

**VIZEKBEN ÉS LEVEGŐBEN ELŐFORDULÓ SZERVES
SZENNYEZŐK LEBONTÁSA NAGYHATÉKONYSÁGÚ
OXIDÁCIÓS ELJÁRÁSOKKAL**

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

DOMBI ANDRÁS

**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM, SZERVETLEN- ÉS ANALITIKAI
KÉMIA TANSZÉK**

**SZEGED
2006**

Tartalomjegyzék

Bevezetés.....	3
1. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások fejlesztése	6
1.1. Csendes elektromos kisülés.....	6
1.2. Xe-excimer VUV lámpa építése vizsgálata.....	11
1.3. Vizsgálatok UV és UV/VUV lámpákkal.....	23
1.4. Az ózon gyökös bomlása.....	25
1.5. Heterogén fotokatalízis.....	30
2. Légszennyező szerves anyagok lebontása.....	45
2.1. Szennyezők átalakítása csendes elektromos kisülésben.....	45
2.2. Vizsgálatok 185 nm-en is sugárzó kisnyomású higanygőz (UV/VUV) lámpával.....	53
2.3. Klórozott etének bontása heterogén fotokatalízissel.....	58
3. Vizek szerves szennyezőinek bontása.....	73
3.1. Szennyezők lebontása VUV fotolízissel.....	73
3.2. Fenol UV és UV/VUV fotolízise vizes oldatban.....	77
3.3. Fenol lebontása heterogén fotokatalízissel	88
3.4. Klórfenol lebontása fotolízissel és heterogén fotokatalízissel	97
3.5. A fenol lebontása ózonolízissel.....	99
Összefoglalás.....	103
A disszertáció témájából megjelent publikációk.....	105
Hivatkozott irodalom	114

Bevezetés

Az elmúlt mintegy harminc év jelentős szemléletváltozást hozott az ember és környezetének kapcsolatában. Világossá vált többek között az, hogy a környezet nem kiapadhatatlan nyersanyag- és energiaforrás, valamint az is, hogy hulladék- és szennyező anyag felvevő és lebontó kapacitása véges.

A levegő, a vizek és a talaj minőségének megóvása nagyon sokrétű és nagyon összetett feladat, amelyben – sok minden mellett – a nemkívánatos anyagok kibocsátásának minimalizálása meghatározó jelentőségű. Nem kerülhető el azonban az, hogy a környezetbe visszajutó anyagokból (vizek, levegő) eltávolítsuk a szennyezőket. Az esetek jelentős hányadában, főleg a szerves szennyezők eltávolítása során, kielégítő hatékonyságúak a nagyon gazdaságos biológiai módszerek, amelyekben sokszor a természettől elcsúszott tisztítási folyamatokat alkalmazzák eredményesen. Ezen eljárásokat kémiai szempontból olyan oxidációs folyamatoknak tekinthetjük, ahol a gyakran nagyon kicsiny koncentrációban jelenlévő szennyezőket a mikroorganizmusok környezeti hőmérsékleten, és sokszor a vízben „égetik el” oxigén aktiválásával.

Vannak azonban anyagok, amelyeket a mikroorganizmusok alig, vagy egyáltalán nem bontanak le, sőt bizonyos esetekben számukra mérgező hatásúak és így veszélyeztetik a biotechnológia hatékonyságát. Bizonyos esetekben – például nagytisztaságú vizek előállításánál (mikroelektronika-, gyógyszeripar, gyógyászat, stb.) – a biotechnológiai módszerek nem alkalmasak az óhatatlanul visszamaradó szerves nyomszennyezők miatt. Mindezek szükségessé tették hatékonyabb tisztítási technológiák kifejlesztését. Ezekben az esetekben kémiai szempontból a biotechnológiai módszerekhez hasonló a feladat, azaz a szennyezők „elégítése”, azonban az ember által kifejlesztett módszerek sokkal körülményesebbek, nehezebbek, mint a természet nagyon egyszerű, elegáns „technológiái”. A kifejlesztett módszerek egyik csoportjának gyűjtőneve (a magyar terminológiában talán általunk meghonosított [B1] ún. *nagyhatékonyságú oxidációs eljárások* (angol nevén *Advanced Oxidation Processes*).

A közel három évtizedes múlta visszatekintő nagyhatékonyságú oxidációs eljárások jellemző vonása, hogy valamilyen módszerrel oxigént aktiválnak és reagáltatják a lebontandó szennyezővel, vagy a szennyezőket aktiválják és reagáltatják molekuláris oxigénnel, illetve valamilyen kombinációban alkalmazzák ezeket. Jellemző vonása az eljárásoknak a reaktív szabadgyökök képződése, képzése, amik a lebontandó szennyezővel szintén szabadgyökök

keletkezése közben reagálnak. A szennyezőkből így képződő gyökök oxigénbefogással az átalakulást elősegítő átmeneti peroxigyökökön és peroxidokon keresztül a szennyezők teljes mineralizációját (széndioxid, víz, szervetlen anionok, stb.) eredményezhetik.

A reaktív szabadgyökök generálására többféle módszert ismerünk és jelen munka is részletesen foglalkozik az ismert és használt módszerek többségével.

A környezetvédelemmel kapcsolatos kutatásaim elkezdésekor, a 90-es évek elején a szándék mellett bizonyos analitikai és reakciókinetikai tapasztalataim voltak csak, a kutatásokhoz szükséges eszköz, műszer viszont (a Tanszék akkori minimális felszereltségi szintjét nem számítva) nem, mint ahogy hiányoztak erre a pénzügyi források is. A készülékeket, eszközöket az első időszakban házilag terveztem, építettem, majd lelkes és tehetséges ifjú munkatársaim csatlakozásával közösen. Ebben az időszakban dokumentált szakmai eredmények szempontjából az előrehaladás nem volt mindig kellően tempós, viszont a már megépített készülékeink „lelkét” jól ismertük. E munkának is lett azután mások számára is (publikációk formájában is) használható hozadéka. Ennek megfelelően *dolgozatom kiterjed egyrészt a módszerek megismerésére és fejlesztésére, másrészt alkalmazásukra.* Az alkalmazások során – a szokásos mérnöki gyakorlattól eltérően, vagyis hogy a folyamatok kimenő paramétereit optimalizáltuk a bemenő paraméterek változtatásával – arra voltunk/vagyunk kíváncsiak, hogy mi történik a „fekete dobozban”. Ennek értelmében tanulmányoztuk a végbemenő átalakulási folyamatok kémiai jellegzetességeit (az átalakulások kémiai mechanizmusát) és időbeli lefolyását (reakciókinetikai viselkedését). A módszerfejlesztéseknél pedig arra törekedtünk, hogy a lehetőségeinkhez képest minél behatóbban megismerjük a módszerek jellegzetességeit, és ennek ismeretében fejlesszük a módszerek bizonyos elemeit. Ebbe a fejlesztésbe tartozik bizonyos anyagok (pl. fotokatalizátorok) előállítása, a vizsgáló és minősítő eljárások javítása és természetesen az egész folyamat optimalizálása.

A leírtaknak megfelelően a jelen munka két fő részre tagozódik.

A *módszerfejlesztések és vizsgálatok* sorában részletesen kitérek az általunk is alkalmazott

- a csendes elektromos kisülésen,
- az ultraibolya (UV) és vákuum-ultraibolya (VUV) sugárzáson,
- az ózonon,
- a heterogén fotokatalízisen

alapuló gyökgenerálási eljárásokra, melyeket az 1. fejezetben tárgyalom.

A felsorolt *módszerek alkalmazása* szempontjából külön tárgyalom a

- levegő (2.fejezet)
- vizek (3.fejezet)

szerves szennyezőinek eltávolítására vonatkozó vizsgálataink ide kívánczó eredményeit. Az irodalmi háttér (kritikai) feldolgozása és elemzése is a felsorolt fejezetek által megkívánt logika szerint történik.

A bemutatott munka hét doktori (PhD) fokozatot szerzett munkatársamnak [D1-D7] és a közel ötven diploma-, szak-, projekt- és tudományos diákköri munkát készítő hallgatónak az eredménye is. Szerepem esetenként a feladatok kitűzésére, a kísérletek megtervezésére, a kísérletek során a folyamatos konzultációra, az eredmények értékelésére, kiértékelésére, prezentációjára és természetesen a szükséges technikai és finanszírozási feltételek megteremtésére, döntően a kutatóműhely munkájának szervezésére terjedt ki.

A disszertáció összeállításával - nem tagadva a fokozat megszerzésére irányuló elsődleges célt - szándékom a kutatócsoport legfontosabb eredményeinek kritikai összefoglalása, továbbá egy olyan „forrásmunka” összeállítása, amiből általános áttekintéshez és összefoglalt ismeretekhez juthatnak a tématerületre bekapcsolódni kívánó hallgatók és fiatal munkatársak.

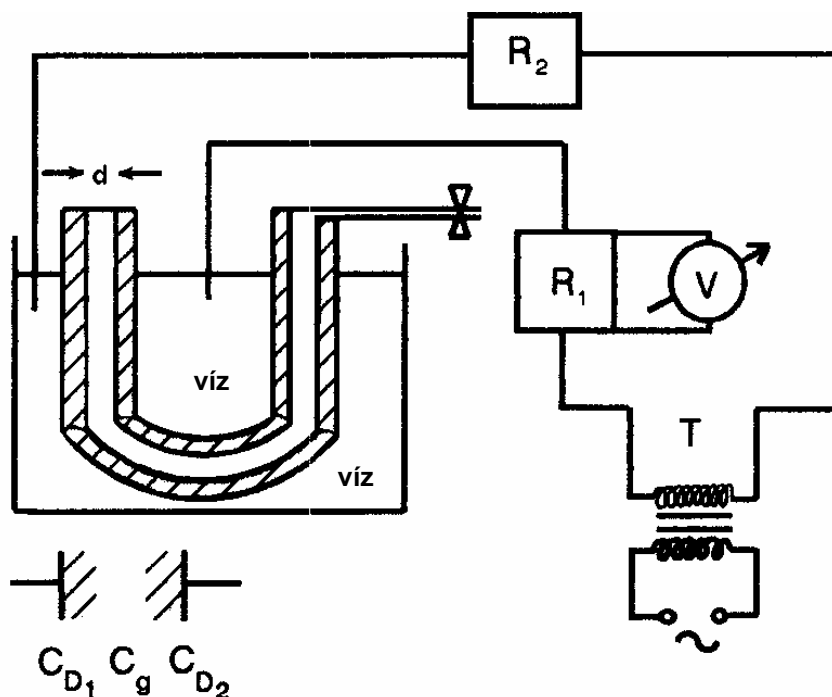
A disszertációhoz függelékként csatolom a dolgozat anyagát képező publikációkat, hogy az érdeklődő olvasó további részletekhez is hozzájusson.

1. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások fejlesztése

A kutatás-előkészítést célzó eszköz és módszerfejlesztés igényelte az eljárások olyan mértékű, beható megismerését, amelyek meghaladják az irodalomban eddig leírt ismereteket. Ebből következően jutottunk olyan felismerésekhez, amit mások számára is hasznosíthatónak tartunk. Ebben a fejezetben ennek megfelelően (i) az elsődlegesen ózongenerálást célzó csendes elektromos kisülésben végbemenő átalakulások kinetikai modellezését, (ii) az egyéb gáz és folyadékfázisú vizsgálatokra használt készülékeink fejlesztését, (iii) a vizekben végbemenő gyökös folyamatok reakciókinetikai leírásának módszereit és (iv) a heterogén fázisú fotokatalitikus vizsgálatoknál használt katalizátor előállítási technikáit foglalom össze.

