



Tiolkarbamát szennyvizek tisztítása elektrokémiai módszerrel

Decontamination of thiocarbamate waste water by electrochemical method

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Mogyoródy Ferenc

Témavezető:
Dr. Pap Lajos

Debreceni Egyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Debrecen, 2008.

I. 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, és a tiolkarbamát herbicidek hazai gyártása a 80-as évek végén és a 90-es évek kezdetén már meghaladta az évi 20 ezer tonnát, amit a legfontosabb növényi kultúrák termelésénél a kukorica, cukorrépa, rizs, szója, stb. alkalmaztak. A tiolkarbamát gyártás legproblematisabb része a termelő üzemek és környezetük megóvása a levegő-, víz- és talajszennyezéstől. A gyártáshoz felhasznált anyagok, a (keletkező) intermedierek és a termékek szinte mindegyike toxikus, az élő környezetre potenciálisan veszélyes anyag.

A Miskolci Egyetem Kémiai Intézete és ezen belül a Fizikai Kémiai Tanszék – gyári felkérésre – a szennyvíztisztítás kutatás-fejlesztésébe kapcsolódott be. Tanszékünkön az elektrokémia kutatásának és oktatásának hagyományai és hozzá bizonyos technikai alap készülékei is voltak, ezért a tiolkarbamát technológiai szennyvíz elektrokémiai tisztítás kutatására vállalkoztunk, amelyen belül az én témám a NaCl tartalmú tiolkarbamát technológiai szennyvizek tisztítása lett, amely később kiegészült az UV fotokatalízis egy részével, amelyet a CIEMAT, Madrid, Almeria spanyol állami kutatóintézettel együttműködve tanulmányoztunk.

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. Hozzá tartozott
- a bomlási intermedierek azonosítása és a lebontásukhoz, a technológiai szennyvíz teljes mineralizálásához szükséges optimális elektrokémiai reakcióparaméterek kutatása,
- a tiolkarbamát molekulán belüli funkció csoportok lebomlásához vezető jellemző reakcióutak (formális mechanizmus sémák) megismerése és
- a szerves szennyezés, elsősorban NaCl tartalmú tiolkarbamát technológiai szennyvíz-tisztítási megoldás kidolgozása NaCl tartalmának csökkentésére vagy felhasználására.

II. Irodalmi áttekintés

Az utóbbi időben a hulladékmentes technológiák kifejlesztése a vegyiparban is szinte 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 szennyvízkezelési módszerek^{4,5}, 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 és a szinte mindenütt alkalmazott derítés és eleveniszapos biológiai tisztítás.

A megfelelő hatékonyság érdekében a fenti rész megoldásokat általában kombinálják.

Elektrokémiai szennyvíztisztítás³ kutatásával általában olyan területeken foglalkoznak, ahol a fentiek kombinációja sem ígér elfogadható eredményt, vagy az elektrokémiai megoldásnak valamilyen prioritása van, vagy lehet.

A tiolkarbamátok^{1,2} gyártásánál ilyen egyedi előny lehet az, hogy a tiolkarbamát hatóanyag szintézisének savakceptorként NaOH-ot alkalmaznak, amelyből a szintézis során NaCl keletkezik. A baj csak az, hogy általában nem megfelelő koncentrációban és rendkívül szennyezett állapotban, 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 egyedüli perspektivikus lehetőség az elektrokémiai módszer.

Ennél a módszernél a szerves szennyezések lebontását a szennyvízben lévő szerves szennyezés, a NaCl felhasználásával, hasznosításával lehet megvalósítani. Nem igényli idegen anyag (H_2O_2 , perszulfát, Fe^{2+} , stb.) hozzáadását, a kezelésnél keletkező anyagok (NaOCl, Cl_2 , H_2 , NaOH) hasznosíthatók, így a szennyvízkezelés növeli a gazdaságosságot és csökkenti a környezetterhelést.

A tiolkarbamátok elektrokémiai lebontására, NaCl-ot is tartalmazó tiolkarbamát szennyvizek elektrokémiai tisztítására vonatkozó irodalmi utalást nem találtunk.

A sikeres elektrokémiai szennyvíztisztításhoz számos problémát kell megoldani.

A tapasztalatok szerint az áramhatásfok, a szelektivitás és a lebomlás intermedier és termékösszetétele nagymértékben függ pl. az elektródok anyagától, minőségétől. Általában a

nemesfémeket, különösen a Pt-t tartják a legaktívabbnak, vagy a polikristályos aranyat. Ugyanakkor a bomlási intermedierek, lerakódva az ilyen elektródokra, blokkoló hatást fejtenek ki. Ennek és a korrózióknak a csökkentése érdekében újabban terjed a bóraddícióval kezelt gyémánt felületi réteget tartalmazó elektródok vizsgálata⁶.

