros oxidációnál, sőt vizes közegben játszódó hidrolízisnél is kimutatható

N-depropil-EPTC keletkezése. Tehát nem specifikusan elektrolízis termék a NaCl oldat elektrolízisének keletkező, ill. a $\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ egyensúlyi rendszerben lévő oxidáló anyagok, de sokszor már a levegő oxigénje is elindíthatja a reakciót

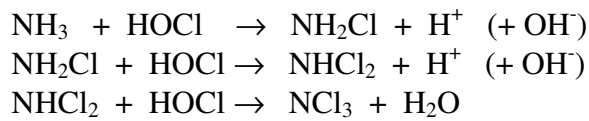


amelyben a másik termék a propil-aldehid (a propil-aldehid további lebomlásáról már szó volt az előzőekben). A dealkil-EPTC intermedier keletkezése azért érdekes, mert jelentősen megszabja az EPTC további lebomlásának az útját. Megfigyeltük, hogy a dealkil-EPTC megjelenése esetén a szulfoxid intermedieren keresztül történő lebomlás háttérbe szorul. A szulfoxid képződés legtöbbször ki sem mutatható és a dealkil-tiolkarbamátokból (N-monoalkil-tiolkarbamátok) nem keletkezik szulfoxid. Ezt Patonay T. és mtsai. külön kísérletekkel is igazolták [95], amelynél megerősítették Barton és mtsai. m-Cl-perbenzoesavas oxidációjának a negatív eredményét [96] úgy is, hogy dimetil-dioxirános oxidációval ugyanerre az eredményre jutottak [97-99]. Valószínűleg nem véletlen tehát, hogy a Cl_2 - és HOCl-es tartományban N-depropil-EPTC-t igen, viszont EPTC-szulfoxidot nem sikerült elektrolízis intermedierként kimutatni.

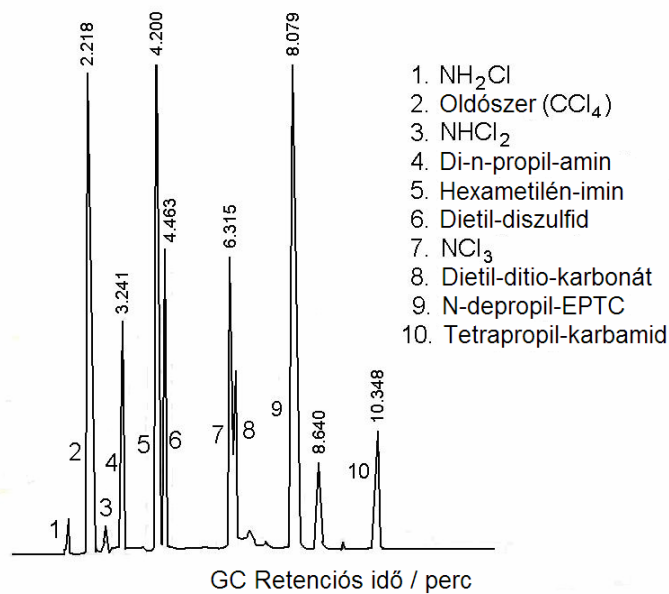
Az N-depropil-EPTC a lebomlás során az előzőhöz hasonló mechanizmus szerint tovább depropileződik



majd a tio-amid bomlásából - esetleg $\text{H}_2\text{N-CHO}$ intermediéren keresztül - NH_3 keletkezik. Az ammónia ez esetben - vizes-savas, klóros vagy hypoklóros oldatban - NH_4^+ -ion formában van jelen ill. azonnal reagálhat [100-102] és a

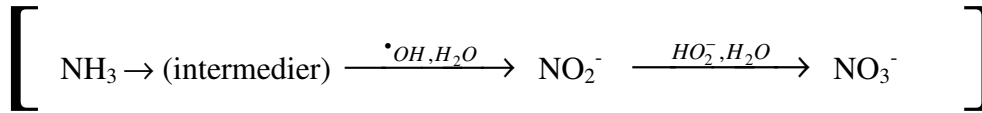


egyenletek szerint klór-aminok keletkezhetnek és keletkeznek is a tiolkarbamátok NaCl oldatban történő elektrokémiai lebontásánál, amelyeket GC és UV spektrofotometriás mérésekkel és modell kísérletekkel is azonosítottunk. A 43. ábra egy NH_2Cl , NHCl_2 és NCl_3 -at is tartalmazó reakcióelegy CCl_4 -os extraktjának GC-kromatogramját mutatja.



43. ábra. NCl_3 -ot ($R_t= 6.31$) és dealkil-EPTC-t ($R_t= 8.07$) is tartalmazó reakcióelegy CCl_4 -os extraktjának GC-kromatogramja.

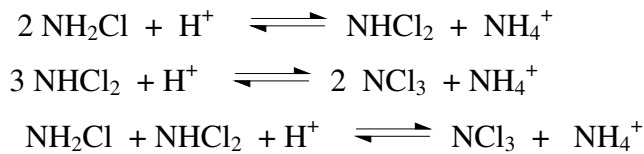
Ugyanakkor az elektrokémiai oxidációnál szerepet játszó oxidáló speciekkel az NH_3 reagálhat és ilyenkor NO_2^- -on keresztül NO_3^- képződik, eddig még nem teljesen tisztázott mechanizmussal (44. ábra [103]).



44. ábra Az NH_3 nitráttá alakulásának feltételezett mechanizmusa [103]

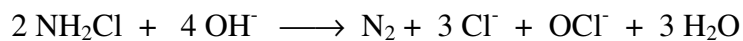
Mindenesetre nem mindegy, hogy a bomlás melyik úton játszódik le, vagy ha mindkét lehetőséget figyelembe kell venni, milyen a részvételi arányuk. Ez utóbbi függ a pH-tól is.

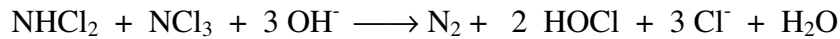
Savas, Cl_2 -os, HOCl -es közegben a klór-aminok gyorsabban keletkeznek, mint lúgos közegben [104], így valószínűleg a bomlási reakció nagyobb része megy a klór-aminokon keresztül, viszont a bomlásuk lúgos közegben gyorsabb [105], mert savas pH-n a



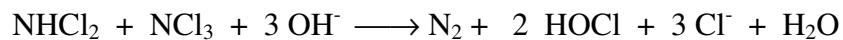
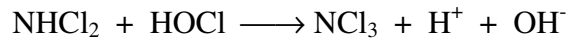
diszproporcionálódási egyensúlyok (főként az első) miatt a bomlás lelassulhat. Ammónia marad, ami a 44. ábra szerinti úton alakulhat NO_3^- -tá.

Lúgos közegben a klór-aminok hidrolízise is és lebomlása is gyorsabb [104, 105] és a reakciókban a pH-tól és a reakciókörülményektől (pl. Cl^- koncentráció) függően N_2 is keletkezik:

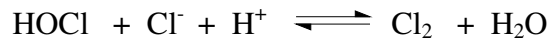




Az OCl^- tartományban, $\text{pH} = 10-11$ körül NCl_3 lebomlása teljes [104]. Az NHCl_2 és NCl_3 elegy kevésbé lúgos ill. neutrális (HOCl ill. Cl^-) tartományban is autokatalitikus mechanizmus

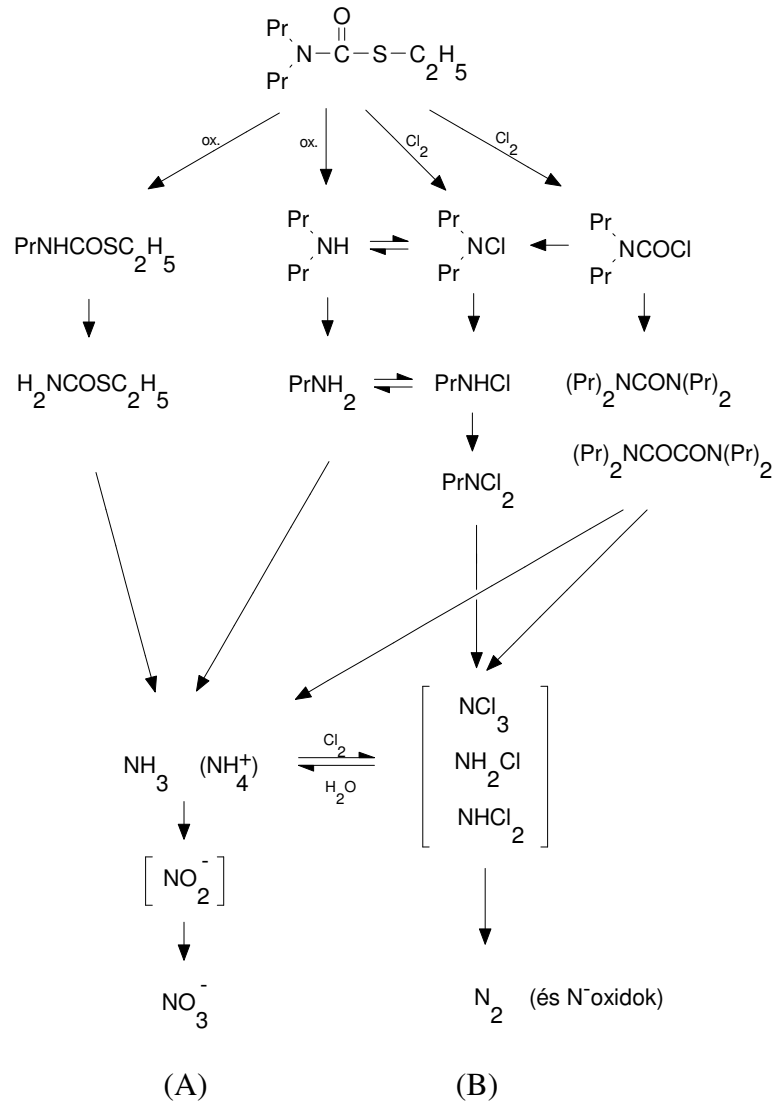


szerint gyorsan bomlik, amelyet a Cl^- -ion koncentráció növelése még tovább gyorsít. Pl. 0.5 M NaCl a bomlás sebességét egy nagyságrenddel növeli és a Cl^- -ion koncentráció további növelése a



egyensúlyban keletkező még reakcióképesebb Cl_2 révén tovább gyorsítja a fenti autokatalitikus NCl_3 keletkezést és így közvetve az NCl_3 ill. végső soron a tiolkarbamát molekula N-tartalmú részének N_2 -né (és nemcsak NO_3^- -tá) történő lebontását.

Az elmondottak alapján a tiolkarbamát molekula N-tartalmú részének NaCl oldatban elektrokémiai módszerrel történő lebontására az alábbi mechanizmus sémát javasoltam [112], (47. ábra):



45. ábra. A bomlási mechanizmus néhány feltételezett jellemző iránya a tiolkarbamátok (EPTC) NaCl oldatban, a Cl_2 , HOCl, OCl^- és Cl^- tartományban történő elektrokémiai lebontásánál. (A tiolkarbamátok N-atomot tartalmazó molekularészének lebomlása.)

Mint látható a lebomlás N-C és C-S kötészakadással is indulhat, majd az intermedierek az oxidációs (A) vagy a klórozásos (B) úton jutnak el az NH_3 vagy az NCl_3 intermedierig, ahonnan a reakcióparaméterek, elsősorban a pH

függvényében NO_3^- (A) ill. N_2 (B) végtermék irányába vagy mindkét irányba megy végbe a bomlás.

Feltételezhetően a fent vázolt mechanizmus helytállósága mellett szól, hogy „savas” közegben ($\text{pH} \approx 6$ -nál) egyébként ugyanolyan reakcióparamétereknél végzett elektrolízis esetén a keletkezett NO_3^- koncentrációja szignifikánsan nagyobb volt, mint a lúgos ($\text{pH} \approx 12$) közegben végzett elektrolízisnél. (6. táblázat)

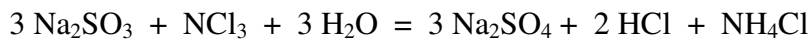
6. táblázat. Molinát üzemi technológiai szennyvíz (anyalúg) elektrolízise. Pt-Pt elektródok, Pot.= 1,7 V, $\text{pH}_1= 6$, $\text{pH}_2= 12$, $t= 60$ perc, $[\text{Cl}]_0= 173,95$ g/l.

	NO_3^- mg/l	SO_4^{2-} mg/l	Total Organic Carbon (TOC) mg/l	Total Inorg. Carb. (TIC) mg/l
Kiindulási	6,6	49,3	390,2	168,2
"Savas" elektrolízis	22,0	385,2	234,2	3,8
"Lúgos" elektrolízis	11,75	439,5	222,7	279,6

A 6. táblázat adatai szerint tehát relatíve több NO_3^- keletkezik a "savas" elektrolízisnél és több SO_4^{2-} a lúgos elektrolízisnél.