1.1. Csendes elektromos kisülés

A csendes elektromos kisülést jellegzetesen ózon termelésére használják, de természetesen más kémiai átalakulások is lejátszódhatnak benne^{1,2}. Maga a reaktor nagyon egyszerű elvi felépítésű [P2,D1] berendezés, amiben dielektrikummal fedett elektródok közötti térben helyezkedik el vagy áramlik az átalakítandó gázelegy, például ózontermelésnél az oxigén tartalmú gáz (1.1. ábra).



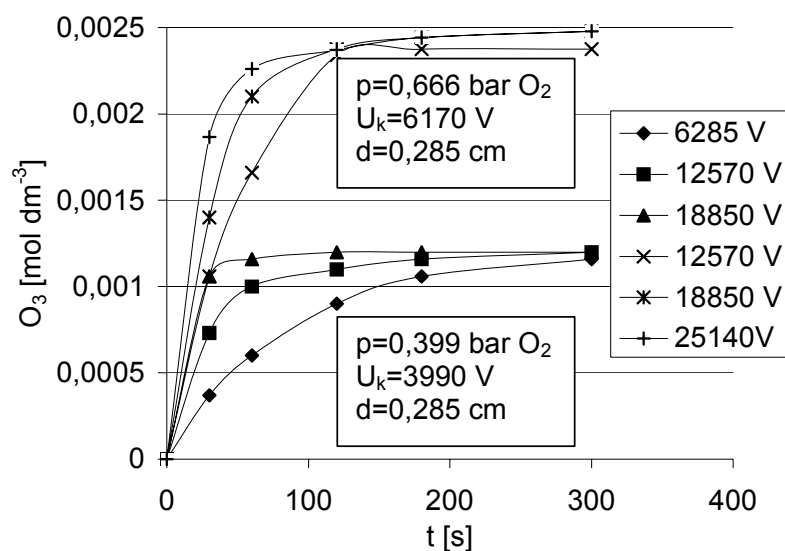
1. 1. ábra. A csendes elektromos kisülés reaktorának és elektromos kapcsolásának vázlata

Az elektromos tér által létrehozott és felgyorsított töltéssel rendelkező részecskék ütköznek a jelen lévő molekulákkal.³ Az ütközések jelentős hányada rugalmas ütközés⁴, és csak a gáztér

átlagos energiáját (hőmérsékletét) növeli. A molekulák gerjesztési küszöbenergiáját elérő ütközések azonban hatásosak lehetnek. A létrejövő gerjesztett molekulák egy része valamilyen (pl. sugárzásos) átmenettel lecseng, míg más részük általában gyököket eredményező kötőfelszakítással szétesik, és a képződő gyökök vagy egymással vagy a jelen lévő egyéb molekulákkal reagálnak.

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások vizsgálatához szükség volt ózongenerátorra, amellyel szemben támasztott igény volt a szabályozható teljesítmény, stabilis működés, kellően robusztus szerkezet és a hosszú élettartam. A generátor megépítése és üzemeltetése során felmerültek olyan, az alábbiakban tárgyalandó kémiai és reakciókinetikai jellegű kérdések, amelyek megválaszolására szükség volt.

Annak meghatározására, hogy a bemeneti paraméterek (a gáz nyomása, összetétele, alkalmazott feszültség, stb.) hogyan befolyásolják a generátorban kialakuló ózonkoncentrációt, a következő kísérletsorozat eredményei adtak választ. Különböző reaktor-nyomásoknál és gázösszetétellel (oxigén és Ar- vagy N₂-keverékekkel), valamint eltérő elektromos és geometriai paraméterekkel jellemezhető generátorokkal az általunk megtervezett mérőkörrel megmértük a reaktoron áthaladó áramerősséget [P3] és ezzel párhuzamosan mértük a képződő ózon mennyiségét is.^{5,6} Jellegzetes kinetikai lefutást mutatnak az ózonképződési görbék (példaként az 1.2. ábra bemutat néhányat).



1. 2. ábra. Ózonfelhalmozódási görbék különböző tápfeszültségek és reaktornyomások esetén tiszta oxigéngáz alkalmazásával (U_k a d vastagságú gáztér átütési feszültsége)

A reaktorban kialakuló egyensúlyi ózonkoncentráció a reaktornyomástól és a tápgáz oxigéntartalmától függ, azonban nagyobb tápfeszültségnél ezt az értéket gyorsabban éri el a rendszer. Kísérleteink, kémiai evidenciák és irodalmi adatok alapján elemi lépésekből álló

kémiai mechanizmust szerkesztettünk [P3] a 1. 1. táblázatban megadott reakciólépések figyelembevételével.

1. 1. táblázat. Az ózonképződésre javasolt reakciómechanizmus

Sorsz.	Reakció	Sebességi együttható	Forrás
1	$O_2 + e \rightarrow 2 O + e$	k_1 lásd később	saját adat
2	$O_3 + e \rightarrow O_2 + O + e$	k_2 lásd később	saját adat
3	$O_2 + e \rightarrow O_2(a^1\Delta) + e$	k_3 lásd később	saját adat
4	$O_2 + e \rightarrow O_2(b^1\Sigma) + e$	k_4 lásd később	saját adat
5	$O_2 + e \rightarrow O(^1D) + O + e$	k_5 lásd később	saját adat
6	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$k_6 = 2,3 \times 10^8 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	7
7	$O_3 + O \rightarrow 2 O_2$	$k_7 = 5,7 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	4
8	$O_3 + O(^1D) \rightarrow O_2 + O + O$	$k_8 = 7,2 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	4
9	$O_3 + O(^1D) \rightarrow 2 O_2$	$k_9 = 7,2 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	4
10	$O_2 + O + O \rightarrow 2 O_2$	$k_{10} = 2,6 \times 10^9 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	4
11	$O_3 + O_2(a^1\Delta) \rightarrow 2 O_2 + O$	$k_{11} = 1,7 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	8
12	$O_3 + O_2(b^1\Sigma) \rightarrow 2 O_2 + O$	$k_{12} = 9 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	5
13	$O_2 + O_2(b^1\Sigma) \rightarrow 2 O_2$	$k_{13} = 2,4 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	5
14	$O_2 + O_2(a^1\Delta) \rightarrow 2 O_2$	$k_{14} = 1,3 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	5
15	$O_2 + Ar + O \rightarrow O_3 + Ar$	$k_{15} = 1,4 \times 10^8 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	9
16	$Ar + O + O \rightarrow O_2 + Ar$	$k_{16} = 3,9 \times 10^8 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	10
17	$Ar + O_2(b^1\Sigma) \rightarrow O_2 + Ar$	$k_{17} = 2,4 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	11
18	$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$	$k_{18} = 2,1 \times 10^8 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	11
19	$N_2 + O + O \rightarrow O_2 + N_2$	$k_{19} = 2,3 \times 10^9 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	11
20	$N_2 + O_2(a^1\Delta) \rightarrow O_2 + N_2$	$k_{20} = 8,4 \times 10^1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	12
21	$N_2 + O_2(b^1\Sigma) \rightarrow O_2 + N_2$	$k_{21} = 1,2 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	12
22	$N_2 + e \rightarrow N_2(A^3\Sigma) + e$	k_{22} lásd később	saját adat
23	$N_2(A^3\Sigma) + O_2 \rightarrow N_2 + 2 O$	$k_{23} = 3,9 \times 10^{12} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	13

A reakciókinetikai szimulációját* és paraméterbecslését a csak oxigéntartalmú tápgázzal végzett mérésekkel kezdtük. Első körben az 1,2,6,7 és 10 reakciólépésekből indultunk ki, majd az ózonképződés kinetikai szimulációja alapján addig bővítettük a mechanizmust, míg kielégítő egyezést nem kaptunk a mért és illesztett adatok között.¹⁴ A paraméterbecslési

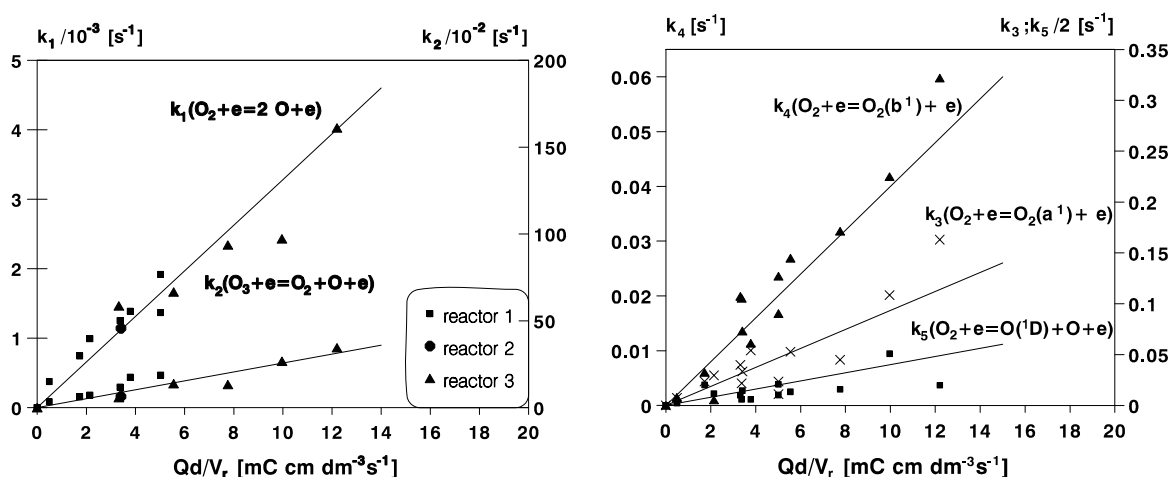
* A szerző e helyen is köszönetet mond Peintler Gábor egyetemi docens úrnak (SZTE, Fizikai Kémia Tanszék), hogy a kinetikai illesztő-programot a rendelkezésére bocsátotta és használatában segítette

eljárások során megmutatkozott, hogy egy adott geometriájú ózongenerátorban az elektronütközéses (1-5) reakciók eltérő értékeivel kaptunk csak megfelelő illeszkedést a mért pontokra.

A közös jellegzetességek megkeresése arra vezetett, hogy különböző geometriájú generátorokra az elektronütközéses reakciókra formálisan elsőrendűként felírt

$$r = -\frac{d[M_i]}{dt} = k_i[M_i] = \frac{Qd}{V} k \times [M_i]$$

sebességi egyenletben a generátor egységnyi gázterén átfolyó (Q) töltésmennyiséggel és a töltések által megtett úttal (d , a gázter szélessége) súlyozott, úgynevezett normalizált sebességi együtthatókat célszerű bevezetni. Az így számított normalizált sebességi együtthatók valóban függetlenek az ózongenerátor geometriai felépítésétől és az alkalmazott tápfeszültségtől, mint azt az 1.3. ábrán bemutatott adatok alátámasztják.



1. 3. ábra. Normalizált sebességi együtthatók a reaktor egységnyi gázterén átfolyó töltésmennyiség súlyozva a töltések által megtett úttal (Qd/V)

Az argonnal illetve nitrogénnel hígított oxigénben képződő ózon kinetikai viselkedésének értelmezéséhez [P4] a fenti reakciómechanizmust ki kellett egészíteni a 16,17 valamint a 18-23 reakciókkal. Említést érdemel, hogy a mechanizmussal jól tudjuk értelmezni azt a mások által is megállapított tényt, hogy a kiindulási gázkeverékben az oxigén nitrogénnel való hígításánál, az oxigénkoncentráció csökkentésénél kisebb mértékben csökken az ózon felhalmozódási sebessége (levegőben fele annyi ózon képződik, mint tiszta oxigénben, ha semmilyen más paramétert nem változtatunk). Az elektronütközéssel gerjesztett nitrogén (22. reakció) oxigénmolekulával való bimolekuláris ütközése (23. reakció) ugyanis az ózon prekursorát, oxigénatomot eredményezi.