A cella konstrukciókat mind elméleti, mind gyakorlati szempontból sokan tanulmányozták, hogy a korábbiakat előnyösebb újakkal lehessen felváltani. 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 megvalósítani⁷.

A tiolkarbamát szennyvizek kezelésére adaptálható, ill. alkalmazható cella konstrukciót nem találtunk az irodalomban.

III. Kísérleti rész: módszerek és eszközök

III.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.

III.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 elektrolizáló 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. A referencia elektród Ag/AgCl elektród volt.

III.3. Analitikai módszerek

A szerves szennyező anyagok koncentrációjának mérésére részben UV spektrofotometriás, GC és HPLC mérési módszert alkalmaztam.

Az UV spektrofotometriás méréseket diódasoros spektrofotométerrel (HP 8452A Diode Array Spectrophotometer) végeztem. A diódasoros spektrofotométer lehetővé tette szakaszos, cirkulációs (batch), folyamatos átfolyásos (CSTR) rendszerű elektrolíziseknél az elektrokémiai reakció követését. A szakaszos mérések egy részét a diódasoros spektrofotométer (temperált) mérőhelyébe helyezett kvarc küvettában hajtottuk végre, megfelelően kialakított Pt-Pt huzalelektrodok behelyezésével és a reakcióelegy 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 átfolyásos kvarc küvettán vezettük keresztül és periodikusan mértük meghatározott hullámhosszaknál hullámhosszaknál, legtöbbször 214, 236, 292 és 330 nm-nél az UV abszorbanciát és így követtük az elektrolízis időbeli lefolyását.

Az UV spektrofotometriás mérésekkel párhuzamosan rendszerint megfelelő időpontokban vett mintákból HPLC méréseket, ill. 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, pH beállítás és elválasztás után az extraktot elemeztük GC módszerrel. A HPLC mérésekhez HP és Shimadzu készülékeket 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 mérési körülményeket, 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

III. 4. Külső közreműködések az analízis területén

A tiolkarbamátok elektrokémiai degradációjával előállított mintákban a szerves szennyezések azonosítását a Sajóbáonyban 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. 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 Sajóbáonyban, részben az OMFB PHARE ACCORD Program keretében a KLTE Szerves Kémiai Intézetében Dr. Patonay Tamás és mtsai. valamint Dr. Lévai Albert és mtsai. segítségével szintetizáltunk.

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

A Cl^- koncentrációt HgNO_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_3^{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.

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. HgSO₄ adagolásával, ill. csak hígítással sikerült mérsékelni.

IV. Új tudományos eredmények

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, mert 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 (Cl₂-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 intermedierek 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 reakcióparaméterektől ($[\text{NaCl}]_0=0,5-7 \text{ M l}^{-1}$, Pot.:1,1-1,7 V, $\text{pH}=1-12$) 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.

I. Introduction

Thiocarbamate herbicides and insecticides^{1,2} are used worldwide in agriculture because they can be used selectively in pest control and degrade in soil relatively easily.

Due to partial water solubility, thiocarbamate herbicides and insecticides may appear as pollutants in groundwater, surface water and in drinking water alike. Owing to their volatility they may even get into the upper atmosphere.

In industry, thiocarbamate herbicides (EPTC, Vernolate, Molinate, Cycloate, Butylate) are commonly produced through a N-acylising reaction, where amine surplus and NaOH acid acceptors are applied in stoichiometric amount to bring the reaction to completion. As a result, the wastewater contains both organic and inorganic (8-22 w/w% NaCl) pollutants. Every year several thousand m³ of such wastewater can be produced.

It is well known that the NaCl content of aqueous solutions can be reduced through electrolysis. This happens in the industrial production of Cl₂ and NaOH. However, aqueous NaCl solutions contaminated with organic materials, e.g. with thiocarbamates, cannot undergo NaCl electrolysis without treatment. From the organic pollutants containing N atoms, e.g. from amines, chloramines may be produced, causing operational breakdown or even an explosion. Therefore, thiocarbamate pollutants should be degraded in such a way that no dangerous substances, intermediates are formed or are retained in treated wastewater.

The mechanism of the electrochemical degradation of thiocarbamates in NaCl solution is unknown. My experiments were performed at the Dept. of Chemistry of the Univ. of Miskolc. The objective of my research was the electrochemical degradation of thiocarbamate active ingredients in aqueous NaCl solutions, the identification of intermediates and end products, the reactions and reactions and reaction pathways leading to intermediate and final product formation and the methods and reaction parameters affecting this process.