Az elmondottak után felmerül a kérdés, hogy a tiolkarbamát molekula S-atomot tartalmazó részének a lebontásából származó intermedierek, ill. végtermékek befolyásolhatják-e a N-atomot tartalmazó rész lebontásából származó speciestek, ez esetben a NO_3^- koncentrációját.

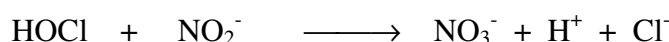
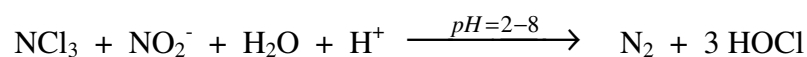
Dowel és Bray [106] NCl_3 -ot reagáltatott Na_2SO_3 -al lúgos közegben



és megkíséreltek NO_2^- -et és NO_3^- -t kimutatni a reakcióelegyből, de sikertelenül. Viszont a reakcióban sztöchiometrikus mennyiségű SO_4^{2-} keletkezett.

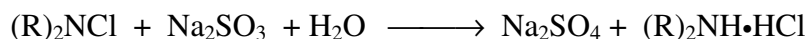
A NCl_3 tehát lúgos közegben elősegíti a SO_4^{2-} keletkezést, a NO_3^- koncentráció növekedést azonban ebben a reakcióban nem.

S. Plaschek, Dózsa L. és Beck M. kimutatta [107], hogy a NCl_3 reagál a NO_3^- "precursor" NO_2^- -el is és a pH-val növekvő arányban N_2 is keletkezik (és N-oxidok is)



a NO_3^- -on kívül.

A SO_3^{2-} és a NCl_3 reakciója mellett a tiolkarbamát S-atomot és N-atomot tartalmazó részének lebomlásából származó más intermedierek is reagálhatnak egymással, pl. a dialkil-klór-aminok, amelyek kémiai úton NaOCl -al [108] és elektrokémiai úton [52] is előállíthatók és reagálnak SO_3^{2-} -al:



befolyásolva ezzel az elektrokémiai bruttó bomlási reakció főbb végtermékeinek (SO_4^{2-} és S_x ill. NO_3^- és N_2) a mennyiségét és arányát, tehát végső soron a mineralizálást.

Összegezve: a 42. és 45. ábra és az elmondottak alapján nemcsak értelmezni lehet a tiolkarbamát szerves szennyező anyagok elektrokémiai lebontásánál mért kinetikai és termékanalízis eredményeket, hanem bizonyos határok között azt is megmondhatjuk, hogy adott reakcióparaméterek alkalmazásánál milyen intermediereken keresztül, milyen végtermékek ill. milyen végtermék arányok érhetők el, vagy adott esetben a kívánt végeredményhez milyen reakcióparamétereket kell, ill. lehet alkalmazni,

amelyekből aztán következtetni lehet a reakcióparaméterek biztosítására szolgáló megfelelő berendezésekre, műveletekre, vagyis a technológiára.

Ezek után feltehetjük a kérdést, hogy az elektrokémiai klóros oxidáció (elektrolízis) alkalmas-e ipari technológiai szennyvizek szerves szennyezéseinek lebontására, és ha igen, akkor más lehetséges módszerekkel szemben milyen területeken részesíthetjük előnyben alkalmazását.

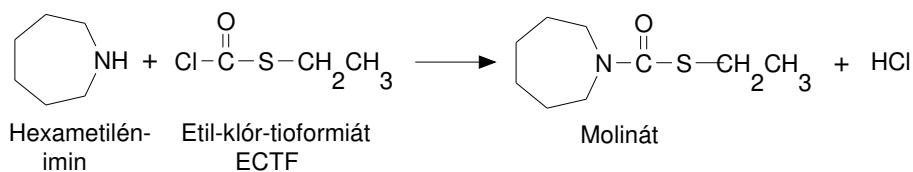
A kérdésre egy konkrét ipari példa - a tiolkarbamát gyártás vízszennyezésének csökkentési lehetősége - tanulmányozása adhatja meg a választ. Azért a tiolkarbamát gyártás, mert ott a szerves szennyezések mellett a NaCl melléktermékként már eleve jelen van a technológiai szennyvízben.

4.5. Tiolkarbamát szintézis üzemi technológiai szennyvizek elektrokémiai kezelése

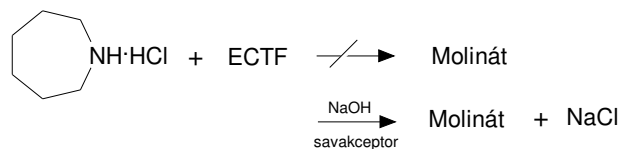
4.5.1. A tiolkarbamát szintézisben keletkező szennyezések.

Ha N-atomot $-NH_2$, ill. $=NH$ alakban tartalmazó vegyületet (pl. aminokat, imineket) savszármazékokkal, pl. klór-formiáttal reagáltatunk, N-acilezési reakció játszódik le.

Az N-acilezési reakciót pl. a tiolkarbamát herbicid hatóanyagok (EPTC, butilát, molinát, cikloát, vernolát) szintézisére alkalmazzák [2]. Ez esetben a N-atomot tartalmazó vegyület a (nyíltláncú vagy ciklikus) szekunder amin, az acilező szer pedig alkil-klór-tioformiát:



A melléktermék HCl reagál a kiindulási aminnal és amin-hidroklorid keletkezik, amely már nem olyan reakcióképes, az ECTF-al csak savakceptor (pl. NaOH) jelenlétében reagál gyorsan:



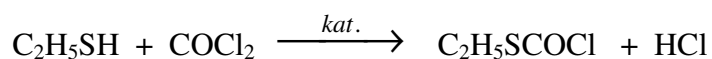
szerves savakceptorokat (pl. trietil-amin) azért nem célszerű alkalmazni, mert azok toxikusak, szennyezhetik a terméket, a herbicid hatóanyagot, amit az EPA (USA) szabályozás nem enged meg.

A szerves savakceptorok (NaOH) alkalmazása ezt a veszélyt kizárja, így gazdaságosabb is és ráadásul szerves oldószert (ami szintén szennyezés forrása lehet) sem kell alkalmazni, mert a reakció vizes-emulziós kevert fázisban kivitelezhető és a termék (szerves fázis) a vizes fázistól (anyalúg) jól elválasztható és ismételt vizes mosással jó minőségű herbicid hatóanyag állítható elő.

A szintézis anyalúg és a mosóvíz azonban a szerves szennyeződések (pl. az NaCl, ami sztöchiometrikus mennyiségben keletkezik) mellett szerves szennyezéseket is tartalmaz. Pl. az el nem reagált kiindulási anyagokat és azok eredeti szennyezéseit, reakciótermékeit, bomlástermékeit.

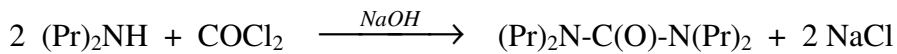
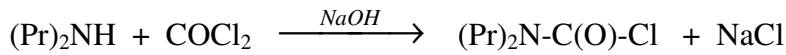
A kiindulási amin is szinte mindig tartalmaz a gyártásból származó más összetételű aminokat, amelyek akár reagálnak az ECTF-al, akár nem, a herbicid hatóanyagot vagy a szennyvizet mindenképpen szennyezik.

Az ECTF, amelyet etil-merkaptán és foszgén reakciójával (S-acilezési reakció) állítanak elő



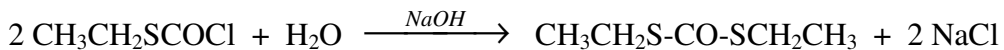
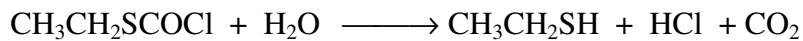
mindig tartalmaz a gyártásból származó szennyezést, pl. foszgént, etil-merkaptánt, dietil-diszulfidot, dietil-ditiokarbonátot, stb.

A foszgén és az amin reakciójából



karbamoil-klorid keletkezik és tetra-alkil-karbamid, amelyek erősen toxikus (karcinogén) vegyületek.

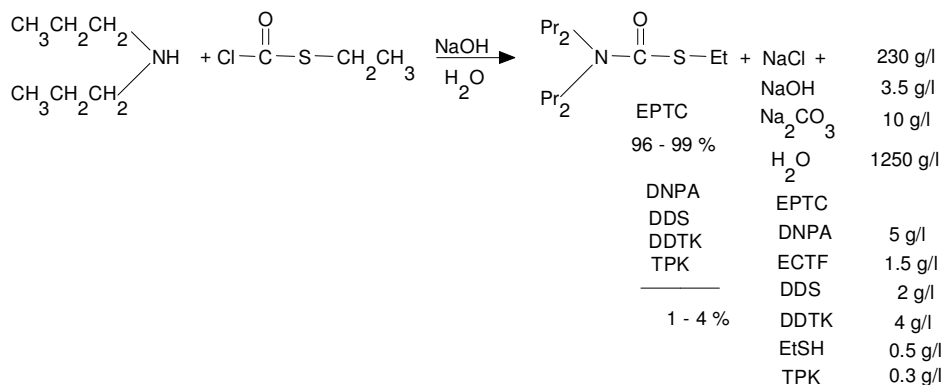
Az etil-merkaptán és más kéntartalmú vegyületek, amelyek rendkívül irritálóak, az ECTF hidrolízisének is keletkeznek:



Az említett és más hasonló mellékreakciók mindig lejátszódnak a tiolkarbamátok szintézisének és szennyezik a terméket és/vagy a szennyvizet.

(7. táblázat)

7. táblázat. Az EPTC szintézis termékei, szennyezései



A szennyezés és mértéke viszont befolyásolható az alkalmazott szintézis reakcióparaméterekkel, technológiával és technikával és a környezetterhelés csökkenthető, adott esetben kiküszöbölhető a szennyvízkezelés fejlesztésével. Az eddigiekben és a következőkben tárgyalt kísérleti program ezt tűzte ki célul és ezen belül is az elektrokémiai módszer alkalmazhatóságának a vizsgálatát.

4.5.2. Tiolkarbamát technológiai szennyvíz (anyalúg) szerves szennyezéseinek csökkentése elektrolízissel

A vizes oldatok NaCl tartalma elektrolízissel csökkenthető. Ezt már a múlt században felismerték és azóta is alkalmazzák a gyakorlatban. A kérdés az, hogy a szerves anyagokkal, pl. a tiolkarbamátokkal szennyezett vizes oldatok NaCl tartalma hogyan csökkenthető elektrolízissel.

A szerves szennyezéseket tartalmazó NaCl oldatok elektrolízise elől ugyanis az elektrolízis üzemek a korábbiakban is elzárkóztak, mert az valós kockázatot, üzemzavart, robbanásveszélyt jelentene a számukra.

Fokozottan igaz ez a S- és N-atomot is tartalmazó tiolkarbamát szennyezésekre.

A kivált S_x miatt a kén tartalmú anyagok, lerakódást, „dugulást” okozhatnak az elektródokon, a diafragmán, a membránon, a N-tartalmú anyagokból keletkező NCl_3 pedig robbanást okozhat, mint ahogy erre irodalmi utalások is vannak.[109]

Az eddigiekből kiderült, hogy a szerves szennyezők (pl. NaCl) megnehezítik a szerves szennyezések, (pl. tiolkarbamátok) a szerves szennyezések pedig megnehezítik a szerves szennyező NaCl lebontását, ill. eltávolítását az ilyen szennyvizekből.

A fizikai (égetés, aktív szén, stb.) ártalmatlanítási módszereknél ez a probléma ismert, a kémiai és fotokémiai oxidációnál is, hiszen a magas Cl⁻ ion koncentráció befogja az oxidálószer pl. az •OH gyököt a szubsztrát elől és így a folyamat lelassul. [110]

Felmerül a kérdés mi a megoldás? Egy olyan megoldást ismerünk, amelynél a NaCl tartalmú szennyvizet üleptítik, elválasztják, extrahálják oldószerrel, az oldószer desztillálják, a maradékot elégetik, a vizes NaCl oldatot gőzzel, ha van hulladékgőz, azzal betöményítik, lehűtik, kikristályosítják, leszűrik, a szerves zárványokat a kristályok felületéről vízzel lemossák, a szennyezett vizet elvezetik szennyvízkezelésre és a még így is szennyezett NaCl már bekeverhető egy meglévő nagy NaCl mennyiségeket feldolgozó só-elektrolízis üzem fáradt sólé oldatába.

Maga a szervesanyag mentesítés és NaCl betöményítés a különleges szerkezeti anyag igény miatt igen drága beruházást igényel és természetesen kell még hozzá egy meglévő, sok milliárd Ft-os sólé elektrolízis üzem.

Vagyis ez nem minden vegyi üzem számára jelent megoldást, ahol NaCl melléktermék keletkezésével járó szerves szintézisek megvalósítása, vagy környezetterhelésének csökkentése a feladat. Akkor mi a megoldás?