A szimulációs eredmények igazolták azt az egyébként sem meglepő felismerést, hogy az ózonban realizálódó átalakulások és a gáztérben bekövetkező ütközések száma között kapcsolat teremthető. Ezen ütközésekhez csak az elektronütközéseket vettük figyelembe, tekintettel arra, hogy a gáztérben azok lényegesen hosszabb utakat futnak be, mint a molekuláris méretű ionok és döntő hányadban csak az elektromos tér által felgyorsított elektronok tesznek szert a molekulák gerjesztéséhez szükséges energiára. Publikációinkban [P4, P6] részletesen kifejtett megfontolásokból következően egyszerűen belátható, hogy az elektronütközési reakciókra megadott sebességi egyenlet

$$r = -\frac{d[M_i]}{dt} = k_i[M_i] = \frac{Qd}{V} k \times [M_i] = \frac{Qd}{V} \frac{1}{F} Z_{\varepsilon,i}^* [M_i]$$

alakban felírható, ahol $Z_{\varepsilon,i}^* = (Z_{\varepsilon,i}/Z)(n_M/n)$ olyan elektronokkal való relatív ütközési szám, ahol az ütköző elektron energiája meghaladja az adott gerjesztett állapot gerjesztési ε,i küszöbenergiáját és n_M/n a célmolekula részhányada a gáztérben. Az összes ütközés közül csak a $Z_{(\geq \varepsilon)} = Z e^{-\varepsilon_i/E\lambda}$ számú ütközés lehet hatásos, ahol E a gáztérben az elektromos tér erőssége és λ az ütközésben részt vevő részecske közepes szabad úthosszája az adott körülmények között (nyomás, hőmérséklet és a jelenlévő gázok minősége). A $Z_{\varepsilon,i}^*$ kiszámításánál a gáztér nyomása, hőmérséklete és összetétele mellett figyelembe vettük a jelen lévő molekulák elektronütközéssel való gerjesztésének az elektron energiájától függő hatáskeresztmetszeteit is a teljes ütközési hatáskeresztmetszetek mellett.

1.2. táblázat. Az elektronütközési reakciók számolt és a mérési adatok alapján becsült reakciókinetikai paraméterei

	Oxigén kiindulási gáz					O ₂ és N ₂ keveréke	
O ₃ tartalom a gázelegyenben	k ₁ *	k ₂ *	k ₃ *	k ₄ *	k ₅ *	N ₂ tartalom a gázelegyenben	k ₂₂ * számolt
0	0,40	20	0,038	0,010	0,0067	14,0	0,0543
2	0,34	18	0,035	0,0095	0,0050	20,9	0,0545
4	0,30	17	0,033	0,0087	0,0046	36,7	0,0560
6	0,26	16	0,031	0,0080	0,0043	47,2	0,0587
8	0,23	15	0,029	0,0075	0,0035	73,6	0,0640
10	0,21	14	0,028	0,0070	0,0033	84,2	0,0660
paraméterbecsléssel illesztett	0,33 ±0,01	22 ±2	0,018 ±0,003	0,007 ±0,0005	0,0065 ±0,001		

A gyakran előforduló kisméretű molekulák (mint az oxigén⁷, az argon^{15,16}, a nitrogén¹⁷ és az ózon¹⁸) energiafüggő elektronütközéses hatás-keresztmetszet értékeire az irodalomban megtalálható adatokat használtuk. Sajnos az általunk vizsgált (ld. később) szerves

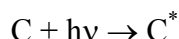
molekulákra az irodalomban nem állnak rendelkezésre ezek a számításokhoz szükséges adatok, ezért ezekre nem is tudtuk elvégezni ezen számításokat.

Az elektronütközések alapján számított és a paraméterbecsléssel kapott k_i^* normalizált sebességi együtthatók jó egyezést mutattak, amire számos példát sorolunk fel az erről megjelent publikációinkban és illusztrációként néhányat az 1. 2. táblázatban.

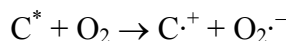
1. 2. Xe-excimer VUV lámpa építése vizsgálata

A szép magyar nevén ibolyántúli, vagy a mostanában használatos elnevezéssel ultraibolya (UV) és vákuum-ultraibolya (VUV) sugárzás és kombinációja más anyagokkal (O_3 , H_2O_2 valamint H_2O_2 és $Fe(III)/Fe(II)$, azaz a Fenton eljárás) talán a leggyakrabban használatos nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közé tartozik. Az ez irányú kutatásokról megjelenő több ezer folyóiratcikk mellett számos monográfia is megjelent a területről, amelyek közül talán érdemes kiemelni *Masschelein*¹⁹ és *Oppenländer*²⁰ könyvét.

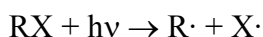
A fotooksidációs folyamatokra általánosságban elmondható, hogy a folyamatokat indító



fotokémiai lépésben a fény hatására gerjesztett állapotú szerves részecske képződik. A gerjesztett állapot lecseng, a molekula vagy szétesik, vagy elektronátmenettel járó



reakcióba léphet az alapállapotú vízben oldott oxigénnel. A gyökképződés másik lehetséges útja a szerves molekula



típusú hasadása gyökökre, amelyek további láncreakciókban bontják el a szennyezőket.

A fotooksidáció hatékonysága függ a vízben oldott anyagok fényelnyelésétől, a folyamatok kvantumhasznosítási tényezőjétől, az alkalmazott sugárzás hullámhosszúságától, valamint az oldott oxigén koncentrációjától.

A legelterjedtebben alkalmazott sugárforrások a különböző nyomású higanygőzlámpák, amelyek emissziós tartománya a higanygőz nyomásával jól szabályozható. A kisnyomású higanygőzlámpa döntően 254 nm-en sugároz. Kis költségigénye miatt elterjedten alkalmazzák levegő és vizek fertőtlenítésére, főként a gyógyászatban.

A közép- és nagynyomású higanygőzlámpák kisebb energiájú fotonokat emittálnak, ezért a szennyezők fotolitikus lebontására kevésbé elterjedtek. Jól használhatók azonban a foto-Fenton reakciónál és a heterogén fotokatalizátorok gerjesztésére. A látható és ultraibolya

fotolízis használata meglehetősen korlátozott, ugyanis a sugárzás energiája az esetek döntő hányadában nem elegendően nagy a folyamatok elindításához.

Vákuum-ultraibolya fénynek a 200 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú fénysugárzást nevezzük. Elnevezése abból adódik, hogy levegőben gyorsan elnyelődik, így csak vákuumon, illetve nem abszorbeáló gázokon (pl. Ar, N₂) hatol át. A VUV fotonok energiája ($E > 7,2$ eV) elegendően nagy a legtöbb kémiai kötés felszakításához, így számos kémiai átalakulást indíthatnak.^{21,22}

A legtöbb anyag nagy moláris abszorbanciája miatt a VUV fény nagyon rövid úthosszon elnyelődik, a reakciók az oldat összes térfogatához képest nagyon kicsi térfogatban (rétegben) játszódhatnak le,^{23,24} így a ténylegesen besugárzott és a teljes oldattérfogat aránya, valamint a reakcióelegy keverése lényeges az átalakulások sebessége szempontjából.

A 185 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú fény energiája már a víz



bontásához is elegendő. A víz moláris abszorbanciája 172 nm-en, gázfázisban $\varepsilon_{172} \approx 550 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$,²⁵ folyadékfázisban közelítően $\varepsilon_{172} = 10,8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.²⁶ A víz kvantumhasznosítási tényezője 147–185 nm tartományban 0,72 és 0,33 értékek között változik²⁷, 172 nm-en 0,42.²⁸ A viszonylag nagy kvantumhasznosítási tényező és moláris abszorbancia biztosítja a hidroxil- és hidrogéngyökök nagy lokális koncentrációját.

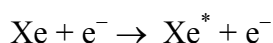
A vákuum-ultraibolya fény lehetséges gyakorlati alkalmazásai közé tartozik – a környezet-kémiai felhasználás mellett – felületek tisztítása,²⁹ vékonyrétegek bontása, vékony filmek (vezetők, félvezetők) leválasztása különböző felületekre.^{30,31}

A vákuum-ultraibolya fotolízis környezetkémiai szempontból legígéretesebb területe a vizes oldatok fotolízise, amely a hidroxilgyökök generálása révén igen hatékony a vizek szerves mikroszennyezőinek eltávolításában. A gyakorlatban is jól használható sugárforrások kifejlesztése nyomán intenzív kutatások indultak ezen a területen.^{32,33,34,35,36,37}

A VUV fotolízis egyszerűsége mellett előnye az, hogy nem használ kémiai adalékokat, így segítségével a gyógyászatban vagy a mikroelektronikai iparban használt ultratiszta víz is előállítható. Ez az előny a kémiai és reakciókinetikai alapkutatásokban is jól hasznosítható.

Érdeklődésünk alapján véve azért fordult a VUV fotolízis felé, mert „tiszta” OH-gyök forrásnak reméltük, amivel ez egyéb folyamatoktól elkülönülten tanulmányozhatjuk a szennyezők OH-gyökkel végbemenő reakcióit. További motivációt jelentett, hogy a

sugárforrások csendes elektromos kisüléssel működő eszközök, amiknek építésében voltak tapasztalataink. A munka elkezdésekor ugyan már voltak kereskedelmi forgalomban kapható sugárforrások, de számunkra nem (még talán most sem) megfizethető áron, ezért rákényszerültünk a sugárforrás építésére. Az excimer lámpák működési elve^{38,39} az, hogy csendes elektromos kisülésben nemesgáz és/vagy halogén atomok gerjesztődnek, gerjesztett dimereket (*excimer* = *excited dimer*) képeznek, amelyek elbomlanak meghatározott hullámhosszúságú fény kibocsátása közben. A víz homolíziséhez elegendően nagy energiájú, 172 nm-en sugárzó Xe-excimer lámpa példáján bemutatva, a következő folyamatok játszódnak le; csendes elektromos kisülésben, az elektromos mező által felgyorsított nagy sebességű elektronok ütköznek xenon atomokkal,



majd a képződő gerjesztett xenon atomok semleges atomokkal ütközve instabil gerjesztett dimereket képeznek,

