7.1 Remediálásra használt felületaktív anyag újrahasznosítása

Tárgyszavak: remediálás; felületaktív anyag; modelloldatok; eredmények.

Sok ipari és más hulladéklerakó talaja és talajvize szerves anyagokkal, főként hidrófób vegyületekkel szennyezett. A probléma fő okai: a vegyszerek elcsorgása, a föld alatti vegyszertárolók kilyukadása és magának a vegyi hulladéknak a lerakása. Ezeken a helyeken ritkán érhető el elfogadható hosszú távú állapot-helyreállítás, mivel ez általában lassú és drága művelet, gyakran csak időleges megoldást jelent, és általában negatív hatást gyakorol a környezetre.

A tradicionális helyreállítási módszerek a terület felásását, majd a szennyezett anyagok eltávolítását igénylik. Bár nem alkalmazhatók minden esetben, az in-situ állapothelyreállító módszerek vonzóak, és alternatív tisztítási technikák alkalmazását ígérik. Az in-situ módszerek, mivel csökkenteni tudják a szennyezést anélkül, hogy új helyet igényelnének a megtisztítandó anyagnak, mentesek a standard remediálási módszerek sok közös problémájától, relatíve olcsók, és általában minimális a környezetre gyakorolt hatásuk is. Az USA Környezetvédelmi Hivatala által javasolt egyik ilyen módszer a felületaktív anyaggal (FAA) segített remediálás. A FAA micelláinak belseje hidrofób, így elő tudják segíteni a hidrofób szerves vegyületek szolubilizációját az oldatban, és a vegyületek deszorpcióját a szilárd közegről. Az állapot-helyreállító oldatok ezután oly módon kezelhetők, hogy a felületaktív anyag és a szennyezők egymástól elválaszthatók legyenek. A FAA-okkal történő helyreállítást csak akkor lehet gazdaságosan megvalósítani, ha a FAA visszanyerhető és hasznosítható. A FAA-os oldat elválasztása a szennyezőktől és újrahasznosítása a FAA-gal segített remediálási technikák fejlesztésének a következő kritikus lépése. A szennyvíz térfogatának csökkentése mellett az elhasználódott felületaktív anyagos oldat hasznosítása is elősegíti a hidrofób szerves vegyülettel szennyezett talajok és talajvíz kezelésére felhasznált vegyszerköltség csökkentését. Sajnos, jelenleg még nincs gyakorlati út az elhasználódott FAA-os oldat hasznosítására, bár különböző kutatók különböző módszereket – pl.

vákuumban gőzzel történő szerves extrakciót, micellárisan elősegített ultraszűrést, ill. levegővel történő sztrippelést (air stripping) javasoltak a cél elérésére.

A szerzők a toluolnak és az 1,2,4-triklór-benzolnak (TCB) FAA-ot tartalmazó elhasznált élelmiszeroldatok szilárd részeiről történő oldószeres extrakcióját tanulmányozták. A két szennyezőnek az elhasználódott, vizes FAA-os oldatokból történő elválasztására szolgáló laboratóriumi méretű módszereket a jövőben helyszíni felhasználásra is alkalmazzák. Az elhasználódott oldószerek a vizes FAA-os oldatból folyadék–folyadék extrakcióval is elválaszthatók. A szerzők célja az volt, hogy – egyrészt – értékeljék a felületaktív anyag visszanyerésének és hasznosításának technikai lehetőségét, – másrészt – megvizsgálják az említett két szennyezőnek az elhasználódott FAA-os oldatokból oldószeres extrakcióval történő eltávolítása hatékonyságát.

Anyagok és módszerek

Szennyező anyagok

A kísérleteket kétféle modell szennyező anyaggal végezték: toluollal ($C_6H_5CH_3$) és 1,2,4-TCB-vel ($C_6H_3Cl_3$). Az előbbi a könnyebb-mint-a-víz nemvizes-fázis (KNVF) modellanyagaként szerepelt, mivel a benzol, a toluol, az etil-benzol és a xilol (BTEX) alkalmasint a leggyakrabban szereplő KNVF jellegű szennyező anyagok a talajban és a talajvízben, egyben a nemklórozott oldószerek jellemző anyagai is, az utóbbit viszont a nehezebb-mint-a-víz nemvizes-fázis (NNVF) modellanyagaként használták, mint a talajvizet általában szennyező klórozott oldószerek jellemzőit. A reagens tisztaságú toluol a Fisher Scientific-től, a spektroszkópiai tisztaságú 1,2,4-TCB az Aldrich Chemical-től származott.