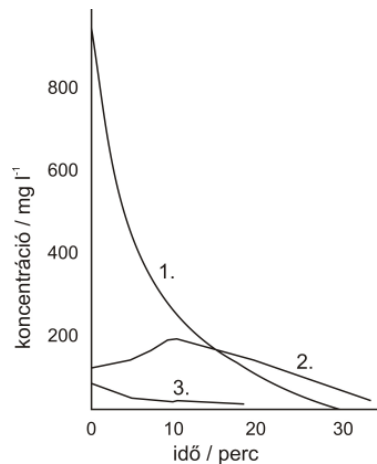
Kísérleteink alapján megítélve az elektrolízis csupán a szerves szennyezések lebontására drága, de ha az elektrolízises szennyvízkezelést ki lehet terjeszteni a szerves szennyezés, a NaCl probléma megoldására, akkor már valószínűleg nem. Ugyanis éppen úgy határérték van előírva a sótartalomra, mint a szervesanyag tartalomra.

Az igazi perspektivikus megoldás a szennyezés forrás, a kémiai szintézis bevonása a szerves és szerves szennyezések problémájának megoldásába. (Erről később lesz

szó). Maradjunk a tiolkarbamát üzemi szintézis példájánál.

Az EPTC melléktermékeknek elektrokémiai lebonthatóságát, a reakciók kinetikai lefolyását már az előzőekben tárgyaltuk és korábban be is számoltam róla. [51, 74, 111, 112]

A többi tiolkarbamát, pl. a molinát is hasonló tulajdonságokat mutat. A 46. ábrán egy valós üzemi molinát szennyvíz elektrolízises lebomlásának, kezelésének időbeli lefolyását láthatjuk.



46. ábra. Üzemi Molinát anyalúg elektrolízises kezelése. Pt-Pt háló elektród, pot.: 1,5 V, pH= 8,; (1) C₂H₅SH; (2) dietil-diszulfid; (3) Molinát

A molinát szennyvíz elektrolízisének keletkezik, ill. már eleve jelen van a dietil-diszulfid és etil-merkaptán, mint az EPTC esetében és a görbék lefutásának jellege is hasonló.

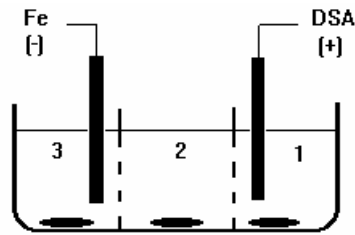
Ebben a szennyvízben - mint a 7. táblázatban is látható,- a legnagyobb szennyezés a koncentrációját, mennyiségét tekintve is a NaCl.

4.5.3. Az elektrodialízis felhasználása a tiolkarbamát szennyvizek elektrokémiai kezelésénél.

Az előzőekben már szó volt azokról a kísérletekről, amelyek a tiolkarbamát típusú növényvédőszer, köztük az EPTC preparált (modell) és valós szennyvizekben történő elektrolízises lebontására irányultak egycellás

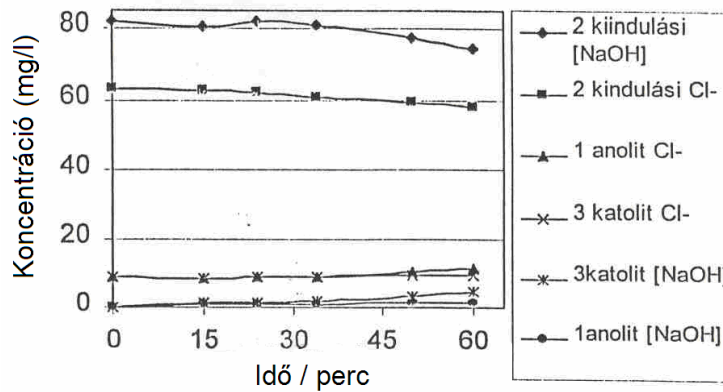
(elválasztatlan terű) elektrolizáló cellában (36. ábra) és részben kétcellás elektrolízis cellában (49.a. ábra) is, ahol az elektrodialitikus folyamatoknak is szerepe lehet.

A NaCl és NaOH tartalmú EPTC oldatok elektrodialízisét először az irodalomból is ismert klasszikus háromcellás elektrodializátorban tanulmányoztuk (47. ábra).



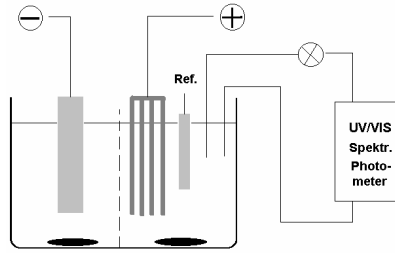
47. ábra. Háromcellás klasszikus elektrodializátor

A készülék polipropilénből készült, a félig áteresztő fal (diafragma) ipari szűrőszövet volt, amelyen a víz nem tudott átfolyani (túlnyomás nélkül); az elektródák közül az anód DSA[®], a katód saválló vasötvetből készült perforált lemez volt. A cellákban az erőteljes keverést mágneses keverők biztosították. Az elektródák közötti távolság és a diafragmák (az alkalmazott diafragmának kezdetben túl nagy volt az ellenállása, ekkor az iontranszport megindításához nagyobb cellafeszültséget kellett alkalmazni) miatt 6,14 V cellafeszültséggel, amit TR-9158. típusú egyenáramforrás biztosított, az áramerősség 0,6 - 0,7 A volt és ezzel az 48. ábrán látható változást (csökkenés) tudtuk elérni a kiindulási (2) oldat (Na⁺) Cl⁻ és NaOH koncentrációjában. Közben az anódtérben az anolit Cl⁻-ion koncentrációja, a katódtérben a katolit NaOH koncentrációja növekedett.

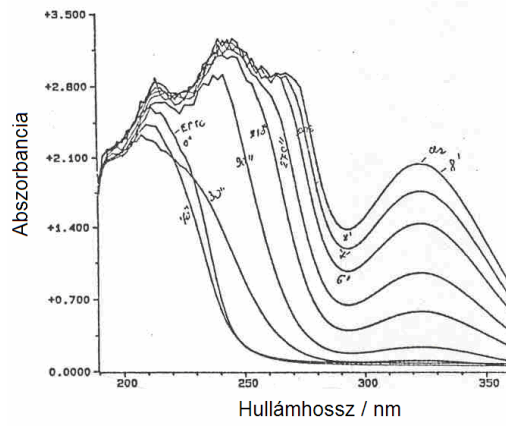


48. ábra. 100 $\mu\text{l/l}$ EPTC, 10 % NaCl, 10 % NaOH tartalmú oldat elektrolízise klasszikus 3 cellás elektrodializátorban.

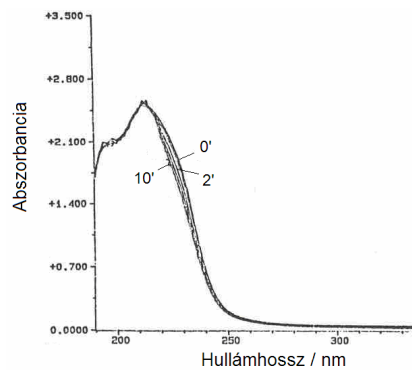
UV spektrofotometriás méréseink szerint eközben a kiindulási elegy EPTC koncentrációja, pontosabban az UV abszorbancia nagysága nem változott szignifikánsan. (100 ml kiindulási elegyet 4 ml CCl_4 -dal extraháltunk és diódasoros-spektrofotométerrel mértük az UV abszorbanciát 262 nm hullámhossznál.) A katolitban nem, az anolitban megjelent egy alig észlelhető UV abszorbancia 262 nm-nél, ami azt jelenti, hogy az ilyen kivitelezésű elektrodialízisnél az EPTC transzport elhanyagolható, de lejátszódik. Tehát az elektrodialízis mellett a hagyományos értelemben vett diffúzió jelei (hatása) is láthatók az ábrán. Egy ugyanolyan elemekből felépített, de más konstrukciójú, kétcellás készülékben (49.a. ábra) kisebb cellafeszültségeknél ennél lényegesen nagyobb változásokat tudunk elérni a kiindulási NaCl és NaOH tartalmú EPTC oldatok összetételében az elektrodialízis és elektrolízis kombinációjával.



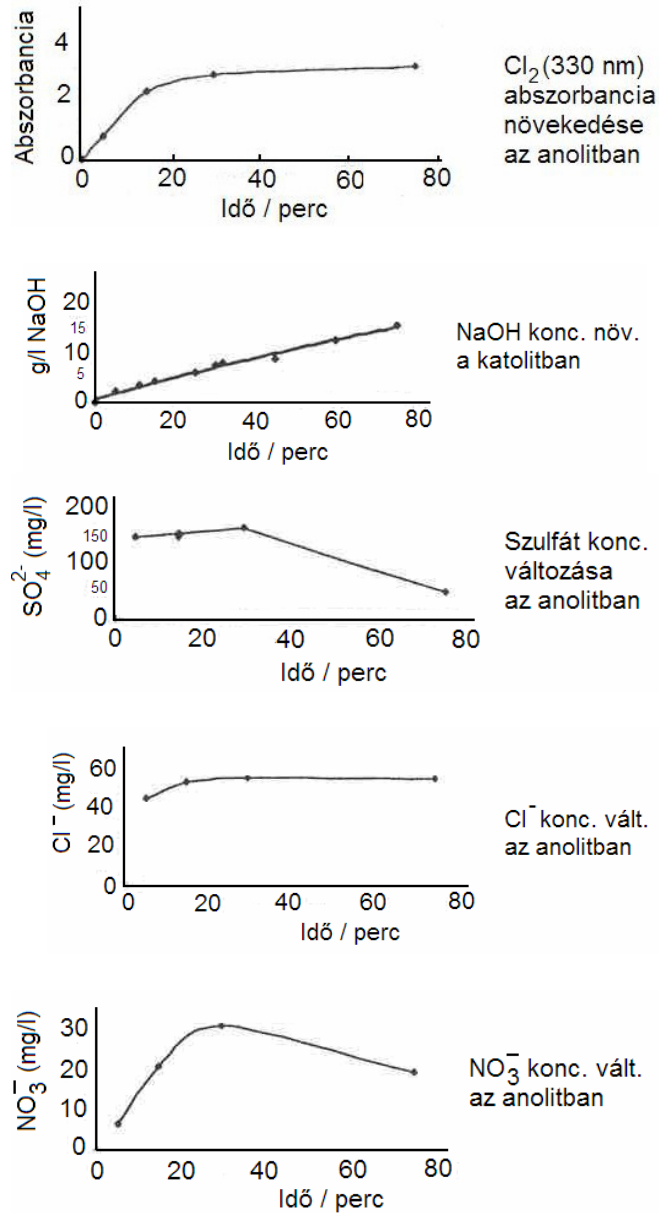
49.a. ábra. Kétcellás elektrolízis berendezés elvi sémája és egyik laboratóriumi kivitelezése NAFION 324 membránnal, DSA anóddal és perforált Fe lemez katóddal. Diafragmás elektrolízis - elektrodialízis. (200 μ l EPTC/ 10 %-os NaCl oldat)



49.b. ábra Az UV spektrumok időbeli változása az EPTC elektrolízisnél az anódtérben. DSA-Fe elektródok, pH=7



49.c. ábra Az UV spektrumok időbeli változása az EPTC elektrolízisnél a katódtérben.



49.d. ábra. Diafragmás elektrolízis - elektrodialízis. (200 µl EPTC/l 10 %-os NaCl oldat) Pot.= 1.7 V, I= 4 A; A Cl₂ UV abszorbancia, az NaOH, a SO₄²⁻, a Cl⁻, a NO₃⁻ koncentráció változása az idő függvényében.

Ezeknél a kísérleteknél az EPTC koncentrációt (Chrompack) gázkromatográffal, a NaOH, a Cl⁻, SO₄²⁻, és NO₃⁻ -ion koncentrációt

titrimetriásan, a klór koncentrációt (UV abszorbanáciát) diódasoros-spektrofotométerrel mértük.

Az 49.d. ábrán látható, hogy a katolitban NaOH koncentrációnövekedés üteme lényegesen nagyobb, mint a 3 cellás klasszikus elektrodializátorban, tehát a Na^+ -ion transzportja a diafragmán keresztül jelentős és a klór UV abszorbanancia növekedés üteme is igen gyors az anolitban egészen a telítési koncentráció eléréséig, ami után már gázalakban távozik a rendszerből a klór. Az erőteljes Na^+ -ion transzportra következtethetünk abból is, hogy a katódtérben a folyadék szint mindig magasabb, mint az anódtérben (jelentős ozmózisnyomás alakul ki). Az anolitban a Cl^- -ion koncentráció növekedése - a telítési koncentrációig - biztosítja a Cl^- -ion utánpótlást a Cl_2 keletkezéséhez. Tehát a Cl^- -ion transzport a katódtérből folyamatosan biztosítja az egyensúlyi Cl^- koncentrációt az anód körül.