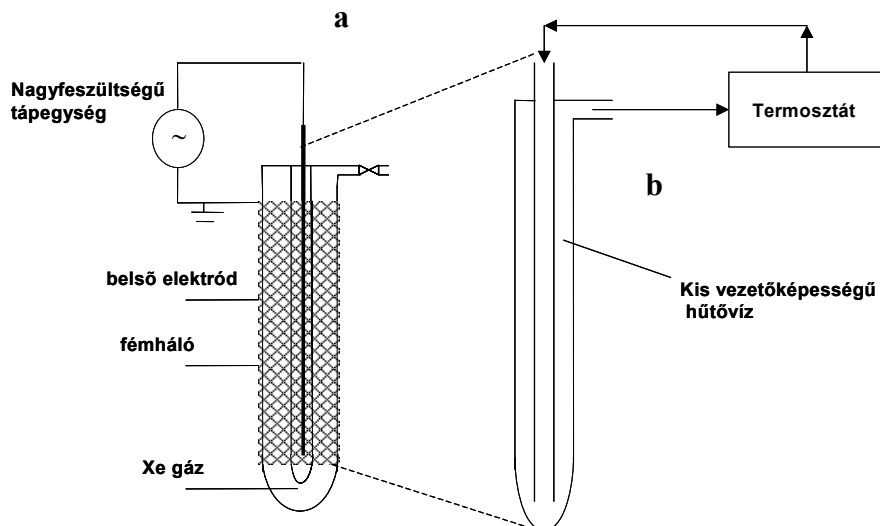


amelyek néhány nanoszekundum alatt elbomlanak,



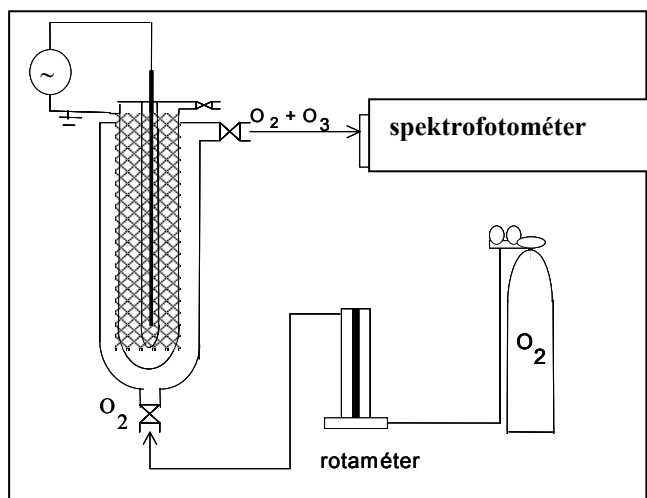
és gerjesztési energiájuk jelentős részét VUV foton formájában adják le. A kibocsátott fény hullámhosszúsága függ a gáztöltet összetételétől, így az Ar₂ 126 nm, a Xe₂ 172 nm, a KrCl 222 nm, a XeF 351 nm hullámhosszúságú fény kibocsátása közben stabilizálódik. Az excimer lámpák alkalmazásának előnye az excimer lézerekkel szemben a gyakorlatilag folyamatos fénykibocsátás, más UV és VUV lámpákkal szemben pedig, hogy csak egy adott, viszonylag kis félértékszélességű hullámhossztartományban sugároznak.⁴⁰

Az általunk tervezett és készített Xe-excimer lámpák (1.4. ábra.) Suprasil jelzésű szintetikus kvarcból készült két koncentrikus csőből állnak [P18,D4], a közöttük lévő teret 1 bar nyomású nagytisztaságú (Messer-Griesheim, 4.0) xenon gázzal töltöttük meg. A nagyfeszültségű elektród az áramvezetésre szolgáló elektrolittal feltöltött belső csőbe merült. Az erős melegedés miatt szükség volt az elektrolit hűtésére. Ezt egy zárt hűtőkör beiktatásával oldottuk meg, amelyben kis vezetőképességű ($R > 18 \text{ M}\Omega$) termosztált víz áramlik egy, az elektrolitba merülő üveghűtőn keresztül.



1.4. ábra. Az általunk épített Xe-excimer lámpa (a) és a nagyfeszültségű elektród hűtésének (b) vázlata

A másik, földpotenciálra kapcsolt elektród a külső csőre húzott alumíniumháló volt, ha a lámpa gáztérbe, illetve a külső csőre tekert platina szál, ha vizes oldatot tartalmazó reaktorba merült. A lámpát vagy egy 20 kV-ig folyamatosan növelhető feszültségű 50 Hz-es transzformátor vagy egy Osiris típusú (Kalotronics Bt.)* tápegység hajtotta meg, aminek feszültsége 0-10 kV között változtatható, a frekvenciája 20 kHz.



1. 5. ábra. Kísérleti elrendezés sémája gázfázisú vizsgálatokhoz

A kísérleti berendezés nagyon hasonló volt mind gáz, mind folyadékfázisú vizsgálatoknál (az 1. 5. ábra a gázfázisú vizsgálatokhoz használt reaktor vázlatát mutatja). A lámpa általában egy termosztálható reaktortérbe merült és a lámpa körül áramlott a reakcióelegy. Folyadékfázisú vizsgálatoknál a reakcióelegyet cirkuláltattuk a reaktor és egy termosztálható tartály között. Az oldat oldott gázkoncentrációját is a tartályban állítottuk be, és abból vettük a vizsgálati mintákat is.

* A tápegység tervezéséért, elkészítéséért és lelkes munkájáért e helyen is köszönet illeti Kalocsai László elektromérnököt (Kalotronics Bt.)

A VUV tartományban – a víz és egyéb oldószerek fényelnyelése miatt – elsősorban gázhalmazállapotú aktinométereket alkalmaznak.

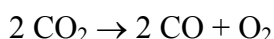
A *dinitrogén-oxid* esetében a fény hatására lejátszódó



reakció nitrogénre vonatkoztatott kvantumhasznosítási tényezője $\lambda=213,9$; $184,9$ és 147 nm-en $\Phi=1,40\pm0,1$, míg $\lambda=123,6$ nm-en $\Phi=1,18\pm0,03$ ⁴¹. A N_2O hátránya, hogy a módszer nagyon gondos hőmérséklet- és nyomásellenőrzést igényel.

A dinitrogén-oxidnál egyszerűbb, így könnyebben alkalmazható az *etilén*, amelynek VUV fotolízise során hidrogén és acetilén keletkezik. A hidrogén képződésére vonatkoztatott kvantumhasznosítási tényezője a 147 és 185 nm közötti hullámhosszúság tartományban $\Phi_{\text{H}_2}=0,42 \pm 0,05$, a nyomástól és a hőmérséklettől függetlenül⁴².

A *széndioxid* csak a $100 - 160$ nm közötti hullámhosszúságú fény intenzitásának meghatározására alkalmas, a

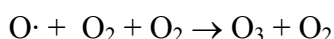
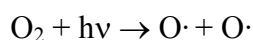


reakcióban bomlik el, a bomlás kvantumhasznosítási tényezője $\Phi=1,0$.⁴³

A VUV fény intenzitásának meghatározására leggyakrabban az *oxigén* aktinometriát használják⁴⁴, mert

- széles hullámhosszúság-tartományban használható ($130 - 190$ nm),
- a keletkező ózon analízise egyszerű,
- nagyon érzékeny a 10^{12} - 10^{15} foton s^{-1} közötti intenzitások meghatározására.

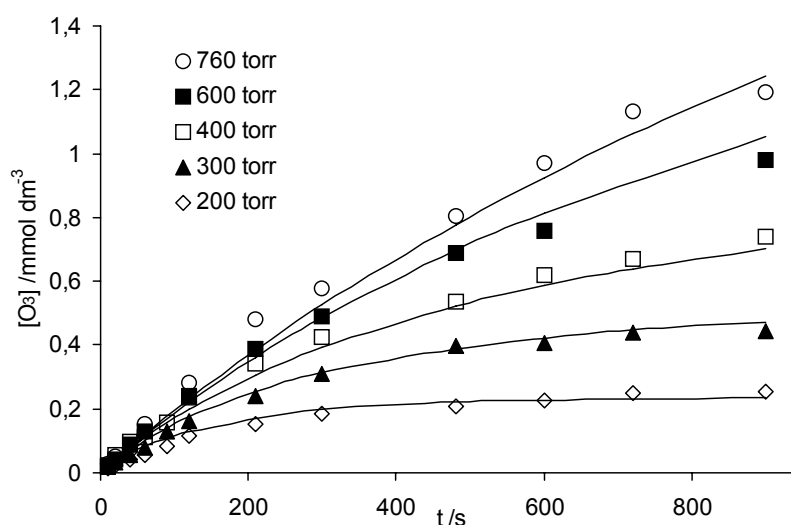
A VUV sugárzás hatására lejátszódó



reakciók alapján az ózonképződésre javasolható elméleti kvantumhasznosítási tényező $\Phi=2,0$. Tekintve, hogy az oxigén abszorpciós hatáskeresztmetszete²² $\lambda=172$ nm-en $\sigma=6\times10^{-19} \text{ cm}^2$ ($\epsilon=156 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), ezt a hullámhosszúságú fényt az atmoszférikus nyomású oxigén néhány mm-e elnyeli. Az ózon abszorpciós hatáskeresztmetszete ezen a hullámhosszúságon $\sigma=8,1\times10^{-19} \text{ cm}^2$, ($\epsilon=211 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)⁴⁵ majdnem másfélszerese az oxigénének.

*Eliasson és Kogelschatz*⁴⁶ az oxigén vákuum-ultraibolya fotolízisének vizsgálata során azt találta, hogy az ózon koncentrációja 1%-os konverziók felett nem növekszik lineárisan az idővel, hanem egy telítési értékhez tart.

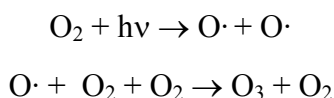
A lámpa működésének ellenőrzéséhez és az általa kibocsátott fényteljesítmény megállapításához mindenek előtt megvizsgáltuk a lámpa ózontermelését. Különböző nyomású tiszta oxigéngázban, és atmoszférikus nyomású argon-oxigén gázelegyek sorozatában VUV megvilágítás hatására az ózonképződés sebessége növekedett a megvilágítási idővel, az oxigén koncentrációjával, és a lámpát tápláló feszültség növelésével [P8, P18]. Az 1.6. ábra tipikus felhalmozódási (megvilágítási idő-ózonkoncentráció) görbéket mutat.



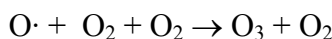
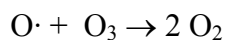
1. 6. ábra. Ózonfelhalmozódási görbék zárt reaktorban, különböző reaktornyomásokon (oxigénkoncentrációknál). (A folytonos vonalak a 1.3. táblázatban megadott modellel végzett szimulációk eredményét mutatják.)

Az ábrán bemutatott adatok alapján is látszik, az ózon felhalmozódásának sebessége nem egyenesen arányos a megvilágítási idővel, ami kétségesse teszi azon korábbi megállapításokat, hogy a folyamat kvantumhasznosítási tényezője 2.

Az ózonképződés leírására kinetikai modellszámításokat végeztünk. A kinetikai modellt egy közönséges differenciálegyenlet-rendszer írja le, amelyet a ZITA 4.0 programcsomag⁴⁷ segítségével oldottunk meg. Kezdetben egy 20 elemi kémiai lépésből álló mechanizmusból indultunk ki. A modellezés során az egyes reakciókra elvégzett érzékenységi teszt, illetve a sebességi együtthatók részletes analízise azt mutatta, hogy az ózon felhalmozódás szempontjából a már bemutatott

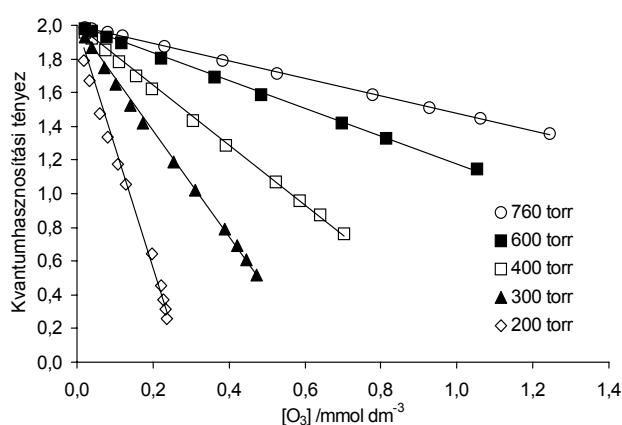


két reakción túl a



reakcióknak van jelentős szerepe. A szimulált ózon felhalmozódási görbéket a 1.6. ábrán a kihúzott vonalak jelölik.