II. Literature review

The application of electrochemical oxidation processes^{3,4,5} in environmental protection may open up new perspectives in the handling of environmental problems which have so far been impossible to solve satisfactorily with other physical, chemical and photochemical methods. The application of electrochemical methods in pollutant degradation involves a number of difficulties, but these can be overcome.

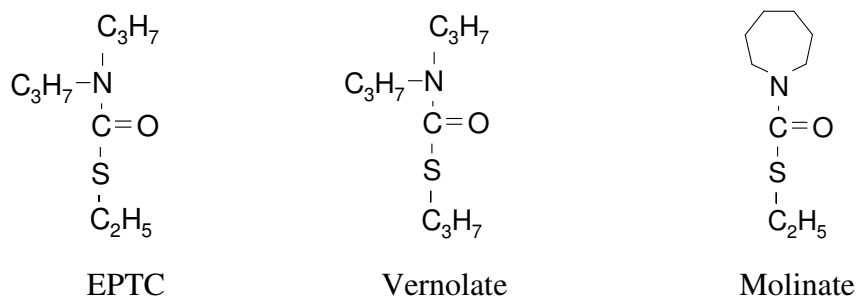
One of the difficulties lies in the fact that current efficiency, selectivity and product composition greatly depend on electrode material. Noble metals, especially platinum, are considered to be the most active. At the same time, degradation intermediates with a blocking effect are adsorbed very easily on a platinum electrode surface. Recently, successful experiments have been carried out using anodes with boron-doped diamond surfaces⁶.

Cell construction was also subject to experimental and theoretical investigations⁷. New types of electrochemical reactors for wastewater treatment were studied in order to develop alternatives to conventional electrochemical reactors, but all these cell constructions seemed to be unapplicable for thiocarbamate wastewater treatment.

III. Experimental details

III.1. Materials

All reagents used were of analytical grade. The purity of thiocarbamate active ingredients EPTC $\{(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCOSCH}_2\text{CH}_3\}$, Vernolate $\{(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCOSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}$, Molinate



was 99.9 % (w/w), each produced by North-Hungarian Chemical Works. Pro-analysis grade NaCl (Reanal) and double-distilled water were used. Solution pH was adjusted by NaOH, 37.5 % (w/w) HCl and perchloric acid. All of them were pro-analysis grade (Reanal).

III.2. Electrochemical conditions

Electrochemical experiments were made in three electrode cells, each of different construction and size, and operated in batch or continuous regimes. In general, platinum mesh working and counter electrodes were used. DSA[®] (RuO₂-Ti) was used as anode; stainless steel mesh and disc were applied as cathode; and an Ag/AgCl reference electrode was used. DC power was supplied, and cyclic voltammetry was conducted with scanning potentiostat by

using EF 427 Potentiostat Electroflex (Szeged) and DC power supply TL 9158 and TR-9252/A (FOKGYEM). Cyclic voltammograms were measured at scan rates of 10, 20 and 100 mV s⁻¹ in potential range of -1000 - + 1300 mV at the Pt anode and in potential range of -1500 - + 1500 mV vs. SCE at the Ti-RuO₂ Dimensional Stable Anode (DSA[®]).

III.3. Analysis

In several experiments, a quartz cuvette was used as the electrolysis cell with platinum wire electrodes attached to it. This way, we could directly combine electrolysis with UV spectroscopic analysis. UV spectrophotometric measurements were made with diode array spectrophotometer (HP 8452A Diode Array Spectrophotometer). The spectrophotometer can be used with 2 mm resolution in the 190-820 nm interval or with 1 mm resolution between 190-400 nm, and is also equipped with a thermostatable cell holder.

A diode array spectrophotometer was used to follow the electrochemical reaction either in batch or in continuous regime. Part of the measurement was performed in a cuvette placed in the thermostated cell holder of the diode array spectrophotometer. Pt-Pt wire electrodes were used. The reaction mixture was stirred with a cell-stirring module (on several occasions by bubbling N₂ gas through it). Using this arrangement, continuous flow experiments were also performed, where the continuous feed and withdrawal of the reaction mixture were done with peristaltic pump. However, for most measurements, the reaction mixture of the electrolysis cell was circulated through the quartz cuvette placed in the diode array spectrophotometer, and UV absorbances were periodically measured at defined wavelengths, mostly at 214, 236, 292 and 330 nm. Electrolysis progress was measured in this way.