A szerves szennyező anyag (az EPTC) koncentráció változását, a csökkenés ütemét 49.b.c. ábrán tüntettük fel. A katódtérben az EPTC koncentráció nem csökkent. Az anolitban a gyors, teljes lebomlás tényét illetve eredményét ellenőriztük gázkromatográfiás módszerrel is. Az EPTC, a szerves szennyezés, teljesen eltűnt az anolitból. Az EPTC-ből az anódtérben, a lebomlás eredményeként nitrát és szulfát is keletkezik (49.d. ábra) (mindez arra is utal, hogy nemcsak az EPTC, hanem a bomlási intermedierei is lebomlanak) és a nitrát, szulfát valószínűleg további reakciókban is részt vesz a görbék jellege (maximum görbe) alapján ítélve. Az elektrodialízis és az elektrolízis összekapcsolásával végzett kísérleteink (diafragmás elektrolízis) tehát a szerves szennyezés mellett a szerves szennyezések lebomthatóságára is felhívta a figyelmünket.

A következő kísérleteknél megvizsgáltuk, hogy hasonló elrendezésű berendezéssel, hogyan lehetne a szerves szennyezések, elsősorban a NaCl lebontását meggyorsítani. A diafragma és az elektród méreteinek

változatlanul hagyása mellett megváltoztattuk a cellák geometriáját. Felére, majd még tovább csökkentettük a cellák térfogatát, vagy adott térfogatnál az elektródok felületét növeltük. Így a kiindulási (EPTC és NaCl-t tartalmazó) oldatok EPTC és NaCl tartalmát gyorsabban tudtuk lebontani. Ez a kezelt oldatok KOI értékének csökkenésében az anolit NaCl koncentrációjának csökkenésében is megmutatkozott.

A 8. táblázat adatai szerint ez valós ipari szennyvizek esetére is igaz. Egy ilyen kialakítású készülékben egy foszgén üzemi véggáz semlegesítésénél keletkező, hígított véglúg és egy üzemi központi szennyvízkezelésen átesett elfolyó hígított szennyvíz szerves és szervesetlen szennyezéseinek lebonthatóságát vizsgáltuk.

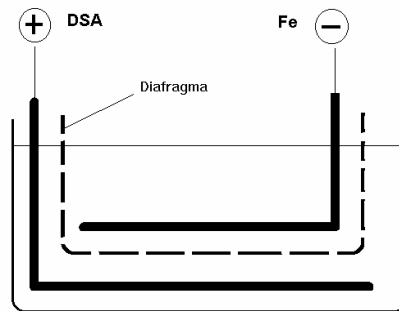
8. táblázat. Valós ipari szennyvíz elektrodialízis és elektrolízis

Szennyvíz	KOI (mg/l)				Na+ (g/l)			
	Kiindulási		Elektr. utáni		Kiindulási		Elektr. utáni	
Foszgén véglúg	Anolit	Katolit	Anolit	Katolit	Anolit		Anolit	
						5,55		2,3
Szennyv. tiszt., telepi elmenő	123	123	88	46				

A hígítatlan 8,6 % NaOH-n kívül NaCl-t és Na₂CO₃-at is tartalmazó tömény foszgén véglúg NaCl és Na₂CO₃ szennyezéseinek NaOH-dá történő alakításához más diafragmát, pontosabban membránt alkalmaztunk (NAFION 324 perfluoro-szulfonsav/karbonsav kation szelektív membrán), amely előnyösebb tulajdonságokat mutat a töményebb NaOH oldatok esetén, mint a szintén kipróbált NAFION 417 membrán, de ez is nagyon érzékeny a szennyezésekre, mint a legtöbb membrán és diafragma. [113, 114]

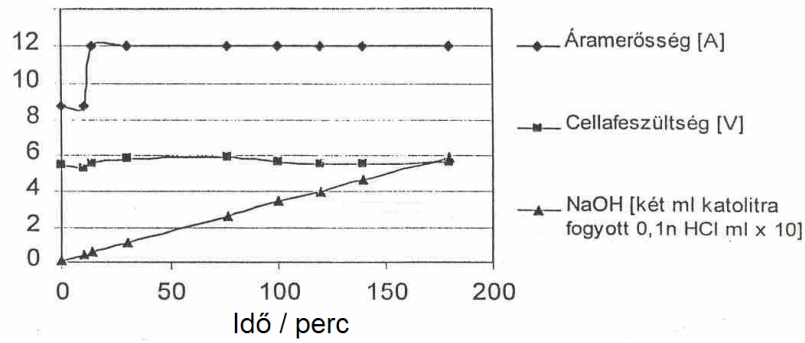
A membrános illetve diafragmás készülékeknél egy másik probléma., hogy a viszonylag nagy elektromos ellenállás miatt meg kell növelni a cellafeszültséget ahhoz, hogy elfogadható áram illetve áramsűrűség alakuljon

ki, ami mind a szerves, de különösen a szervesetlen szennyezések lebontásánál fontos. A nagyobb cellafeszültségnél viszont megnőhet az elektródokon felszabaduló gázok (a H_2 , O_2 , Cl_2) mennyisége. Ez a "karcsúsított" elektrolízis celláknál okozhat gondot, mert az erős gázáram kihordja az elektrolitot, de az illékony szennyezéseket is a cellákból. A probléma csökkentése érdekében más konstrukciójú vízszintes elrendezésű kísérleti cellát készítettünk. (50. ábra)

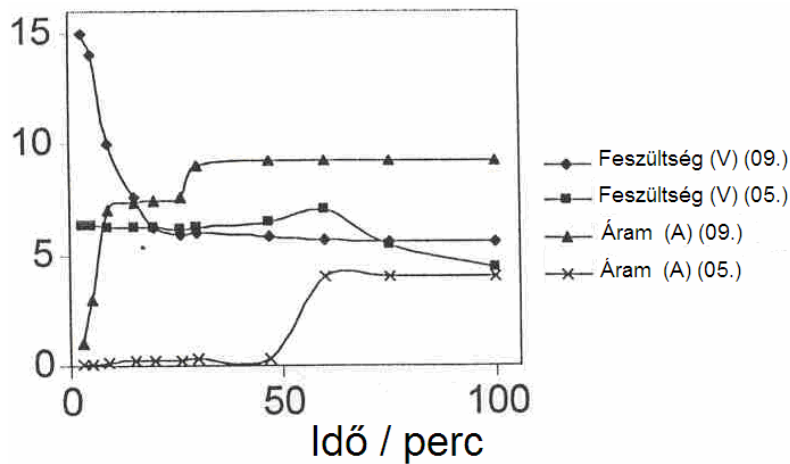


50. ábra. Vízszintes elrendezésű elektrolizáló cella. DSA-Fe elektródokkal, diaframával.

Az alkatrészek (elektródák, diafragma) ugyanazok maradtak, csak a cella geometriáját változtattuk meg úgy, hogy a felszabaduló klór és hidrogén se okozzon számottevő kihordást. Egy ilyen elrendezésű cellában a korábbiaknál magasabb cellafeszültségnél és áramerősségnél végezve az elektrolízist (51.a.b. ábra) a kihordási veszteség lényeges csökkenése mellett a szerves szennyezés (EPTC) lebontása és a szervesetlen szennyezés a NaCl átalakítása NaOH-dá is megvalósítható.

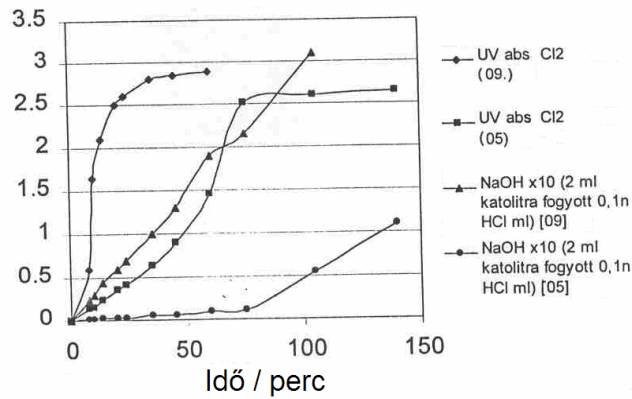


51.a. ábra A katolit NaOH koncentrációjának növekedése az idő függvényében EPTC szennyezést tartalmazó telített NaCl oldat diafragmás elektrolízisénel



51.b. ábra Diafragmás elektrolízis. 10 µl EPTC/l telített NaCl oldat elektrolízise (05.). 100 µl EPTC/l 15 %-os NaCl oldat elektrolízise (09.).

A cella elrendezésétől (pl. elektródák távolsága) illetve az áramerősségtől ebben az esetben is (52. ábra) jól láthatóan függ a keletkező Cl_2 mennyisége (az UV abszorbancia nagysága alapján) és a keletkező NaOH mennyisége (a titráláshoz szükséges 0,1 n HCl ml-ek alapján) ítélve. Az áramerősség változás tendenciája valamint a klór és az NaOH képződés tendenciája illetve az összefüggés közöttük jól felismerhető és nyomon követhető, és a gázkromatográfiai elemzések szerint az EPTC is lebomlik a kísérletek alatt.



52. ábra. Diafragmás elektrolízis. 10 µl EPTC/l telített NaCl oldat elektrolízise (05.) 100 µl EPTC/l 15 %-os NaCl oldat elektrolízise (09.).

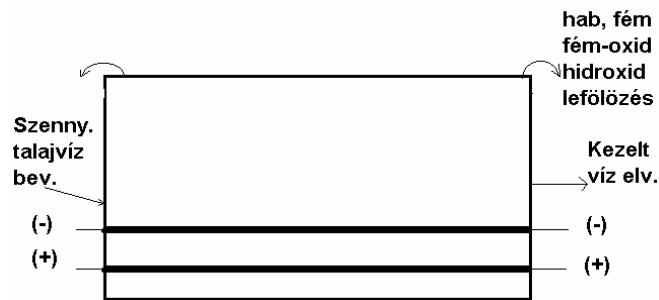
Tehát a szerves anyagokkal pl. tiolkarbamáttal (EPTC) szennyezett NaCl tartalmú vizes oldatok (technológiai szennyvizek) diafragmás elektrolízisével mind a szerves szennyezés (EPTC), mind a szervesetlen szennyezés (NaCl) lebontható, amikor is az EPTC-ből a már korábbiakban is ismertetett intermedierek és végtermékek, közöttük SO_4^{2-} és NO_3^- keletkezik, a NaCl-ből pedig az ismert módon NaOH. Az elektrodialízis cella geometriájától, az alkalmazott diafragmától ill. membrántól és a reakcióparaméterektől függően játszanak szerepet a transzportfolyamatok és befolyásolják a Cl^- , a Cl_2 és a (Na^+OH) transzportját és koncentrációját az anolitban és a katolitban.

4.5.4. Az elektroflotáció módosítása az EPTC-vel szennyezett vizes NaCl oldatok elektrolíziséhez.

4.5.4.1. Laboratóriumi „flotációs elektrolízis” eljárás és berendezés kifejlesztése.

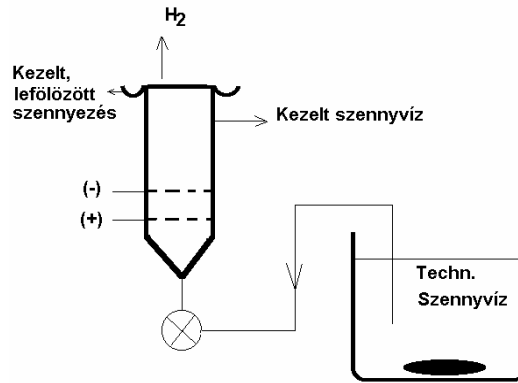
A diafragma vagy szelektív membrán alkalmazásával megakadályozhatjuk az elektródokon fejlődő H_2 és Cl_2 gázok összekeveredését, ugyanakkor a

diafragma vagy különösen a szelektív membrán igen érzékeny a szennyezésekre, az eltömődésre, különösen a töményebb üzemi, technológiai szennyvizek esetében és a nagyobb ellenállás miatt nagyobb cellafeszültségen kell dolgozni, ha megfelelő áramerősséget akarunk biztosítani. A nagyobb áram ill. áramsűrűség pedig a képződő H_2 mennyiségét is megnöveli, s ezek cellakonstrukciós kérdéseket vetnek fel. Az elektroflotációnál ismert vízszintes elrendezésű cella ilyen szempontból számos előnnyel rendelkezik az eddig vizsgáltakkal szemben (53.a. ábra)



53.a. ábra. Az irodalomból [115] ismert elektroflotációs berendezés sémája.