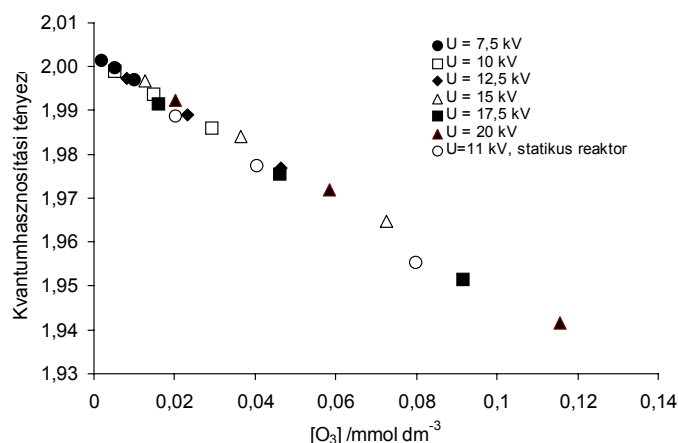
A modellszámítások során kapott szimulált ózonkoncentrációk felhasználásával kiszámítottuk az ózonképződésre vonatkozó kvantumhasznosítási tényezőt a $\Phi_t = [\text{O}_3]_t / k_A \cdot t$ a képlettel, ahol k_A az oxigénatomot képező reakció sebességi együtthatója, $[\text{O}_3]$ az ózon koncentrációja a t reakcióidőnél. Ezt ábrázolva a reaktorban kialakuló ózon- és oxigénkoncentráció függvényében az 1.7. ábrán bemutatott lineáris függéshez jutottunk.



1.7. ábra. Kvantumhasznosítási tényező az oxigénnyomás függvényében

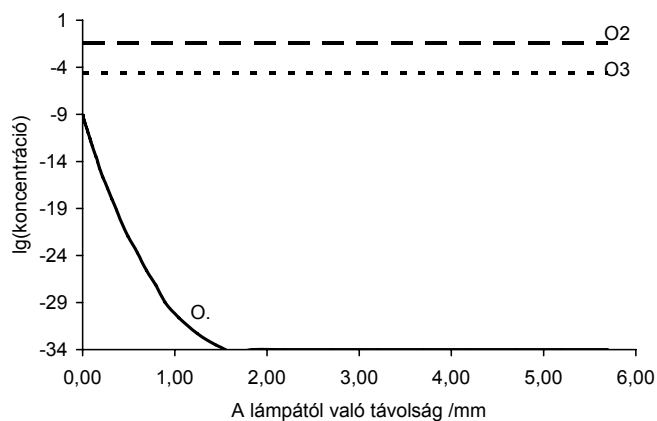
Ez a függés megadható a $\Phi = 2 - 1,10 [\text{O}_3] / [\text{O}_2]^{1,94}$ egyenlettel [P8]. Az összefüggés alkalmazásának előnye, hogy a folyamat pontos kinetikájának modellezése nélkül, pusztán a kezdeti oxigén és a kialakuló ózonkoncentráció ismeretében számítható a kvantumhasznosítási tényező, és így a lámpa fényteljesítménye. Az összefüggés használhatóságát igazolja, hogy különböző tápfeszültséggel, áramlásos és statikus reaktor üzemmódban elvégzett vizsgálatokból számított kvantumhasznosítási tényezők, illetve azok ózonkoncentrációtól való függése, ha atmoszférikus nyomáson végeztük a kísérleteket független volt a változtatott paraméterektől (1.8. ábra).

A modellszámítások egy másik sorozatát is elvégeztük a fénysugárzás reaktorban való inhomogén eloszlásának és az anyagféleségek diffúziójának figyelembevételével. Az eredmények azt mutatták, hogy az oxigénatomok koncentrációja ugyan erősen függ a lámpától való távolságtól (1.9. ábra), azonban az oxigén és az ózonmolekulák eloszlása a reaktorban gyakorlatilag homogénnek tekinthető.



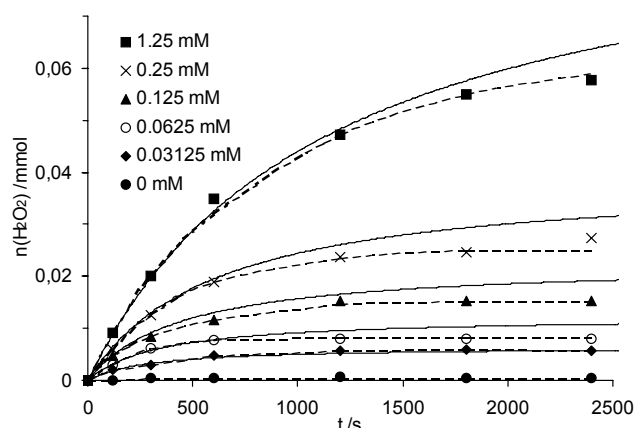
1.8. ábra. Eltérő kísérleti paraméterekkel (tápfeszültség, reaktor üzemmód) számított kvantumhasznosítási tényezők

Ennek megfelelően jó közelítéssel leírható a rendszer, ha azt homogénnek tekintjük.



1.9. ábra. Az oxigénatom koncentrációjának szimulált eloszlása a lámpától való távolság függvényében atmoszférikus oxigénnyomáson

A vizsgálatok folytatásában a VUV lámpával megvilágított folyadékban lejátszódó folyamatok behatóbb megismerését tűztük ki célul. Reméltük azt, hogy találunk alkalmas kémiai aktinométert a VUV sugárzás intenzitásának mérésére. A vizsgálatok során különböző fényteltjesítménnyel, szabályozott koncentrációjú oldott oxigént tartalmazó vizet sugároztunk be és mértük az egyetlen, körülményeink között mérhető termék, a hidrogén-peroxid mennyiségének változását a már bemutatott cirkulációs reaktorban. A reaktorhoz egy termosztált kiegyenlítő tartály kapcsolódott, amelyben lévő oldaton keresztül oxigéntartalmú gázt átbuborékolatva biztosítható volt a kívánt oldott oxigénkoncentráció a reaktorban. Mérési eredményeink szerint [C6,P18] a képződő hidrogén-peroxid mennyiségét a lámpa tápfeszültségével szabályozható fényteltjesítmény, az oldatban az oxigén- és a képződő termék koncentrációja határozta meg. Jellemzőes hidrogén-peroxid felhalmozódási görbéket mutatok be az 1.10. ábrán.



1.10. ábra. Hidrogén-peroxid felhalmozódási görbék különböző oxigéntartalmú oldatokban (a görbék jelentésének magyarázata a szövegben)

A telítési jellegű görbéket első közelítésben az

$$n = \frac{a \cdot t}{b \cdot t + 1}$$

alakú empirikus összefüggéssel írtuk le, ahol n a képződő hidrogén-peroxid mennyiség, a és b a kísérleti körülményektől függő állandók. A különböző kísérleti körülményekkel elvégzett mérések adataira egymástól függetlenül illesztett görbék alapján megállapítható volt a fenti összefüggésben szereplő a paraméter oxigénkoncentrációtól való függése

$$a = a^* \frac{A \cdot [O_2]}{A \cdot [O_2] + 1}$$

formában. Az így meghatározott paraméterekkel számított adatok az 1.10. ábra folytonos vonallal kihúzott görbéi. A kifejezésben szereplő, csak a lámpa fényteltjesítményétől függő paraméter kifejezhető $a^* = I \cdot \Phi'$ alakban, ahol I a lámpa fényteltjesítménye és Φ' az egy elnyelt foton által képződő H_2O_2 mennyisége a megvilágítás kezdetén. Φ' ismeretében, a hidrogén-peroxid képződés kezdeti sebességének mérésével a lámpa fényteltjesítménye meghatározható lenne vízben is.

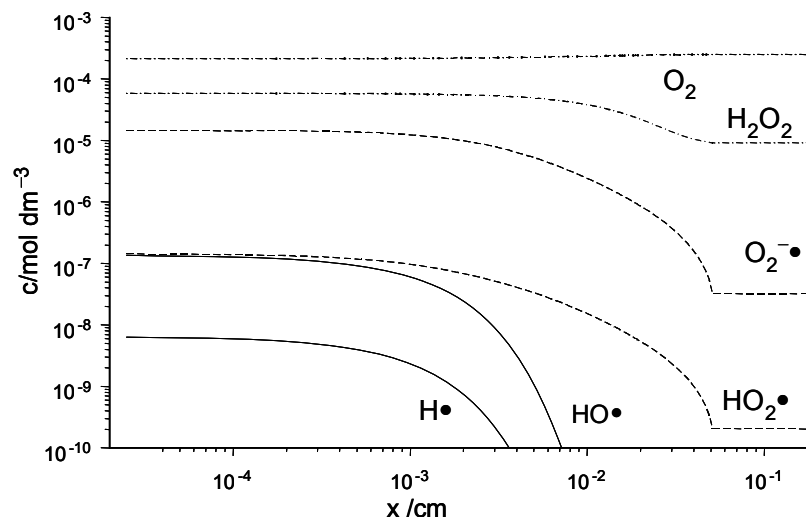
Ezen állandó megállapításához ismét reakciókinetikai modellezést, és a modell alapján paraméterbecslést végeztünk. Ehhez a 1.3. táblázatban megadott elemi kémiai lépéseket vettük figyelembe. A VUV sugárzás vízben való nagymérvű elnyelődéséből adódó inhomogenitása miatt a kémiai események pontos leírására homogén rendszerekben alkalmazott szimulációs módszerek nem adaptálhatók fenntartások nélkül. A modell felépítésénél figyelembe kellett venni, hogy a kémiai események a teljes térfogathoz képest csak az oldat nagyon kis részletében zajlanak. Feltételezhető volt, hogy a lámpa felszínéhez közel ($\sim 0,1$ mm-es rétegen belül) játszódik le a meghatározó fotokémiai reakció, a víz homolízise.

1.3. táblázat. A víz VUV fotolízisének reakciómechanizmusa [C6,P18]

Sorsz.	Reakció	Paraméterek*	Forrás
1	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{HO}\cdot + \text{H}\cdot$	$p_1=2,6\pm0,7\times10^{-2}$	saját adat
2	$\text{H}\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$k_2^{\text{kalitka}} \geq 2,0\times10^{13}$ $k_2^{\text{diff}}=7,0\times10^9$	saját adat
3	$\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$	$k_3=5,0\times10^9$	48
4	$\text{HO}\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_4=5,5\times10^9$	49
5	$\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	$k_5=1,2\times10^{10}$	30
6	$\text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2\cdot^- + \text{H}^+$	$k_6=3,2\times10^5$	31
7	$\text{O}_2\cdot^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	$k_7=2,02\times10^{10}$	31
8	$\text{O}_2\cdot^- + \text{HO}_2\cdot (+\text{H}^+) \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_8=9,7\times10^7$	31
9	$2 \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_9=8,3\times10^5$	31
10	$\text{H}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_{10}=1,0\times10^{10}$	30
11	$\text{HO}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{11}=6,0\times10^9$	30
12	$\text{HO}\cdot + \text{O}_2\cdot^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$k_{12}=8,0\times10^9$	31
13	$\text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$k_{13}=6,6\pm0,9\times10^7$	saját adat
14	$\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$	$k_{14}=2,7\times10^7$	30

*az elsőrendű sebességi együtthatók s^{-1} , a másodrendűek $\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$ mértékegységben megadva

A különböző képződő gyökök diffúzióval ennél nagyobb távolságra (~ 1 mm) eljuthatnak, és e két térrészben zajlanak le a kémiai átalakulások, illetve ezen a vékony rétegen kívül, tehát az oldat legnagyobb részében a részecskék pusztán csak keverednek. A különböző anyagfélésegek lámpától mért távolságának eloszlására vonatkozó modellezés eredményét mutatja az 1.11. ábra.