Felületaktív anyagok (FAA)

A környezetvédelmi célú remediálásra alkalmas FAA-oknak csökkenteniük kell a víz felületi feszültségét, és kevéssé illékonyaknak kell lenniük, hogy hatásosan tudják szolubilizálni és mobilizálni a nemvizes fázisú folyadékokat (NVF). Ilyen modellanyagként szolgált a nátrium-difenil-oxid-diszulfonát (DOSL) és a nátrium-lauril-szulfát (LS). A talajátmosó műveletekben azért alkalmazzák az anionos felületaktív anyagokat, mert a talajon az adszorpciós fokuk kisebb, mint a kationos és nemionos feületaktív anyagoknak, bár visszanyerhetőségük kisebb. A DOSL és LS szerkezetileg különböznek ugyan egymástól, de kémiailag hasonló jellegű FAA-ok. A DOSL egy, az USA FDA (Food and Drug Administration, Élelmiszer és Gyógyszer Hivatal) által 21CFR 178.3400 szám alatt engedélyezett indirekt élelmiszeradalék, amely biológiailag gyorsan lebomlik. Az LS ugyancsak egy élelmiszerben alkalmazott felületaktív anyag, amely biológiailag ugyancsak gyorsan lebomlik. Mindkét anyagot

további tisztítás nélkül alkalmazták, tulajdonságaikat és származási helyüket az *1. táblázat* szemlélteti.

1. táblázat

A használt felületaktív anyagok jellemzői

Márkanév, ill. kémiai elnevezés	**Difenil-oxid-diszulfonát**	**Nátrium-lauril-szulfát**
Moláris tömeg	642	288
HLB*	N/A[c]	40
CMC (mM)[b]	0,5	8
Molekulaképlet	$C_{16}H_{33}C_{12}H_7O(SO_3Na)_2$	$CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$
Típus	anionos (diszulfonát)	anionos (monoszulfát)
Gyártó cég	Dow Chemicals	Fisher Scientific

* hidrofil/lipofil mérleg [b] kritikus micellakoncentráció [c] nincs adat

Szerves oldószerek

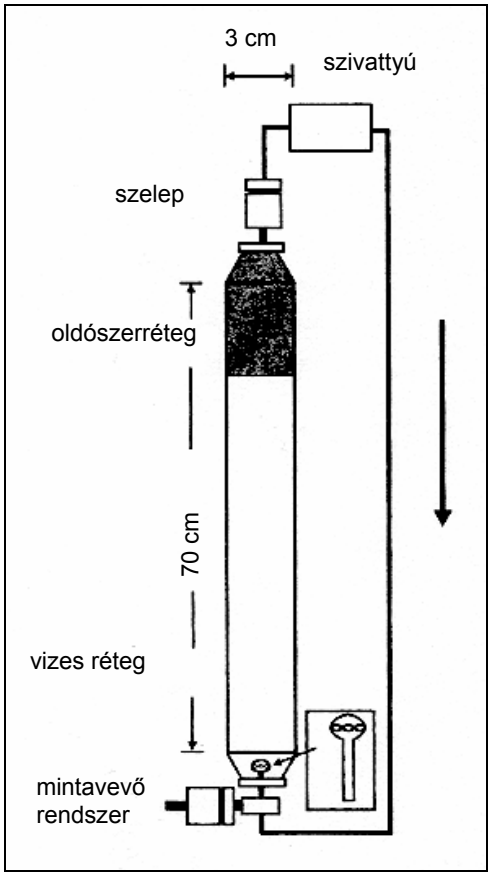
A vizsgálatokban szerves oldószerekként a reagens tisztaságú aceton (C_3H_6O), a HPLC tisztaságú hexán (C_6H_{14}) és a reagens tisztaságú metilén-diklorid (CH_2Cl_2) szerepelt.

Az oldószeres extrakció modellje

A kísérletekhez használt egyszerű oldószeres extrakciós készülék egy 70 cm hosszúságú, 3 cm belső átmérőjű üvegoszlop volt, az alsó részén 4 db, 4 mm átmérőjű lyukkal ellátott konvex alakú bemeneti rendszerrel *(1. ábra)*. Ez az elrendezés relatíve nagy oldószercseppeket tett lehetővé. A berendezés felső része gummidugóval volt lezárva.