Már bizonyították [115], hogy ezzel a módszerrel és berendezéssel bizonyos szerves szennyezések, így pl. a Tiszában olyan nagy környezeti katasztrófát okozó cianidok és fém-ionok is jó hatásfokkal lebonthatók ill. eltávolíthatók a szennyezett talajvízből. A szerves szennyezések lebontására, szerves anyagokkal szennyezett technológiai szennyvizek kezelésére azonban - tudomásunk szerint - az elektroflotációt eddig még csak Dr. Pap Lajos és mtsai. alkalmazták. Tiolkarbamát szennyvizekre a módszer egy módosított változatát fejlesztettük ki (53.b. ábra)

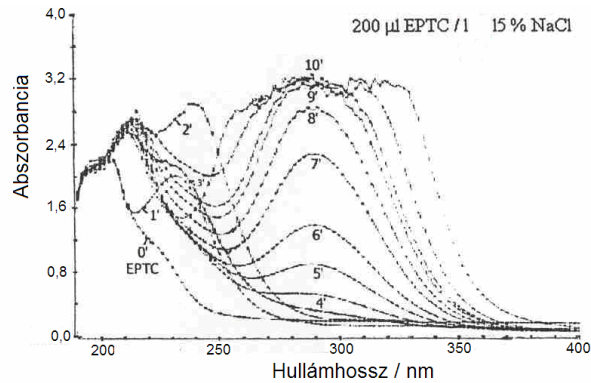


53.b. ábra. Az általunk módosított elektroflotációs berendezés vagy pontosabban "flotációs elektrolízis" berendezés sémája [112].

Az 53.a. ábrából látható, hogy az irodalomból ismert elektroflotációnál a kezelendő szennyvizet a katód fölé, a katódtérbe vezetik be. A kezelendő szennyvíz tehát az anódtérbe nem jut be, a katódon keletkező H_2 gáz párna ezt akadályozza.

Eddigi vizsgálataink szerint a katódtérben lúgos közegben lejátszódó EPTC bontási reakciók lassúak, az anódtérben, savas (vagy neutrális) közegben lejátszódó reakciók jóval gyorsabbak. A módosított változatban ezt használtuk ki.

A NaCl tartalmú szennyvizet az anódtérbe adagoltuk, ahol a szerves tiolkarbamát szennyezés a klóros oxidáló közegben igen gyorsan lebomlik, és a reakció lejátszódását a fölös klór hatására a katolítban megjelenő OCl^- jelzi. A kezelendő szennyvíz itt tehát a teljes anód és katódtéren átmegy (53.b. ábra). Az 54. ábrából az is látható, hogy az áram bekapcsolása után először HOCl keletkezik (236 nm-nél), majd a HOCl koncentráció gyorsan csökkenni kezd és megindul az OCl^- (292 nm-nél) képződés és később a Cl_2 is megjelenik (330 nm-nél), de el is reagál és oldatban marad mielőtt a készülékből a hidrogénnel együtt kijuthatna.



54. ábra. Az UV spektrumok változása folyamatos átfolyásos "flotációs elektrolízis" alkalmazásánál az EPTC-vel szennyezett NaCl oldat esetén.

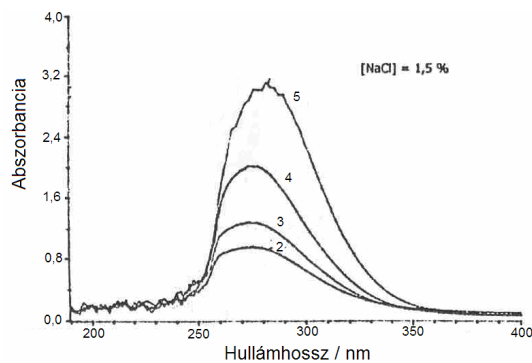
Az elektrolízisnél és elektrodialízisnél meghatározott reakciókörülmények között mind az anódtérben, mind a katódtérben olajszerű felúszásokat, a katódtérben csapadékkiválást is tapasztaltunk. Ha ez egy elektrolízis cella anódtérében játszódik le, veszélyforrást jelenthet a gáztérben lévő Cl_2 (és részben O_2) miatt. A módosított készülék az elektrolízis mellett a felúszó olajos szennyezések leförlözésére is alkalmas, így ez a veszély csökken. A tiolkarbamátok elektrolízises lebontásánál időnként S_x , elemi kén megjelenését tapasztaltuk a folyadék felszínén, ami koagulált és rátapadt a Pt elektród hálóra és a cella falára is. Ez a veszély is csökkenthető a fenti módon, mint ahogy a lúgos katolitban kiváló fém-hidroxid csapadék és az anolit felszínén jelentkező karbonátos hab zavaró hatása is.

A módosított elektroflotáció előnye az is, hogy egymás után következő savas, majd lúgos oxidációt ill. szennyvízkezelést tesz lehetővé, ami a szerves szennyezések, pl. a tiolkarbamát növényvédő szer maradékok lebontásánál nagy előny, mert a savas közegben rezisztens bomlási intermedierek a lúgos oxidációval szemben gyakran érzékenyebbek, így teljes vagy majdnem teljes lebontást érhetünk el. Pl. a 53.b. ábrán látható készülékbe literenként 50-200 µl EPTC-t tartalmazó 15 %-os NaCl oldatot folyamatosan adagoltunk be úgy,

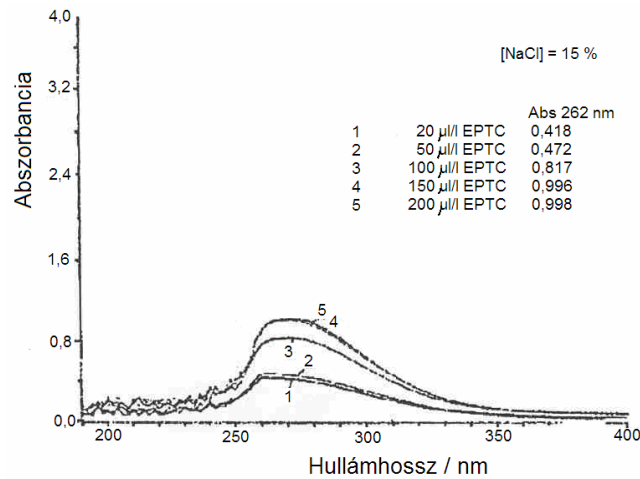
hogy az anolit pH-ja 4 - 6, a katolité 9 - 10 között legyen és a túlfolyón leszedett kezelt oldat szervesanyag tartalmát CCl_4 -os extrakció után gázkromatográffal vagy UV-spektrofotometriás módszerrel vizsgáltuk. A tartózkodási időt a betáplálási sebességgel, az áramerősséget a cellafeszültséggel ill. az elektródák távolságával változtattuk. Az utóbbi egyben az anódtéri és a katódtéri tartózkodási idő arányát is megszabta.

A kezelés eredménye így végül is - megfelelő reakcióparaméterek beállítása után - mindig a szerves szennyező anyagtartalom teljes vagy a kívánt mértékű lebomlása volt, még megnövelt szerves szennyező anyag koncentrációk esetében is. (57.a.b. ábrák)

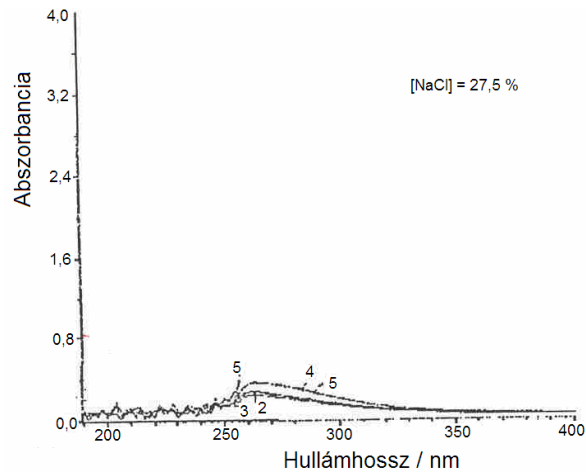
Végül megvizsgáltuk azt is, hogy az oldat (szennyvíz) kiindulási NaCl tartalma befolyásolja-e és ha igen milyen mértékben a szerves szennyezések elektroflotációs lebontásának a hatásfokát. 1,5 %-os, 15 %-os és 27,5 %-os NaCl és 50 $\mu\text{l/l}$, 100 $\mu\text{l/l}$ és 150 $\mu\text{l/l}$ koncentrációjú EPTC oldatok flotációs elektrolízises lebontását végeztük el azonos vagy közel azonos reakcióparamétereket alkalmazva (A "közel azonos" a perisztaltikus pumpa miatt). Az eredményeket az 55.a.b.c. és az 56. ábrán ill. a 9. táblázatban foglaltuk össze



55.a. ábra. A NaCl koncentráció hatása az EPTC lebontására flotációs elektrolízisnél. A CCl_4 -os extrakt UV abszorpciós spektrumai (262 nm). $[\text{EPTC}]_0 = 50\text{-}, 100\text{-}, 150\text{-}, 200 \mu\text{l EPTC / liter } 1.5 \text{ \% -os NaCl oldat. (Az üzemi átlagos konc. } 100\text{-}200 \mu\text{l/l EPTC)}$

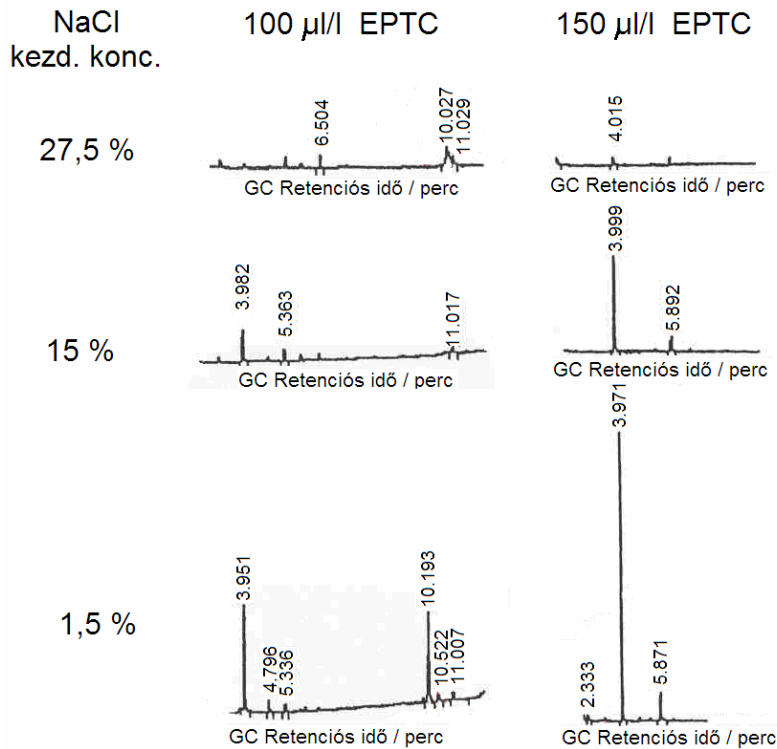


55.b. ábra. A NaCl koncentráció hatása az EPTC lebontására flotációs elektrolízisnél. A CCl_4 -os extrakt UV abszorpciós spektrumai (262 nm). $[\text{EPTC}]_0 = 20\text{-}, 50\text{-}, 100\text{-}, 150\text{-}, 200 \mu\text{l EPTC / liter } 15\text{-os NaCl oldat.}$



55.c. ábra. A NaCl koncentráció hatása az EPTC lebontására flotációs elektrolízisnél. A CCl_4 -os extrakt UV abszorpciós spektrumai (262 nm). $[\text{EPTC}]_0 = 50\text{-}, 100\text{-}, 150\text{-}, 200 \mu\text{l EPTC / liter } 27.5\text{-os NaCl oldat.}$

Ilyen NaCl konc.-nál tehát a különböző töménységű EPTC oldatok egyformán „teljesen” lebomlottak.



56. ábra. A NaCl koncentráció hatása az EPTC lebontására flotációs elektrolízisnél. A CCl_4 -os extrakt GC kromatogramok összehasonlítása alapján. $[\text{EPTC}]_0 = 100$ -, $150 \mu\text{l}$ EPTC / liter 1,5-, 15- és 27,5 %-os NaCl oldatban.

9. táblázat A NaCl koncentráció hatása az EPTC flotációs elektrolízissel történő lebontására. A flotációs elektrolízis kezelés után megmaradt szerves anyag aránya (%-ban) a CCl_4 -extraktban mért UV abszorbanciák alapján, az 1,5 % NaCl oldatban mért szerves anyag UV abszorbanciájához (100 %) viszonyítva.

$\mu\text{l/l}$ EPTC / liter NaCl oldat	Kezdeti NaCl koncentráció súly-térf. %-ban		
	1,5	15	27,5
	Megmaradt szerves anyag aránya (%)		
50	100	50,0	14,2
100	100	62,8	22,5
150	100	49,8	27,0
200	100	31,6	26,3

Az ábrákból és a táblázatokból is látható, hogy azonos tartózkodási idő esetén a GC kromatogramok és az extrakciós CCl_4 -os módszerrel mért szervesanyag tartalom esetén is, a maradék szervesanyag a kezdeti NaCl koncentráció növekedésével csökken, bár a maradék szervesanyag GC területszázaléka még az 1,5 % NaCl oldat esetén is csak 0,5 %.

Tehát a NaCl kezdeti koncentráció befolyásolja az EPTC-vel szennyezett oldatok flotációs elektrolízissel történő lebontásának a határfokát. A lebomlás mértéke a NaCl kezdeti koncentráció növekedésével nő és 27,5 % kezdeti NaCl koncentrációnál GC elemzéssel alig kimutatható szerves anyag marad vissza (GC területszázalék = 0,0 - 0,1).