Parallel with the UV spectrophotometric measurements, HPLC (High Performance Liquid Chromatograph) measurements and GC (Gas Chromatograph) analyses were also performed on samples taken at appropriate intervals. For the HPLC measurements, HP 1084B and Shimadzu LC 9A chromatographs of the following parameters were used:

Column: 250x4, 6 mm CHROMSIL₁₈, 5 n; Detector: UV, 230 nm; Injection block: 7125 Rheodyne with 20 nl loop, Temperature: 45 °C. In the GC analyses, a Chrompack gas chromatograph was used under the following measurement conditions: 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, Temperature: oven 200 °C, detector 270 °C, injection block 260 °C; Sample: 0,5 nl; Attens: 7; Cht.sp.: 0,5 cm/p; Ar.rej.: 100; Pk WD: 0,04; Zero: 0,6; THRS:5

TOC (Total Organic Carbon) content of initial and electrolysed solutions was specified with a Heraeus Liqui TOC 2001 analyser using low temperature UV-peroxodisulphate

oxidation and with an Analysesystem GmbH Elementar High TOC analyser using catalytic high temperature furnace oxidation.

Chemical oxygen demand (COD) was determined using standard potassium-dichromate with HgSO₄ additive.

UV photolysis treatment was made in quartz tube cell. UV light was produced with commercial medium pressure mercury lamps (125 W - 350 W).

The biodegradability of thiocarbamate active ingredients and their destruction intermediates was studied with biological oxidation method using active sludge with living bacterial strains. This method is called RBOD (Rapid Biological Oxygen Demand). It is based on measurement of oxygen concentration in the active sludge suspension mixed continuously by bubbling oxygen. When the sample containing organic waste is injected into the sludge, biodegradable organic material consumes the oxygen. The variation in oxygen concentration is proportionate to the degraded organic compound concentration. Na-acetate was used as a standard. Biodegradability was calculated as RBOD/COD in %.

IV. New scientific results

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 ($[\text{NaCl}]_0 = 0.5-7 \text{ M l}^{-1}$, 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 N₂ 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.

V. Tudományos közlemények / Scientific publications and lectures

V.1. Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények / Publications in the field of the dissertation

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

V.2. Az értekezés témájához kapcsolódó konferencia részvételek / Lectures in the field of the dissertation

1. F. Mogyoródi, F. Mogyoródy; „,Photocatalytic degradation of thiocarbamate Herbicide combined by chlorination”; International Meeting on Photochemistry, Interlaken, Svájc, 1994. július 24-27.
2. Mogyoródy F.; „,Tiolkarbamát alapú herbicidek lebontása elektrokémiai oxidációval” MAB előadói ülése; 1994. december 21.
3. Mogyoródy 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. Mogyoródy F.; „,Tiolkarbamát szennyeződések lebontása NaCl-tartalmú vizes oldatokban anódos oxidációval”; 2. Veszprémi Környezetvédelmi Konferencia, 1995. május 31-június 1.
5. Mogyoródy F.; „,Tiolkarbamát szennyvizek ártalmatlanítási lehetőségei”. Miskolci Egyetem 260. éves Jubileumi Nemzetközi Tudományos Konferencia, Környezetkímélő energiafelhasználási Szekció, 1995. szept. 7-8.
6. Mogyoródy F.; „,Tiolkarbamát alapú herbicidek lebontása elektrokémiai oxidációval

II.” MAB előadói ülése; 1995. december 15.

7. Mogyoródy F.; „Tiolkarbamát szennyvizek elektrokémiai oxidációval történő lebontása bázikus közegben”; microCAD’ 96 Nemzetközi Számítástechnikai Tudományos Konferencia Miskolc, Section A: Bányászat, Geotechnika, Környezetvédelem, 1996. febr. 29.
8. F. Mogyoródy ; „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. Mogyoródy; „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. Mogyoródy 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 elektrolízissel 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, Környezetvédelem, 1998. febr. 25-26.

V.3. Szabadalom / Patent

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.)

Irodalomjegyzék / References

1. Tomlin, C.D.S., The Pesticide Manual, 13 ed., BCPC Publications (2003)
2. P.C. Kearny and D.D. Kauffmann, Herbicides..., Decker Inc. (1975)
3. Genders, J.D., Weinberg, N.L. (Eds.), Electrochemical Technology for a Cleaner Environment, Electrosynthesis, New York, 1992.
4. Patterson, J.W., Industrial Wastewater Treatment Technology, 2nd Ed. (Butterworths Publishers, Boston) 1985.
5. S. Stucki, Process Technologies for Water Treatment, Plenum Press, New York (1988).
6. N. Katsuki, E. Takahashi, M. Toyoda, T. Kurosu and M. Lida, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 2358
7. H. Bergmann and K. Hertwig, Electrochemical Engineering and Energy. Edited by F. Lapicque, A. Storck, A.A. Wragg, Plenum Press, New York (1995)