Az oszlopba először 4%-os vizes FAA-os oldatokat öntöttek, amelyek tartalmazták a szerves szennyező anyagot (mintegy 9,6 ml toluolt, ill. 11,4 ml 1,2,4-TCB-t), majd a FAA-os oldat tetejére egyszerű edénytisztítóból származó műanyag szövetréteget helyeztek. Ez utóbbit azért helyezték a szerves oldószer–víz határfelületre, hogy elősegítse a szerves oldószercseppek koaleszcenciáját. A szerves szennyező anyag kezdeti koncentrációja 260 mM volt. Amint az oldószert (150 ml) beöntötték a műanyag réteg tetejére, a szivattyút beindították, aminek következtében a szerves oldószer elkezdett felfelé haladni a szennyezett felületaktív anyagos oldaton keresztül. Az oldószernek a szivattyú által megvalósított folyási sebessége 30 ml/min volt. 30 perc elteltével egy 20 ml-es mintát vettek analízis céljára, majd ezután 20 ml további szerves oldószermennyiséget adagoltak a vizes felületaktív anyagos oldat tetejére, és folytatták a kísérletet. Az egyes mintákat az oszlop fenekén lévő mintavevő helyen keresztül vették ki, és gázkromatográfiás úton analizálták. A mintákat mágneses keverővel lassan keverték 3–5 órán át. A lassú keverés azért kellett, hogy megelőzzék a DOSL-ból és szerves oldószerből, ill. a LS-

ból és szerves oldószerből álló stabil emulzió keletkezését, ami gyors keverés esetén állna elő. A szerves oldószerek különböző folyási sebességeinek (10, ill. 50 ml/min) hatását ugyancsak vizsgálták.



1. ábra Ellenáramú extrakciós berendezés a konvex módon kialakított mintavevő rendszerrel

Eredmények és értékelésük

A toluol a legtökéletesebben metilén-dikloriddal, ill. hexánnal mint oldószerrel választódott el a DOSL FAA-ot tartalmazó oldatból, bár hatékonyságuk kisebb volt, mint az aceton oldószer használata esetén *(2. táblázat)*. Az 1,2,4-TCB ugyanakkor hexánnal és metilén-dikloriddal mint oldószerrel volt a legjobban eltávolítható ugyanezekből az oldatokból, az aceton mint oldószer esetén ez kevésbé hatásosan ment végbe (2. táblázat). A szerzők korábbi vizsgálataikban azt találták, hogy a toluol hexánnal jobban elválasztható a Sandopan JA36 márkanevű, anionos felületaktív anyagot tartalmazó oldatból. A toluol eltávolítása nemionos és kevert, anionos + nemionos FAA-ot tartalmazó oldatokból e vizsgálatok során kevésbé volt hatékony. Egy másik oldószeres

extrakciós vizsgálatban DCB-t (*p*-diklór-benzolt) tartalmazó, SDS (nátrium-dodecil-szulfát) anionos FAA-ot tartalmazó oldatok kielégítően voltak kezelhetők hexános oldószeres extrakcióval. Laboratóriumi oszlopokon a DCB hatékonyan volt elválasztható agyagos vályoggal szennyezett rendszerből SDS-tartalmú oldatokkal történő átmosással. A DCB-tartalmazó FAA-os oldatok hexános oldószeres extrakcióval ugyancsak kielégítően voltak kezelhetők, és a visszanyert felületaktív anyag is megfelelően szolubilizálódott bifenillel.

2. táblázat

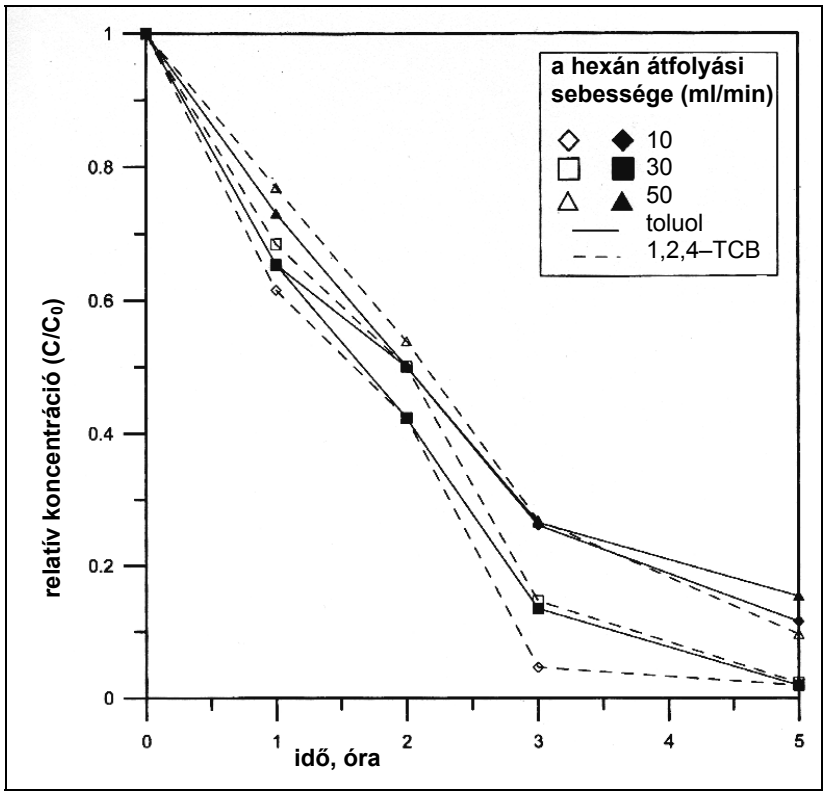
Az oldószeres extrakciós kísérlet során visszamaradt szerves szennyezők %-os mennyisége 5 óra eltelte után