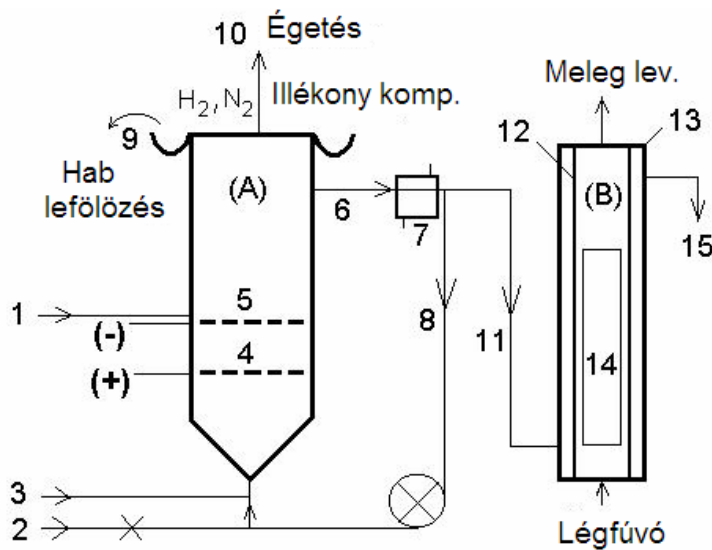
Tehát az irodalomból ismert elektroflotációs szennyvízkezelési módszer módosításával kialakított "flotációs elektrolízissel" a szervesetlen (NaCl , Na_2CO_3 , CaCO_3 , Mg^{2+} , Fe^{2+} , stb.) szennyezéseket is tartalmazó szerves anyag (pl. EPTC) tartalmú oldatok szerves anyag mentesítése megvalósítható melyet a NaCl koncentráció növelése elősegítette, és az így szerves anyag mentesített tömény NaCl oldatok már elektrolízissel NaOH oldattá regenerálhatók.

4.5.4.2. Flotációs elektrolízis és UV fotolízis összekapcsolása tiolkarbamát szennyezések lebontására [112].

Természetesen az elektrokémiai szennyvíztisztításnak is számos buktatója van. Az egyik pl. az, hogy a klóros oxidáció elektrokémiai kivitelezésénél is keletkezhetnek és keletkeznek is lassan lebomló intermedierek, amelyek túljuthatnak a tisztító reaktoron (flotációs elektrolízis) és veszélyeztethetik a NaCl elektrolízist (a NaOH előállítását).

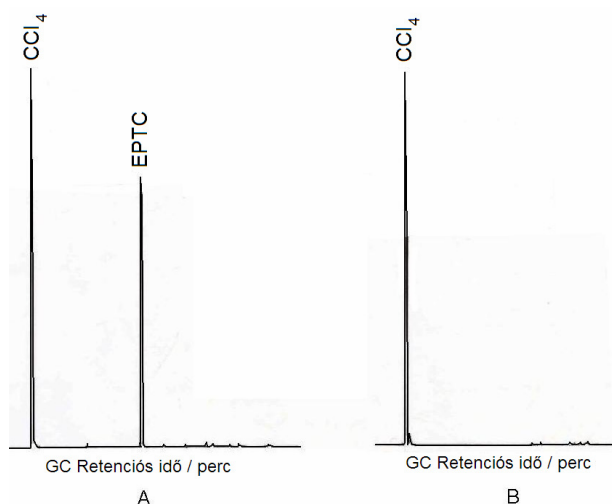
Pl. az egyik ilyen a már említett NCl_3 is, ami a N-tartalmú szerves szennyezések, pl. a tiolkarbamátok elektrolízisének a reakciókörülményektől függően keletkezik.

A NCl_3 azonban UV fényre érzékeny [116] és [107]. Vizsgálataink szerint az 57.a. ábra szerinti berendezésekkel UV fotolízissel ezeknek az anyagoknak a lebontása az általunk vizsgált reakciókörülményeknél is meggyorsítható, teljessé tehető és az UV besugárzás ráadásul a klóros oxidációt is meggyorsítja (erről a kinetikai vizsgálatoknál már szó volt).

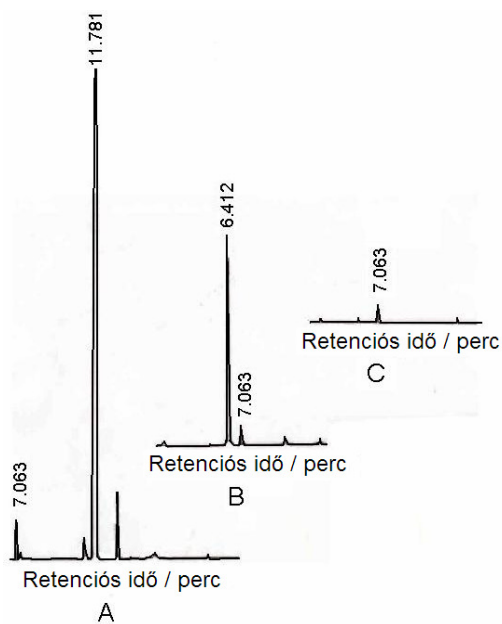


57.a. ábra. Flotációs elektrolízis (elektrolízis reaktor flotációs lehetőséggel)(A) és UV fotolízis berendezés kombinációja szerves (pl. tiolkarbamát) és szervesetlen (pl. NaCl) tartalmú üzemi technológiai szennyvizek kezelésére [112].

(1),(2) szennyvíz betáplálás; (3) véggázok és inertelek; (4) DSA[®] anód(Ti-RuO_2 , IrO_2); (5) Fe katód; (6) kivezetés; (7) vízhűtő; (8) Recirkuláció; (9) Hab leförlözés; (10) égetés; (11) foto-reaktor bevezetése; (12) kvarc cső; (13) Pyrex cső; (14) 175 W Hg-lámpa; (15) foto-reaktor kivezetése;



57.b. ábra. Az EPTC flotációs elektrolízises lebontása cc. NaCl oldatban. Elektroódok DSA-Fe. GC kromatogram (A) elektrolízis előtt, (B) elektrolízis után.



57.c. ábra. A molinát elektrokémiai és fotokémiai lebontása az 57.a. ábra szerinti berendezésben. $[Molinát]_0 = 550 \mu\text{l}/\text{cc}$. NaCl oldat. (A) A kiindulási molinát oldat GC kromatogramja. (B) GC kromatogram az elektrokémiai kezelés után. (C) A GC kromatogram elektrokémiai és UV kezelés (125 W Hg lámpa) után. DSA-Fe elektród, $pot. = 8.11\text{V}$, $I = 3.84\text{ A}$.

Az 57.a. ábra szerinti berendezésben a kiindulási molinát szennyezés (A) az elektrokémiai kezelés (flotációs elektrolízis) hatására eltűnik, és az elektrolízisnél keletkező NCl_3 -ot (B) az UV kezelés lebontja (C), a NaCl oldat tehát a GC elemzés alapján szerves szennyezés mentes, biztonságosan elektrolizálható.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

1. Kísérletekkel bizonyítottam, hogy a tiolkarbamát hatóanyagok a NaCl tartalmú vizes oldatokban elektrolízissel lebonthatók, és

- a tiolkarbamát lebomlás sebessége nagymértékben függ az elektrolízis reakcióparamétereitől (pH, hőmérséklet, kezdeti koncentrációk, elektródpotenciál, áram ill. áramsűrűség).

- a tiolkarbamát hatóanyagok elektrokémiai lebomlása igen gyors, a bomlási reakció nemcsak az elektród felületén, hanem az elektródhoz közel az oldatban is lejátszódik,

- a tiolkarbamát bomlási intermedierek sokkal lassabban reagálnak és lebomlásuk döntően az elektródtól távol a NaCl elektrolízis intermedierekkel reagálva megy végbe.

2. Kimutattam, hogy a tiolkarbamát hatóanyagok a technológiai szennyvízből mind szakaszos egycellás, mind folyamatos átfolyásos elektrolízissel megbízhatóan és jól szabályozhatóan eltávolíthatók, de ez nem jelenti ugyanakkor az összes szervesanyag eltávolítását, mivel az elektrolízisnél nehezen lebomló intermedierek is keletkeznek.

3. Bizonyítottam ilyen perzisztens, toxikus intermedierek megjelenését az elektrolitban és azt is, hogy a teljes szervesanyag mentesítésért az elektródon lejátszódó direkt elektrolízises és az elektrolit közegben lejátszódó indirekt elektrolízises folyamatok is felelősek.

4. Megállapítottam, hogy NaCl oldatban a tiolkarbamát hatóanyag elektrokémiai lebomlása és a bomlási intermedierek keletkezése és lebomlása is hasonlít az oldatfázisú hipoklóros oxidációjukhoz, és ennek az oka a klór-víz egyensúly hatása. A tiolkarbamát hatóanyag lebomlása elektrokémiai és hipoklóros kezelésnél is sokkal gyorsabb savas vagy enyhén savas (Cl_2 -os vagy HOCl -os) tartományban, mint lúgos (ClO^- -os) tartományban.

5. Kimutattam, hogy a tiolkarbamát hatóanyag elektrokémiai lebomlása mindegyik klór-víz egyensúly tartományban gyorsabb, mint a belőle keletkezett bomlási intermediereké, és a különböző klór-víz egyensúly tartományokban eltérő intermedierek keletkeznek, de vannak olyan intermedierek is, amelyek mindegyik tartományban megjelennek eltérő koncentrációban.
6. Megállapítottam, hogy a ClO^- tartományban (alkalikus közegben) főként oxidációs intermedierek, míg erősen savas vagy enyhén savas közegben (Cl_2 és HOCl tartományban) főként klórozott intermedierek keletkeznek.
7. Kísérletekkel igazoltam, hogy az oxidációs intermedierek, így pl. a Vernolát-szulfoxid elektrokémiai lebomlása gyorsabb, mint a klórozott intermediereké, és elektrokémiai kezeléssel a (TOC) Total Organic Carbon tartalom teljes lecsökkentése és a szennyvíz oldat teljes „mineralizálása“ (csak) a ClO^- tartományban érhető el.
8. Kimutattam, hogy az UV besugárzás meggyorsítja a tiolkarbamát herbicid hatóanyagok és bomlási intermediereik elektrokémiai lebontását.
9. Kimutattam, hogy NaCl oldatban Pt-Pt, Ag/AgCl elektródok és 1,1-1,7 V feszültség és osztatlan vagy flotációs elektrolízis cella (DSA-Fe, 3,2-8,1 V) alkalmas a (N atomot is tartalmazó) tiolkarbamát szennyezések lebontására, és ezt az intermedierek vizsgálatával és azonosításával is alátámasztottam. Igazoltam azt is, hogy az alkalmazott elektrolízis reakcióparamétereiktől ($[\text{NaCl}]_0=0,5-7 \text{ M l}^{-1}$, Pot.:1,1-1,7 V, pH=1-12) függően a $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ egyensúly a végtermék képződést (CO_2 , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , ...,) is befolyásolja, és az intermedierek egymással is reagálva befolyásolják a lebomlás útját és a végtermék keletkezést.
10. Az intermedierek azonosítására és időbeni koncentrációváltozására, kinetikai viselkedésére támaszkodva meghatároztam a lehetséges reakciókat,

reakcióutakat és a bomlási folyamat egyszerűsített mechanizmusát. A mechanizmus séma alapján mind az elektrolízises lebontás lejátszódását, mind az intermedier és a végtermék képződést értelmezni lehet. A séma alapján értelmezhető, hogy a szulfát képződés lúgos, a nitrát képződés savas reakcióközegben kedvezményezett és a szennyezésnek számító NO_3^- képződése visszaszorítható és a természetes anyagnak számító N_2 keletkezés elősegíthető az elektrolízis reakcióparaméterek, főként a megfelelő pH biztosításával.

11. Az elmondottak gyakorlati alkalmazására az u.n. „elektroflotációs“ eljárás módosításával újszerű technikát „flotációs elektrolízis“ módszert és berendezést alakítottunk ki, amely hatékonyabbnak bizonyult a szennyvíz két lépcsős (savas és lúgos) kezelésére, a pH szabályozására és az esetleges habzás vagy felhabzás kezelésére is.

12. Kimutattam, hogy a „flotációs elektrolízis“ UV fotolízissel kiegészítve reális és biztonságos módszer a NaCl-ot és tiolkarbamát peszticideket is tartalmazó technológiai szennyvizek kezelésére és ártalmatlanítására úgy, hogy a szerves szennyezések lebontásához szükséges oxidáló anyagokat a szerves szennyezés (NaCl) lebontásával, jól szabályozhatóan a folyamat során állítjuk elő. A módszer gyakorlati alkalmazására alkalmas eljárást és berendezést dolgoztunk ki.

6. SUMMARY

Our experiments prove that thiocarbamates can be degraded in NaCl solutions with electrolysis.