1.11. ábra. Az anyagfélésegek koncentrációja levegővel egyensúlyban levő oldatban, a lámpától való távolság függvényében logaritmikus léptékben

Az ábrából is látszik, hogy a nagyon reaktív gyökök koncentrációja viszonylag gyorsan zérus közeli értékre cseng le, amiből — sok minden mellett — például a reaktortervezésre vonatkozóan is következtetések vonhatók le.

A kinetikai modellezések során [P18] első közelítésben meglepőnek tűnt a (2) rekombinációs lépésre kapott, a diffúziókontrollált (k_2^{diff}) értéket nagyságrendekkel meghaladó sebességi együttható értéke. Meggondolva azonban, hogy a H és HO gyökök egymás mellett, mintegy “kalitkában” keletkeznek, a sebességi együttható szokatlanul nagy értéke értelmezhető, hiszen a kalitkában nincs diffúziós korlát.

A keletkező gyökök vagy azonnal rekombinálnak vízzé, vagy diffúzióval elhagyják a kalitkát, és ezután a homogén rendszerekre elfogadott kinetikai törvényszerűségek szerint reagálnak. Figyelembe véve a VUV fényintenzitás (I) eloszlását a lámpától való (x) távolság függvényében ($I=I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c x}$, ahol ε a víz moláris abszorbanciája, c pedig a koncentrációja), továbbá azt, hogy a diffúzióval kikerülő primer gyökök is rekombináldhatnak, a rekombináció teljes sebességi együtthatóját a végső számítások során minden elemi cellában a

$$k_2 = (k_2^{kalitka} - k_2^{diff}) \times 10^{-\varepsilon c x} + k_2^{diff}$$

formális kifejezéssel vettük figyelembe.

A fotokémiai reakció (1 az 1.3. táblázatban) sebességét egy nulladrendű sebességi egyenlettel adtuk meg. Feltételezve, hogy a víz (ε) moláris abszorbanciája, és kvantumhasznosítási tényezője a lámpa VUV sugárzásának tartományán állandó. A reakció sebességét a lámpától való távolság függvényében minden elemi cella egységnyi térfogatára felírhatjuk $r_1 = p_1 \cdot 10^{-c \varepsilon x}$ alakban, ahol p_1 a fényforrás felületegységre jutó teljesítményét tartalmazó (nulladrendű) sebességi együttható, c a víz koncentrációja, ε a víz moláris abszorbanciája 172 nm-en, x pedig az elemi cella távolsága a lámpától. A lámpa által felületegységenként kibocsátott fotonok száma, az összes elemi cellára összegezve a

$$\int_0^{\infty} p_1 \cdot 10^{-c \varepsilon x} dx = \frac{p_1}{\ln 10 \cdot c \cdot \varepsilon}$$

képlettel számítható, míg az oldat által összesen elnyelt fotonok száma, azaz a lámpa által kibocsátott fény intenzitása

$$I = \frac{p_1}{\ln 10 \cdot c \cdot \varepsilon} \cdot A_{lámpa}$$

ahol $A_{lámpa}$ a lámpa felszíne. A kinetikai modellezéssel szimulált termék-felhalmozódási görbéket szemléltetik az 1.10. ábrán a szaggatott vonallal kihúzott görbék.

Elfogadva a lámpa által kibocsátott fény paraméterbecsléssel megállapított intenzitását, kiszámíthatjuk a hidrogén-peroxid képződésére vonatkozó, még hiányzó tényezőt, aminek értékére $\Phi' = 0,028 \pm 0,002$ adódott.

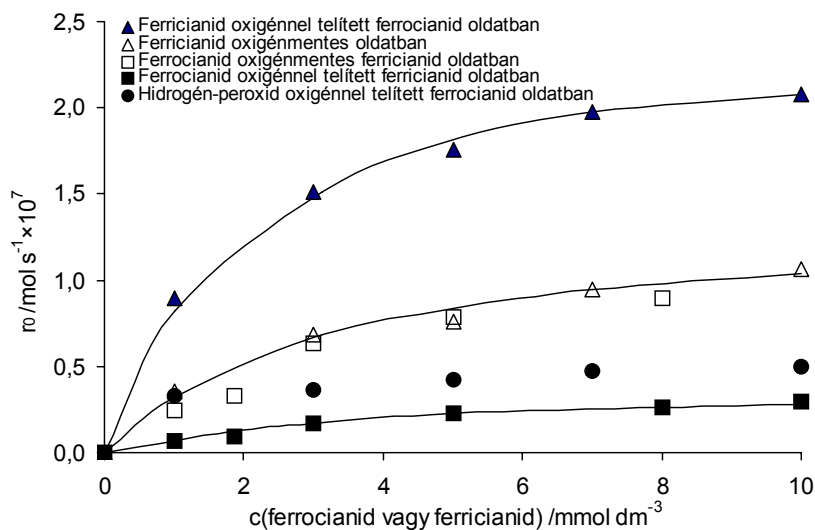
Mindezek alapján a lámpa intenzitása megadható az alábbi képlettel

$$I = \frac{a^*}{\Phi'} = \frac{a \cdot A \cdot [O_2] + 1}{A \cdot [O_2] \cdot \Phi'}$$

ahol $A = (1,07 \pm 0,03) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ általunk meghatározott tapasztalati állandó, a értéke mérési adatokból meghatározható, kifejezését a 17. oldalon adom meg.

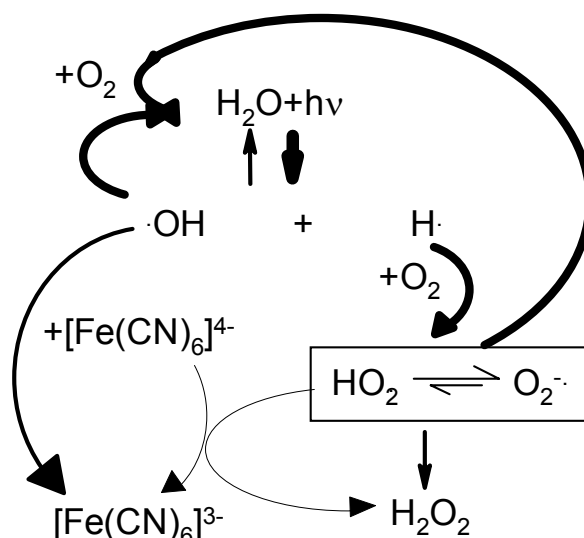
A víz VUV fotolízise során azonos mennyiségben keletkeznek erősen redukáló hidrogénatomok és erősen oxidáló hidroxilgyökök, ezért érdemes tűnt megvizsgálni, hogy a két részecske együttesen hogyan hat a besugárzott oldatok oxidációs-redukációs tulajdonságaira. Vizsgálatainkhoz modellvegyületnek a jól ismert redoxi tulajdonságokkal rendelkező hexaciano-ferrát(II)/hexaciano-ferrát(III) rendszert választottuk [P17].

A kísérletek első sorozatában $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú hexaciano-ferrát(II), majd hexaciano-ferrát(III) oxigénmentes oldatát sugároztuk be. A mérések nagyon jól igazolták (1.12. ábra), hogy oxigénmentes oldatban pontosan ugyanannyi hexaciano-ferrát (II) oxidálódik, mint amennyi hexaciano-ferrát(III) redukálódik a másik sorozatban.



1.12. ábra. Hexaciano-ferrát komplexek oxidációs és redukációs termékeinek kezdeti képződési sebessége koncentrációjuk függvényében, illetve a hidrogén-peroxid képződésének kezdeti sebessége oxigénnel telített oldatokban

Természetesen ez nem igaz oxigénnel telített oldatban, ott ugyanis sokkal több ferricianid képződik ferrocianidból, mint amennyi ferrocianid ferricianidból. A tapasztalat viszonylag egyszerűen értelmezhető az 1.13. ábrán bemutatott reakciósémával [P17], ugyanis a képződő hidrogénatomokat az oldott oxigén befogja (mint ahogy azt az előző alfejezetben is bemutattuk) és az így keletkező peroxogyök redukálódik tovább hidrogénperoxiddá.



1.13. ábra. Az oxigénnel telített hexaciano-ferrát(II)-oldatok VUV fotolízise során lejátszódó főbb reakciók

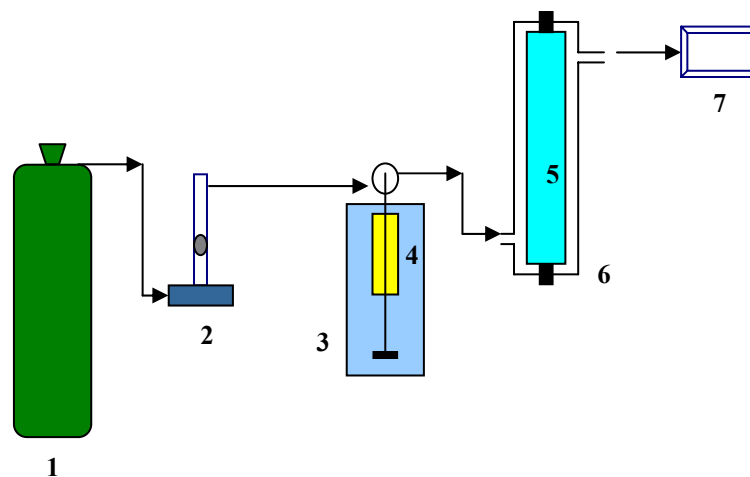
Ez a kísérletsorozat jó és szemléletes példa arra, hogy az elsődleges folyamatban keletkező, redukáló tulajdonságú anyagot (H-atom) hogyan lehet rávenni arra, hogy oxidáljon az oxigén közreműködésével, vagy ha úgy tetszik, hogyan lehet aktiválni az oxigént.

1.3. Vizsgálatok UV és UV/VUV lámpákkal

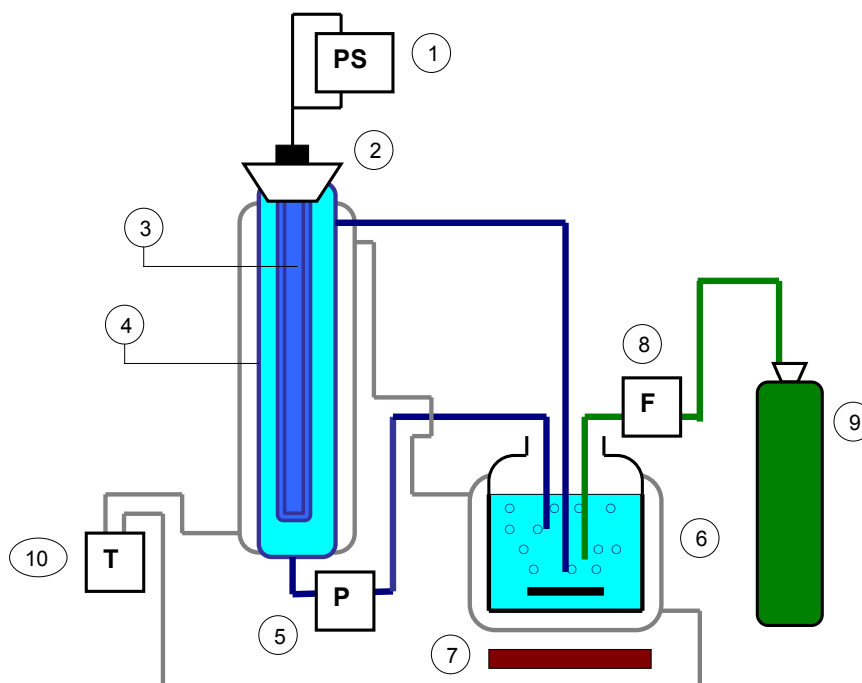
A vizsgálatok másik sorozatában a LIGHTTECH Rt. által gyártott kisnyomású, 15 W teljesítményű higanygőz lámpákat használtuk. Az egyik lámpa (GCL307T5L/CELL, típusú, a későbbiekben UV jelzésű) csak az emisszió döntő hányadát adó 254 nm-es sugárzást engedi át, míg a vele minden paraméterében megegyező másik (GCL307T5VH/CELL típusú, a későbbiekben UV/VUV jelzésű), nagytisztaságú kvarc burával szerelt lámpa a 254 nm-es sugárzás mellett átengedi a Hg 185 nm-nél jelentkező VUV sugárzását is. Ennek intenzitása ugyan a 254 nm-es intenzitásnak csak kb. 8 %-a, de már kellően nagy energiájú a molekuláris oxigén vagy a vízmolekula kémiai kötéseinek felszakításához. Megjegyzendő továbbá, hogy a LIGHTTECH Rt. gyártott olyan lámpákat is számunkra*, amelyek minden paraméterében (méret, elektromos teljesítmény) megegyeztek a már bemutatott UV lámpával azzal az eltéréssel, hogy a lámpa kvarcburáját belülről olyan fluoreszkáló fényporokkal vonták be, aminek hatására a lámpák vagy 360 nm környezetében, vagy a látható tartományban bocsátották ki sugárzásuk döntő hányadát.