Szennyező anyag	Felületaktív anyag	Oldószer	Maradvány (%)
Toluol	DOSL	Metilén-diklorid	2
Toluol	DOSL	Hexán	2
Toluol	DOSL	Aceton	10
Toluol	LS	Metilén-diklorid	10
Toluol	LS	Hexán	12
Toluol	LS	Aceton	23
1,2,4-TCB	DOSL	Metilén-diklorid	2
1,2,4-TCB	DOSL	Hexán	3
1,2,4-TCB	DOSL	Aceton	10
1,2,4-TCB	LS	Metilén-diklorid	13
1,2,4-TCB	LS	Hexán	10
1,2,4-TCB	LS	Aceton	19

A 2. táblázatból látható, hogy a DOSL anionos FAA hatékonyabban választódott el a toluoltól és az 1,2,4-TCB-től, mint az ugyancsak anionos LS FAA. A két helyen felületaktív szerkezetű DOSL tehát kémiai sajátságai miatt alkalmasabb a visszanyerésre, mint az LS.

A leírt kísérleti rendszerben a toluol és az 1,2,4-TCB eltávolítása a metilén-diklorid, ill. hexán 30 ml/min átfolyási sebességénél volt a legnagyobb mértékű *(2. ábra)*. A szerves oldószer átfolyási sebességének a szennyezés FAA-os oldatból történő eltávolítására gyakorolt hatását kisebbnek találták akkor is, amikor a szennyező eltávolítása a legnagyobb volt az oldószer 30 ml/min átfolyási sebességénél. A toluol és az 1,2,4-TCB 98%-ának eltávolítására szükséges idő 5 óra volt a metilén-diklorid, ill. a hexán 30 ml/min-es átfolyási sebességénél. Egy másik vizsgálatban a Sandopan JA36 anionos FAA újrahasznosítására vonatkozóan a hexán 30 ml/min-es átfolyási sebessége esetén volt a legnagyobb az eltávolítás hatásfoka. Más szerzők azt találták, hogy a DCB-

nek SDS felületaktív anyag oldatból történő 95%-os mértékű eltávolítására szükséges idő 3 óra volt a hexán 19 ml/min átfolyási sebességénél.



2. ábra A toluol és az 1,2,4-TCB eltávolítása a DOSL-ból különböző átfolyási sebességeknél

A szerzők kísérleti eredményei szerint az oldószeres extrakciós technika hatásossága a FAA szerkezetével és a szennyező természetével függ össze, és megerősítik azokat a korábbi vizsgálatokat, amelyek szerint az oldószeres extrakciós módszer elősegítheti a szennyezett talaj állapotának helyreállítására szolgáló anionos FAA oldat hasznosítását, ezáltal csökkentve a remediálás költségeit is. A visszanyert FAA-os oldat ugyanakkor újrafelhasználható, elősegítve ezzel a szennyezett helyek FAA-gal történő in situ átmosása gazdaságos megvalósíthatóságát.

(Dr. Berecz Endre)

Lee, D-H.; Cody, R. D.; Kim, D-J.: Surfactant recycling by solvent extraction in surfactant-aided remediation. = Separation and Purification Technology, 27. k. 1. sz. 2002. p. 77–82.

Lee, D. H.; Cody, R. D.; Hoyle, B. L.: Laboratory evaluation of the use of surfactants for ground water remediation and the potential for recycling them. = Ground Water Monitoring and Remediating, 2001. 21. sz. p. 49–57.