- It was found that degradation rate depends to a large degree on electrolysis conditions (pH, temperature, initial concentration, electrode potential or current (current density)),
- electrochemical degradation of thiocarbamate active ingredients is very fast,
- and this reaction occurs not so much on the electrode surface but rather in the area near the electrode.

It was found that thiocarbamate degradation intermediates react much more slowly, and they enter into reaction mainly in the solution phase far from the electrode. Thus the crucial part of the degradation process takes place in bulk solution through the reaction of intermediates formed in NaCl electrolysis. Rate determining reaction process steps are NaCl electrolysis and NaCl electrolysis intermediate formation. Then NaCl electrolysis intermediates degrade thiocarbamate active ingredients in a relatively fast reaction, (indirect electrolysis).

It was established that the abatement of thiocarbamate active ingredients can be carried out by electrochemical pre-treatment in a well-regulated and well-controlled way in both one-chamber batch and in a continuous electrolysis cell, but this abatement is insufficient to guarantee that the target of organic material abatement has been achieved. Toxic and persistent organic intermediates may be produced. Several kinds of such intermediates were detected in electrolyte solution. It was concluded that in order to achieve total organic material abatement, electrolytic and solution reactions should be investigated together.

It was established that in NaCl solutions the electrochemical destruction of the active ingredient thiocarbamate, and the production and degradation of intermediates appear to proceed much in the same fashion as their hypochlorous destruction. This is due to the effect of water-chlorine equilibrium. The destruction of the thiocarbamate “mother compound” is much faster in acidic or slightly acidic (Cl_2 or HOCl domains) medium than in alkaline (ClO^- domain) conditions.

Our experiments prove that in every domain of $\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ equilibrium, the thiocarbamate “mother compound” degrades much faster in electrolysis than the intermediates produced from it, and

in different domains different intermediates are produced but there are also intermediates present in every range in different concentrations.

It was observed that in ClO^- domain (with alkaline pH) mainly oxidation intermediates are produced, while in strongly or slightly acidic medium (in Cl_2 and HOCl domains) mainly chlorinated intermediates are produced.

It was concluded that the degradation of oxidation intermediates (e.g. VSO) produced during thiocarbamate destruction is faster than that of chlorinated intermediates, and the complete reduction of TOC content and the complete mineralisation of the contaminated wastewater solution can only be achieved in ClO^- domain.

It was demonstrated that UV irradiation accelerates the electrochemical destruction of thiocarbamate herbicides and their degradation intermediates.

Our experiments prove that in NaCl solutions electrochemical oxidation - using undivided cell (Pt-Pt, Ag/AgCl) Pot.: 1.1-1.7 V) or flotation electrolysis cell (DSA-Fe, Pot.: 3.2-8.1 V) - can be applied for the degradation of organic thiocarbamate pollutants containing N atoms. We

have confirmed this with the identification and investigation of intermediates. It has been concluded that, depending on the reaction parameters used ($[\text{NaCl}]_0 = 0.5\text{-}7 \text{ M l}^{-1}$, Pot.: 1.1-1.7 V, pH= 1-12) in electrolysis, $\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ equilibria affect not only intermediate formation and degradation but the final product formation, too. In the 1-7 pH range chlorinated intermediates are produced, while at neutral and alkaline pH-values (pH= 7-12) oxidation intermediates are formed. Intermediates may react with one another, which leads to the formation of further intermediates that, in turn, modify the degradation process.

The identification of intermediates helped us to define reactions, reaction pathways and a simplified schema of the degradation process mechanism. On the basis of this mechanism schema we can now explain both the electrolysis reaction process performed in acidic and alkaline reaction media, and intermediate and end product formation. Additionally, the schema demonstrates that sulphate formation occurs preferably in alkaline reaction medium, while nitrate formation tends to occur preferably in acidic reaction medium. The mechanism scheme and the reactions also reveal that (polluting) nitrate final product formation can be restricted and N_2 gas (a natural material) formation can be promoted through the selection and proper adjustment of reaction parameters, primarily pH. To implement this, a modified version of the electroflotation method called 'flotation electrolysis' has been found to be most effective as it facilitates a regulated pH shift, foam handling and gas bubble rising velocity. Especially when supplemented with UV photolysis, it has proved to be a reliable, safe method for the electrochemical treatment and decontamination of wastewater containing NaCl and thiocarbamate pesticides.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Tomlin, C.D.S., *The Pesticide Manual*, 13 ed., BCPC Publications (2003)
- [2] 202 489. sz. Magyar Szabadalom
- [3] Patterson, J.W., *Industrial Wastewater Treatment Technology*, 2nd Ed. (Butterworths Publishers, Boston) 1985.
- [4] Genders, J.D., Weinberg, N.L. (Eds.), *Electrochemical Technology for a Cleaner Environment, Electrosynthesis*, New York, 1992.
- [5] Weinberg, N.L., (Ed.), *Techniques of Electrosynthesis, Part 1*, Wiley, New York, 1974.
- [6] E. Plattner and Ch. Comninellis, in *Process Technologies for Water Treatment* (edited by S. Stucki), p. 205., Plenum Press, New York (1988).
- [7] S. Stucki, R. Kötz, B. Carcer and W. Suter, *J. Appl. Electrochem.* **21** (1991) 99
- [8] O. Y. Murphy, G. D. Hitchens, L. Kaba and C. E. Verostko, *Water Res.* 26 (1992) 443
- [9] K. Rajeshwar, J.G. Ibanez and G.M. Swain, *J. App. Electrochem.* **24** (1994) 1077
- [10] Ch. Comninellis and A. de Battisti, *J. Chim. Phys.*, **93** (1996) 673
- [11] F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi and A. de Battisti, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 2175
- [12] F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi and A. de Battisti, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 592
- [13] R. Beltowska-Berezinska, T. Luczak and R. Holze, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 999

- [14] M.L. Avramovic, S.D. Petrovic, F. Vonmoos, D.Z. Mijin, P.M. Zivkovic, and K.M. Drljevic, *Electrochemistry Communications* **9** (2007) 1643
- [15] Ch. Comninellis, *Electrochimica Acta* **39** (1994) 1857
- [16] M.L. Avramovic, S.D. Petrovic, D.Z. Mijin, F. Vonmoos, D.Z. Orlovic, D.Z. Marjanovic and V.V. Radovic, *Electrochimica Acta* **54** (2008) 649.
- [17] R. Parsons and T. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.* **257** (1988) 9
- [18] N. Katsuki, E. Takahashi, M. Toyoda, T. Kurosu and M. Lida, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 2358
- [19] G. Fóti, D. Gandini, Ch. Comninellis, A. Perret and W. Haenni, *Electrochem. and Solid-State Letters*, **2** (1999) 228
- [20] H. Bergmann and K. Hertwig, *Electrochemical Engineering and Energy*. Edited by F. Lapicque, A. Storck, A.A. Wragg, Plenum Press, New York (1995) 119
- [21] H. Bergmann, K. Hertwig and F. Nieber, *Chemical Engineering and Processing* **31** (1992) 195
- [22] D. M. Novak, B. V. Tilak and B. E. Conway, *Modern aspects of electrochemistry* (edited by B.E. Conway and others) Vol. 14. Plenum, New York (1980).
- [23] B. Z. Conway, G. Ping, A. de Battisti, A. Barbieri and G. Battaglin, *J. Matter. Chem.* **1** (1991) 725
- [24] L. Tomcsányi and A. De Battisti, *Electrochem. Acta* **41** (1996) 18, 2917
- [25] C. V. Evdokimov, *Elektrohimija*, **36** No. 3. (2000) 254
- [26] C. V. Evdokimov, *Elektrohimija*, **36** No. 3. (2000) 259
- [27] P. Joó, and Gy. Horányi, *Journal of Colloid and Interface Science* **223** (2000) 308

- [28] R. E. Connick and V. T. Chia, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 1280
- [29] G.H. Kelsall, ICHIME SYMPOSIUM No. 127. p. 71.
- [30] G. Zimmerman and F. C. Strong. *J. Am. Chem. Soc.* 79(9) (1957) 2063
- [31] M. Reinhard and W. Stumm, Water chlorination, *Env. Imp. and Health Effects*, **3** (1980) 209
- [32] N. Y. Bune, G. A. Shilaeva and V.V. Losev, *Soviet Electrochemistry* **13** (1977) 10, 1317
- [33] F. Hine, M. Yasuda, T. Noda, T. Yoshida and J. Okuda, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 9, 1439
- [34] K. L. Hardee and L. K. Mitchell, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 11, 3314
- [35] C. V. Evdokimov, *Elektrohimiya*, **38** (2002) 355
- [36] W. A. Roth, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **145** (1929) 289
- [37] C. G. Swain and R. C. De Lanson, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 3195
- [38] R. G. Éhrenburg, *Soviet Electrochemistry* **20** (1984) 12, 1481
- [39] R. G. Éhrenburg, L. I. Krishtalik and N. P. Rogozhina, *Soviet Electrochemistry* **21** (1984) 9, 1089
- [40] P.C. Kearny and D.D. Kauffmann, *Herbicides...*, Decker Inc. (1975)
- [41] F. Herzel and G. Schmidt, *Nachrichten bl. Dent. Pflanzenschutzd.* **39** (1987) 155
- [42] M.M. Otlath, *ACS/CSJ Chem. Congr. Honolulu* (1979)
- [43] V.M. Thomas and C.L. Holt, *J. Environ. Sci. Health B* **15** (1980) 475
- [44] R.A. Gray, *Proc. Ann. Col. Weed. Conf.*, 23 (1971) 128
- [45] J.E. Casida, Z.C. Klommel, H. Okhawa and R. Okhawa, *Pest. Biochem. and Phys.* **5** (1975) 1
- [46] Y.S. Chen and J.E. Casida, *J. Agr. Food Chem.* **26** (1978) 263
- [47] J.E. Casida, R.A. Grey and H. Tilles, *Science* **184** (1974) 574
- [48] E.C. Kwok, R. Atkinson, J. Arey, *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 1798

- [49] D.C. Johnson, J. Feng and L.L. Honk, (Electrochemical incineration (ECI)) *Electrochimica Acta* **46** (2000) 323
- [50] A. Volpe, A. Lopez, G. Mascolo and A. Detomaso, *Chemosphere* **57** (2005) 579
- [51] F. Mogyoródy, Electrochemical Degradation of Thiocarbamates.. *J. Appl. Electrochem.* **36** (2006) 773
- [52] B.V. Ljalin and V.A. Petrosjan, Elektrohímicseszkijszintézisiótiókarbamátóv. *Elektrohímija* **36** (2000) 183
- [53] M.M. Hanque and M. Muneer, *Indian Journal of Chem.Techn.* **12** (2005) 68
- [54] A. Vidal, Z. Dinya, F. Mogyoródy and F. Mogyoródi, *Appl. Cat. B: Environmental* **21** (1999) 259
- [55] M. Moser and Gy. Pálmai, A környezetvédelem alapjai: Szennyvíztisztítás, Tankönyvkiadó 1990.
- [56] J. C. Crittenden, R.P.S. Suri, D.Perram and D.Hand. "Decontamination of Water using adsorption and Photocatalysis", *Water Res.* **31** (1997) 3, 411
- [57] F. Mogyoródi, Z. Dinya, S. Malato and C. Richter, Solar Photocatalytic Degradation of Thiocarbamate Pesticide Compounds on Pre-Industrial Scale., *13th IUPAC Conf. on Chem Thermodyn.*, Clermont-Ferrand, France, July 17-22. (1994)
- [58] Ch. Comninellis, E. Plattner, C. Seignez, C. Pulgarin and P.Peringer, *Swiss. Chem.* **14** (1992) 25
- [59] J. Aldridge, Removing Pesticides the GAC way. *Water and Waste treatment*, **36** (1995) 3, 20
- [60] L. Sun, E.M. Perdue and J.F. McCarthy, *Water Res.* **29** (1995) 6, 1471

- [61] J. Sontheimer, J.C. Crittenden and R.S. Summers, Activated Carbon for Water Treatment, 2nd Ed., DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe, Germany.
- [62] R.P.S. Suri, J. C. Crittenden et al., *J. of Environ. Eng.* **125** (1999) 10, 897
- [63] F. Mogyoródi, Chemical and Biological Treatment of Water Effluents from Thiocarbamate Production Process, 5th International Symposium of CIEC Balatonfüred (1987)
- [64] F. Mogyoródi and F. Mogyoródy, mikroCAD'2000 Konferencia, 2000. február 27.
- [65] Nagy I., Kand. Értekezés, Gödöllő 1987.
- [66] Ch. Comminellis and A. Nerini, *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995) 23
- [67] 169 615. sz. Magyar Szabadalom (Stauffer Chemical Co.)
- [68] F. Mogyoródi, M. Romero and A. Vidal, "Photocatalytic Degradation of Thiocarbamate Pesticides in Water", ISES Solar World Cong. 1993 Budapest, Hungary, 23-27. Aug
- [69] A. Vidal, M. Romero, B. Sanchez and F. Mogyoródi, "Results on Photocatalytic Degradation of Thiocarbamate-type Herbicides Wastewater Contaminants", ASME Int. Solar Energy Conf., San Francisco, Cal., March 27-30 (1994)
- [70] F. Mogyoródi and F. Mogyoródy, "Photocat. Degr. of Thiocarb. Herb. Combined by Chlorination", 10th Int. Conf. on Photochem. Conversion and Stor. of Solar Energy (IPS-10), July 24-29, 1994, Interlaken, Swiss
- [71] D.F. Ollis, *Environ. Sci. Technol.* **19** (1985) 480
- [72] C.S. Turchi and D.F. Ollis, *J. Catal.* **122** (1990) 178
- [73] R.W. Matthews, *J. Catal.* **111** (1988) 264