A gázfázisú vizsgálatokhoz szerkesztett és épített berendezés vázlatát a 1.14. ábra, a folyadékfázisú vizsgálatokhoz használt berendezését a 1.15. ábra mutatja.

* Köszönet illeti e helyen is Dr. Reich Lajos technológiai igazgatót és Benkő László fejlesztőmérnököt.



1.14. ábra. Gáz fázisú vizsgálatokhoz használt UV/VUV kísérleti elrendezés
1: vivőgáz 2: áramlásmérő 3: fecskendő pumpa 4: fecskendő 5: lámpa 6: reaktor 7: analízátor (GC vagy FT-IR)

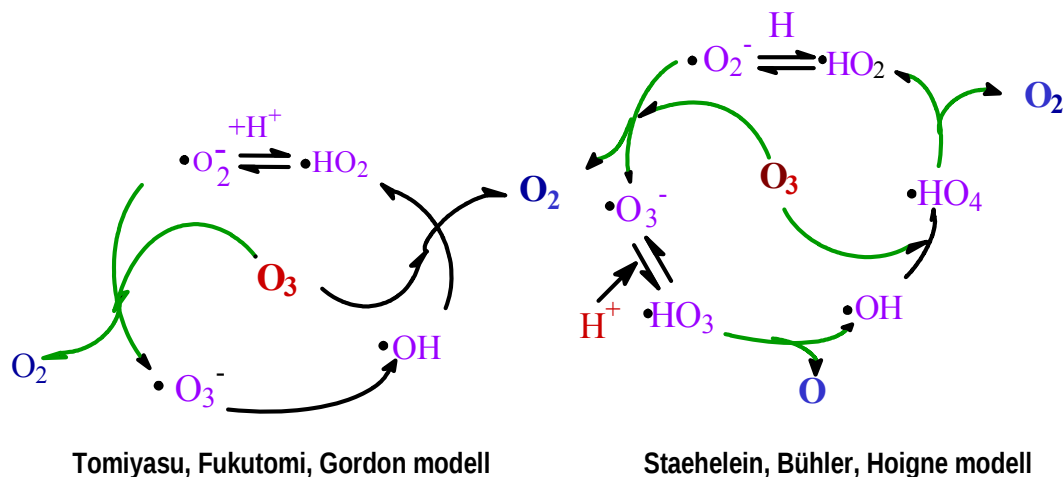


1.15. ábra. Folyadékfázisú vizsgálatokhoz használt UV/VUV kísérleti elrendezés
1: tápegység 2: teflon dugó 3: lámpa 4: duplafalú üveg reakcióedény, 5: perisztaltikus pumpa 6: tartály 7: mágneses keverő 8: rotaméter 9: oxigén/nitrogén palack 10: termosztát

Természetesen megállapítottuk ezen lámpák fényteltjesítményét is [P30-P32]. Ebben az esetben jól tudtuk alkalmazni az ultraibolya és látható tartományban jól használható ferri-oxalátos aktinometriát. A lámpák teljesítménye ferri-oxalátó aktinometriával mérve $3,13 \cdot 10^{-5} (\pm 6,8 \cdot 10^{-7}) \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ és a lámpa gázfázisú vizsgálatánál az ózonképződés kezdeti sebessége $2,31 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s}$.

1.4. Az ózon gyökös bomlása

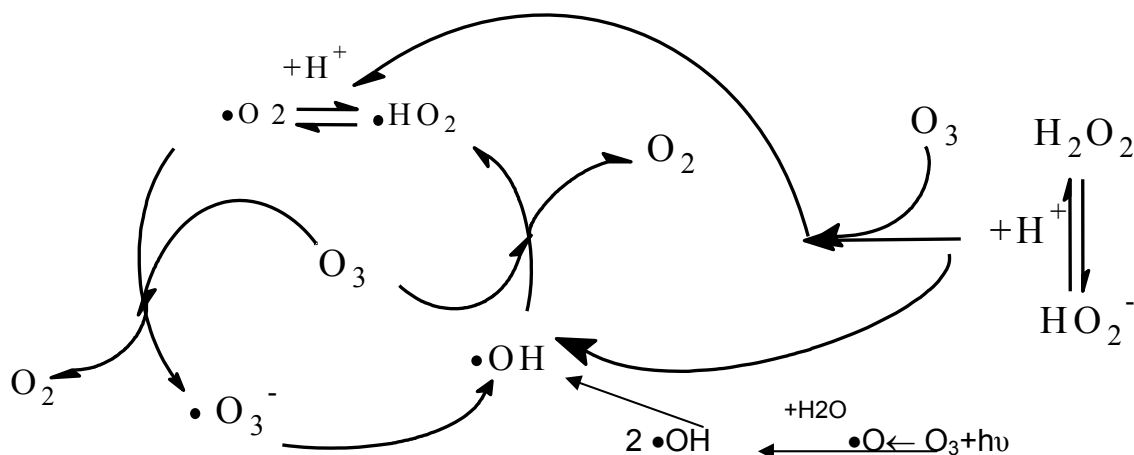
A nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokat legtöbbször az ózonnal hozzák kapcsolatba, mivel ezek az eljárások jelentős számban az ózonhoz is kapcsolódnak. Régen ismert tény,^{50,51,52} hogy az ózon bomlása gyökös láncreakció. A folyamat behatóbb tanulmányozását a nyolcvanas években az ózonos ivóvíz-kezelési technológiák ugrásszerű elterjedése indította el. Különösen annak felismerése, hogy a kezelés során a meghatározó kémiai kölcsönhatás nem az ózon közvetlen reakciója a szennyező anyaggal, hanem a bomlásában képződő nagyon reakcióképes gyököké. A bomlás kémiai mechanizmusára vonatkozóan az elmúlt húsz évben számos publikáció^{53,54,55} jelent meg, amelyek döntően *Sehested, Holcman, Hart* és munkatársaik^{56,57,58} továbbá *Tomiyasu, Fukutomi és Gordon*⁵⁹ (későbbiekben *TFG modell*) illetve *Staehelein, Bühler és Hoigné*^{60,61,62} (későbbiekben *SBH modell*) munkáira épülnek. Mindkét modell közös vonása, hogy az ózon bomlásával $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{HO}_2$ ($\cdot\text{O}_2^-$), $\cdot\text{O}_3^-$ ($\cdot\text{HO}_3$) gyököket produkál. Az *SBH* modell szerint még $\cdot\text{HO}_4$ gyökök keletkezését is bizonyítottak látják. E két utóbbi modell vázlatát mutatja az 1.16. ábra. Lényegében a *TFG* és *SBH* modellt kritikailag elemezte *Fábián*⁶³, majd később lúgos közegű bomlásra vonatkozó eredményeivel kiegészítette^{64,65}.



1.16. ábra. Az ózonbomlás *TFG* és *SBH* modellje

Az ózon gyökös bomlásával kapcsolatosan az a legfontosabb kérdés, hogy lehet-e úgy vezetni, befolyásolni a bomlást, hogy abból fajlagosan (az egy elbomlott ózon molekulára vonatkozóan) minél több gyök keletkezzék, illetve minél nagyobb koncentrációban keletkezzenek gyökök. Ennek elősegítésére előszeretettel alkalmazzák az ózont kombinálva más anyagokkal vagy módszerekkel. Legismertebb ezek közül a hidrogénperoxiddal és/vagy

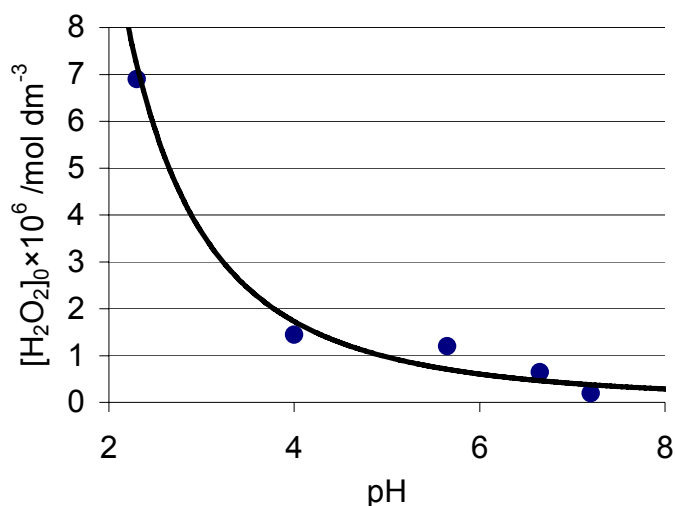
ultraibolya sugárzással együtt való alkalmazás, ahol – 1.17. ábrán szemléltetetteknek megfelelően – a gyöktermelés szempontjából optimalizálható az ózonbomlási folyamat.



1.17. ábra. Az ózon hidrogénperoxid és/vagy UV sugárzás iniciálta bomlása

Elsősorban az egészségügyben (művese kezelésben [P1, C9]) használatos ózonos vízkezelési munkáinkhoz a berendezéseinket kalibrálni szándékoztuk és megbecsülni azt, hogy adott készülékparaméterek mellett milyen $\text{OH}^{\bullet}$ gyökkoncentráció érhető el.

Vizsgálataink kezdetén meglepődve tapasztaltuk, hogy az általában foszfátpufferrel szabályozott pH-jú vizekben az ózonnal való telítés során az oldat pH-jától függő, de jól mérhető mennyiségű (1×10^{-6} - 1×10^{-5} mol dm⁻³ koncentrációjú) hidrogénperoxid képződött (1.18.ábra).