- [74] D.M.Blake, Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. May 1994, NREL, Golden, Colorado, US
- [75] F. Mogyoródy, Bomlási intermedierek az EPTC elektrolízises bontásánál microCAD'99
- [76] F. Herzel and G. Schmidt, *Nachrichten bl. Deut. Pflanzenschutz* **39** (1987) 10, 155
- [77] Th. Zincke and W. Frohneberg, *Liebigs Ann.* **381** (1911) 337
- [78] A.H. Schlesinger and D.T. Mawry, *J.Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 2614
- [79] H. Kwart and R.K. Miller, *J.Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5008
- [80] G. Tauchhashi and S. Isinchijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43** (1970) 2271
- [81] M. Cinquini, S. Colonna and D. Landini, *J. C. S. Perkin II.* (1972) 296
- [82] M. Dore et al., *Progr. Wat. Techn.* **25** (1991) 468
- [83] J. S. Do and W. C. Yeh, *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998) 703
- [84] R.A. Larson and A.L. Rockwell, *Naturwissenschaften* **65** (1978) 490
- [85] D.S. Tarbell, The mechanism of oxidation of thiols to disulfides in Organic Sulfur Compounds, Kharasch, N., Ed. Pergamon Press, Elmsford, NY, 1961, 97.
- [86] G. Capozzi and G. Modena, Oxidation of Thiols in the Chemistry of Thiol Group, Part II. Patai, S., Ed. John Wiley and Sons., New York, 1974, 785.
- [87] J. Hill and A. McAnley, *J. A. Chem. Soc.* (1968) 2495
- [88] W. Walf, J.C. Kertész and W.C. Landgraf, *J. Magn. Reson.* **1** (1969) 618
- [89] C. K. Mann and K.K. Barnes, Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems, Marcel Dekker: New York, 1970. Chapter 9.
- [90] C. K. Mann and K.K. Barnes, *J. Electroanal. Chem.* **13** (1967) 157

- [91] C. K. Mann and K.K. Barnes, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 1474
- [92] M.M. Wei and R. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 1974
- [93] N. Yoshimura, I. Moritani et al., *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 9
- [94] M.A. Fox and M.J. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4497
- [95] OMFB-PHARE ACCORD Program Kísérleti jelentés 1994.
- [96] D.R.H. Barton, D.P. Manly and D.A. Windowson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* (1975) 1568
- [97] Bedő Éva, Diplomamunka KLTE 1996.
Susán Judit, Diplomamunka, KLTE, 1996.
- [98] Z. Dinya, et al., Sixth Hung.-Italian Symp. on Spectroch. Adv. in Environ. Sci., August 23-27 (1993), Lillafüred, Hungary
- [99] Z. Dinya, F. Mogyoródi, M. Oláh and M. Romero, 13th Int. Mass Spectr. Conf., 29. August-2 September, 1994, Budapest, Hungary
- [100] F. Raschig, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40** (1907) 4580
- [101] F.N. Collier, H.H. Sisler, J.G. Calvert and F.R. Hurley, *J. Am. Chem. Soc.* **81**(1959)6177
- [102] G. Yagil and M. Anbar, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1797
- [103] K. C. Low, S.R. McEvoy and R.W. Matthews, *Environ. Sci. Techn.* **25** (1991) 460
- [104] V.C. Hand and D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1449
- [105] K. Kumar, R.W. Shinness and D.W. Margerum, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 3430
- [106] C.T. Dowell and W.C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.* **39** (1917) 896
- [107] S. Plaschek, Diplomarbeit, KLTE, Fiz. Kém. Tsz. 1988.
Dózsa L., Beck M., A nitrogén-triklorid vizsgálata. Kutatási jelentés. (1988)
- [108] F.E. Scully and T. Ortega, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 2978
- [109] US. Pat. 2246 734; Us Pat. 2 692 818

- [110] R.J. Candal, W.A. Zeltner and M.A. Anderson, *J. Environ. Eng.*, 906. oct. (1999)
- [111] F. Mogyoródy, *J.Appl. Electrochem.* **36** (2006) 765
- [112] F. Mogyoródy, *J.Appl. Electrochem.* **36** (2006) 635
- [113] Oláh, R., "Környezetkímélő hidrometallurgiai módszerek..." Ph.D. disszertáció, ME 1997.
- [114] K.N. Patrick, Recovery of chemicals by membrane processes, Tut. Lect. in Electrochem. Eng. and Techn. II. AIChE Symp. Ser. No. 229. **79** 187
- [115] C. Poon, "Electroflotation for groundwater decontamination", *J. Haz. Mat.*, 55.k.1/3, (1997) 159
- [116] US Pat. No. 2 705 219.
- [117] Mogyoródy F., Raisz I., Emmer J., Bader I., Lengyel A-né, Lubinszky I-né, Mogyoródi F., 214 370. sz. Magyar Szabadalom
- [118] Mogyoródi F., Mogyoródy F., Lubinszki I-né, Dinya Z., Papp L., H. Bergmann, T. Jurchuk Bergmann, "Eljárás kémiai szintézisek környezetterhelésének csökkentésére és technológiai szennyvizek kezelésére" (P 0000 712. sz. Magyar Szab. Bej.)

8. TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK ÉS KONFERENCIA RÉSZVÉTELEK

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

1. Mogyoródy, F. „, Electrochemical degradation of thiocarbamates in NaCl solutions.” **Journal of Applied Electrochemistry** **36(2006) 773** (*Impact Factor: 1,409*)
2. Mogyoródy, F. „, The Influence of Chlorine-Water Equilibria on the Electrochemical Destruction of Thiocarbamate Herbicides in NaCl Solutions”
Journal of Applied Electrochemistry **36 (2006) 765** (*Impact Factor: 1,409*)
3. Mogyoródy, F. „,Reaction Pathways in the Electrochemical Degradation of Thiocarbamate Herbicides in NaCl Solution”
Journal of Applied Electrochemistry **36 (2006) 635** (*Impact Factor: 1,409*)
4. A. Vidal, Z. Dinya, F. Mogyoródy, F. Mogyoródi, „,Photocatalytic Degradation of Thiocarbamate Herbicide Active Ingredients in Water”
Applied Catalysis B: Environmental **21 (1999) 259** (*Impact Factor: 3,133*)
5. Mogyoródy F.; „,Tiolkarbamát szennyvizek ártalmatlanítási lehetőségei”. *Publ. Univ. Miskolc, Series B. Metallurgy.* **39 (1995) 339**

Az értekezés témájához kapcsolódó konferencia részvételek

1. F. Mogyoródi, F. Mogyoródy; „,Photocatalytic degradation of thiocarbamate Herbicide combined by chlorination”; International Meeting on Photochemistry, Interlaken, Svájc, 1994. július 24-27.

2. Mogoródy F.; „Tiolkarbamát alapú herbicidek lebontása elektrokémiai oxidációval” MAB előadói ülése; 1994. december 21.
3. Mogoródy F.; „Növényvédőszer szennyeződések lebontása NaCl-tartalmú vizes oldatokban elektrokémiai módszerrel”; microCAD' 95 Nemzetközi Számítástechnikai Tudományos Konferencia Miskolc, Section A: Bányászat, Geotechnika, Környezet-védelem, 1995. febr. 23.
4. Mogoródy F.; „Tiolkarbamát szennyeződések lebontása NaCl-tartalmú vizes oldatokban anódos oxidációval”; 2. Veszprémi Környezetvédelmi Konferencia, 1995. május 31-június 1.
5. Mogoródy F.; „Tiolkarbamát szennyvizek ártalmatlanítási lehetőségei”. Miskolci Egyetem 260. éves Jubileumi Nemzetközi Tudományos Konferencia, Környezetkímélő energiafelhasználási Szekció, 1995. szept. 7-8.
6. Mogoródy F.; „Tiolkarbamát alapú herbicidek lebontása elektrokémiai oxidációval II.” MAB előadói ülése; 1995. december 15.
7. Mogoródy F.; „Tiolkarbamát szennyvizek elektrokémiai oxidációval történő lebontása bázikus közegben”; microCAD' 96 Nemzetközi Számítástechnikai Tudományos Konferencia Miskolc, Section A: Bányászat, Geotechnika, Környezet-védelem, 1996. febr. 29.
8. F. Mogoródy ; „Study of the Degradation of Thiocarbamate Herbicides by Electro-oxidation for Wastewater in Presence of NaCl” , 47th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Veszprém-Balatonfüred, Hungary, September 1-6, 1996.
9. F. Mogoródy; „A New Method for Degradation of Thiocarbamate Wastewater by Electrooxidation in Presence of NaCl” CERECO'97 The 2nd International Conference on Carpathian Euroregion, Miskolc-Lillafüred, June 1-4., 1997.
10. Mogoródy F., „Bomlási intermedierek az EPTC elektrolízises bontásánál” microCAD' 99 Nemzetközi Számítástechnikai

- Tudományos Konferencia Miskolc, Section A: Bányászat, Geotechnika, Környezetvédelem, 1999. febr. 24-25.
11. F. Mogyoródy, „Investigation of Electrodialytic Mass Transport at Electrolysis of Aqueous Sodium Chloride Solutions Contaminated by EPTC” microCAD’2000 International Computer Science Conference Miskolc, Section D: Applied Chemistry, 2000. febr. 23-24.
 12. F. Mogyoródy, „Electroflotation at Electrolysis of Aqueous Sodium Chloride Solutions Contaminated by EPTC” microCAD’2000 International Computer Science Conference Miskolc, Section D: Applied Chemistry, 2000. febr. 23-24.
 13. F. Mogyoródi, F. Mogyoródy, „Application of Electrochemical Process and Equipment for Decrease of Environment Contamination at Industrial Organic Synthesis” microCAD’2000 International Computer Science Conference Miskolc, Section D: Applied Chemistry, 2000. febr. 23-24.
 14. F. Mogyoródy; „Electrochemical decontamination of Waste-Waters” CERECO’2000 The 3rd International Conference on Carpathian Euroregion, Miskolc-Lillafüred, May 11-14., 2000.
 15. F. Mogyoródy, F. Mogyoródi „Electrochemical Oxidation of Thiocarbamates on Electrode, in Electrolyte Solution Close to the Electrode and in Bulk Solution” MicroCAD 2001 International Scientific Conference Miskolc, Section E: Chemistry, 2001. márc. 1-2.
 16. F. Mogyoródy, „Application of Electrochemical Method for Thiocarbamate Herbicide Wastewater Treatment” MicroCAD 2001 International Scientific Conference Miskolc, Section E: Chemistry, 2001. márc. 1-2.
 17. F. Mogyoródy, „Szerves szennyezések lebontása flotációs elektrolizissal vizes NaCl oldatokban” MicroCAD 2002 International Scientific Conference Miskolc, Section E: Chemistry, 2002.
 18. F. Mogyoródy, „Development of equipment for technological wastewater treatment” MicroCAD 2004 International Scientific Conference Miskolc, Section E: Chemistry, 2004.

19. Mogyoródy F., „Klór-víz egyensúly hatása a tiolkarbamátos szennyvizek elektrokémiai ártalmatlanítására NaCl oldatban” MAB 2005.
20. F. Mogyoródy, I. Lázár, Z. Dinya; „Electrolytic Decontamination of a Mustard-Gas (HD) Derivative in Saline Solution” DEMECO'97 The 1st International Conference on Demilitarization Ecology in Central & Eastern Europe & the Former Soviet Union, Miskolc-Lillafüred, June 4-7., 1997.
21. Mogyoródy F., Lázár I., Dinya Z., „Mustárgáz (HD) származékok elektrokémiai ártalmatlanítása NaCl-oldatban” microCAD' 98 Nemzetközi Számítástechnikai Tudományos Konferencia Miskolc, Section A: Bányászat, Geotechnika, Környezet-védelem, 1998. febr. 25-26.

Szabadalom

1. Mogyoródy F., Raisz I., Emmer J., Bader I., Lengyel A-né, Lubinszky I-né, Mogyoródi F., 214 370. sz. Magyar Szabadalom
2. Mogyoródi F., Mogyoródy F., Lubinszki I-né, Dinya Z., Papp L., H. Bergmann, T. Jurchuk Bergmann, "Eljárás kémiai szintézisek környezetterhelésének csökkentésére és technológiai szennyvizek kezelésére" (P 0000 712. sz. Magyar Szab. Bej.)