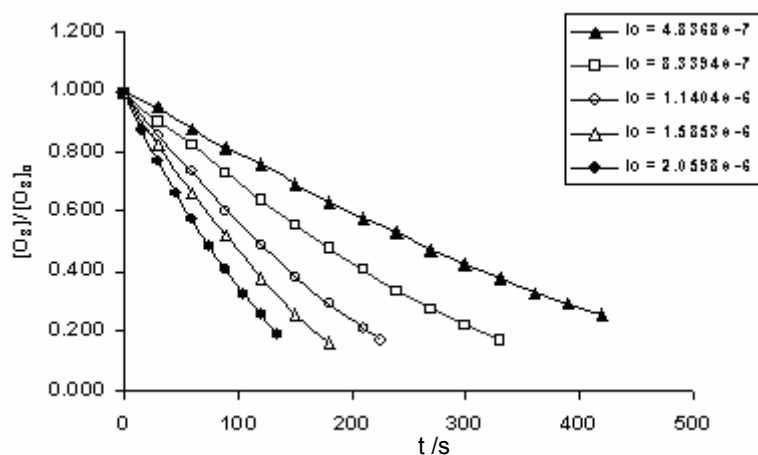
1.18. ábra. Az ózonnal való telítés során képződő hidrogénperoxid az oldat pH-jának függvényében

Ezek után kérdésessé vált, hogy lehet-e az ózon saját bomlását vizsgálni, ha hidrogénperoxidtól mentes ózonoldatot sem lehet előállítani. Érdeemes megjegyezni, hogy hasonló „csapdahelyzetet” eredményezett az ózon koncentrációváltozásának direkt

spektrofotometriás követése a 254 nm-en mérhető, egyébként jelentős ($\epsilon=3010 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) fényelnyelése alapján. A spektrofotométer fényútjába helyezett küvetában lévő, folyamatosan megvilágított ózonoldat bomlása ugyanis sokkal gyorsabb volt, mint amikor csak meghatározott időnként vett minta fényelnyelését mértük. Ezért ezen spektrofotometriás méréseinket a továbbiakban mindig speciálisan leszűkített réssel és csak a spektrum felvételének idejére való megvilágítással mértük.

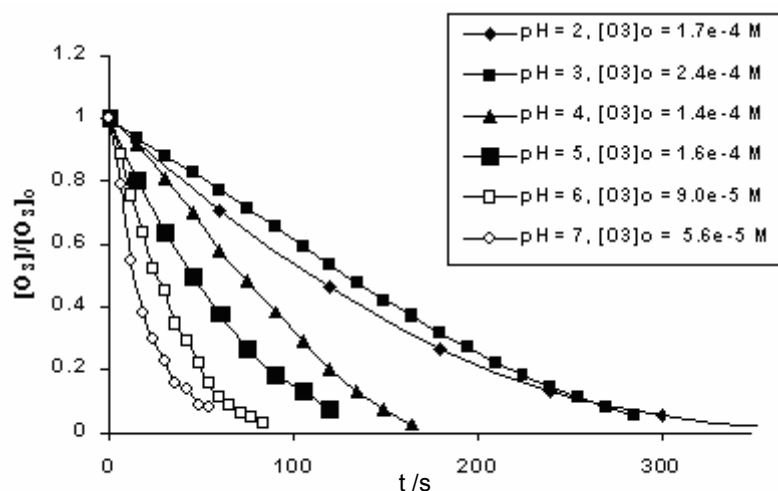
Ezen tapasztalatok azt mutatták, hogy az ózon bomlásának kinetikája még számos ponton tisztázatlan, és a felmerülő kérdéseket a gyakorlati alkalmazhatóság érdekében vizsgálni kell. Ennek érdekében tanulmányoztuk a hidrogénperoxid jelenlétének, illetve az UV fényrel való besugárzásnak a hatását az ózon bomlására. A mérések első sorozatában a hidrogénperoxid hatásának vizsgálatához rögzített pH-jú és ionerősségű oldatban mértük az ózon bomlását. Amint az várható volt a hozzáadott hidrogénperoxid mennyiségének növelése növeli az ózon bomlásának sebességét. Hasonló növekedést tapasztaltunk az oldat pH-jának növelésével.

A vizsgálatok következő sorozatában [P19,C3] 254 nm-en sugárzó kisnyomású higanygőzlámpával megvilágított kvarcreaktorban, rögzített pH-n és ionerősség mellett mértük az ózon átalakulását. A megvilágítás mért intenzitását a reaktor és a lámpa közötti távolság változtatásával szabályoztuk. Az ózonbomlás sebessége mind a megvilágítás erősségével, mind a pH növelésével növekedett (1.19. és 1.20. ábrák).



1.19. ábra. Az ózon bomlássebességének változása a megvilágítás erősségével

Ez utóbbi tapasztalat azt jelezte, hogy a bomláshoz jelentős mértékben hozzájárultak gyökös folyamatok. Ennek kiküszöbölése végett az oldathoz gyökfogóként *terc*-butanolt adtunk. A *terc*-butanol koncentrációjának növelésével az ózon bomlásának sebessége a csak fotokémiai bomlásnak tekintett határértékhez tartott.



1.20. ábra. Az ózon bomlásebességének változása a az oldat pH-jával különböző kezdeti ózonkoncentrációkkal mérve

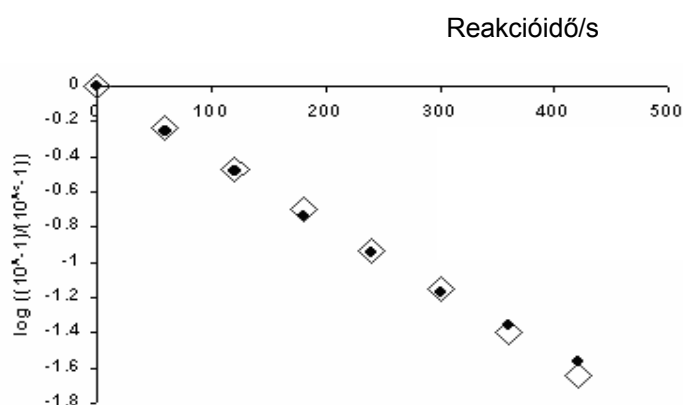
Az ózon gyökreakcióktól mentes fotolitikus bomlásebességére felírható

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \Phi_{O_3} \frac{\phi_{Po}}{V} (1 - e^{-2.303 l \epsilon_1 [O_3]})$$

sebességi egyenlet (ahol Φ_{O_3} az ózonbomlás kvantumhasznosítási tényezője, ϕ_{Po} a fényáram erőssége, V a reaktor térfogata, l az ekvivalens fényút [P19], ϵ az ózon moláris abszorbanciája 254 nm-en és t a reakcióidő). Az ózonképződést leíró sebességi egyenlet integrálásával a

$$\log \frac{10^{\epsilon_1 [O_3] l} - 1}{10^{\epsilon_1 [O_3]_0 l} - 1} = -\Phi_{O_3} \epsilon_1 l \frac{\phi_{Po}}{V} t$$

formulához jutunk. Összevetve a kísérleti adatokkal (1.21. ábra) nagyon jó volt az egyezés.



$$\log \frac{10^{\epsilon_1 [O_3] l} - 1}{10^{\epsilon_1 [O_3]_0 l} - 1}$$

1.21. ábra. Az ózon fotolitikus bomlásának reakcióidő függése (◇ 0,02M; ◆ 0,005 m *tert*-butanol hozzáadása)

1.4. táblázat. A hidrogén-peroxid és/vagy UV sugárzás iniciálta ózonbomlásra javasolt mechanizmus és megállapított sebességi paraméterek [P19,C3]

Sorsz.	Reakció	Sebességi együttható	Irodalom
molekula - molekula reakciók			
(1)	$O_3 + OH^\cdot = HO_2^\cdot + O_2$	48	66
(2)	$O_3 + HO_2^\cdot = O_3^\cdot + HO_2^\cdot$	$(1.57 \pm 0.02) \times 10^7$	paraméterbecslés
(3)	$O_3 + H_2O_2 = HO_2^\cdot + OH^\cdot$	$(1.83 \pm 1.11) \times 10^{-3}$	paraméterbecslés
fotokémiai reakciók			
(4)	$O_3 + H_2O + h\nu = H_2O_2 + O_2$	4.2×10^{-1}	&, saját mérésből
(5)	$H_2O_2 + h\nu = 2 \cdot OH^\cdot$	4.9×10^{-1}	&, saját mérésből
protoncsere reakciók			
(6)	$H_2O_2 = HO_2^\cdot + H^+$	4.5×10^{-2}	67
(7)	$HO_2^\cdot + H^+ = H_2O_2$	2.0×10^{10}	69
(8)	$HO_2^\cdot = H^+ + O_2^\cdot$	3.2×10^5	68
(9)	$O_2^\cdot + H^+ = HO_2^\cdot$	2.0×10^{10}	70
(10)	$HO_3^\cdot = O_3^\cdot + H^+$	3.7×10^4	61
(11)	$O_3^\cdot + H^+ = HO_3^\cdot$	5.2×10^{10}	61
gyök-molekula reakciók			
(12)	$O_3 + OH^\cdot = HO_2^\cdot + O_2$	1.1×10^8	69
(13)	$O_3 + O_2^\cdot = O_3^\cdot + O_2$	5.51×10^9	61
(14)	$H_2O_2 + OH^\cdot = HO_2^\cdot + H_2O$	2.7×10^7	70
(15)	$HO_2^\cdot + OH^\cdot = O_2^\cdot + H_2O$	7.5×10^9	72
gyöktranszfer reakciók			
(16)	$HO_3^\cdot = HO^\cdot + O_2$	1.1×10^5	61
(17)	$O_3^\cdot + (H_2O) = HO^\cdot + O_2 + OH^\cdot$	5×10^3	59
(18)	$OH + O_3^\cdot = O_2^\cdot + HO_2^\cdot$	6×10^9	71
gyökrekombinációs reakciók			
(19)	$OH^\cdot + OH^\cdot = H_2O_2$	5.5×10^9	72
(20)	$HO_2^\cdot + HO_2^\cdot = H_2O_2$	8×10^5	73
(21)	$HO_3^\cdot + HO_3^\cdot = H_2O_2 + 2 O_2$	5.0×10^9	68
(22)	$OH^\cdot + HO_2^\cdot = H_2O + O_2$	7.1×10^9	74
(23)	$OH^\cdot + HO_3^\cdot = H_2O_2 + O_2$	5×10^9	68
(24)	$OH^\cdot + O_2^\cdot = OH^\cdot + O_2$	1.01×10^{10}	76
(25)	$OH^\cdot + O_3^\cdot = O_3 + OH^\cdot$	2.5×10^9	73
(26)	$HO_2^\cdot + HO_3^\cdot = H_2O_2 + O_3$	5.0×10^9	*
(27)	$HO_2^\cdot + O_2^\cdot = HO_2^\cdot + O_2$	9.7×10^7	75
(28)	$HO_2^\cdot + O_3^\cdot = HO_2^\cdot + O_3$	1.0×10^{10}	*
(29)	$O_2^\cdot + HO_3^\cdot = OH^\cdot + 2O_2$	1×10^{10}	75
(30)	$O_3^\cdot + HO_3^\cdot = HO_2^\cdot + 2 O_2$	1.0×10^{10}	*
(31)	$O_2^\cdot + O_2^\cdot + H_2O = HO_2^\cdot + O_2 + OH^\cdot$	$1. \times 10^7$	77
(32)	$O_3^\cdot + O_3^\cdot + H_2O = HO_2^\cdot + 2O_2 + OH^\cdot$	9×10^8	76
(33)	$O_3^\cdot + O_2^\cdot + H_2O = HO_2^\cdot + O_3 + OH^\cdot$	$> 10^9$	77

Az elsőrendű reakciók mértékegysége s^{-1} , és a másodrendűeké $M^{-1} s^{-1}$.

& kvantumhasznosítási tényező saját mérésből

*kémia hasonlóság alapján becsült értékek (29, 39).

A reakciókinetikai modellezés szerint érzékeny reakciók

Az érzékenységi tesztben nem vizsgált reakciók

Az összefüggéssel meghatározható volt a fotolitikus folyamat kvantumhasznosítási tényezője. A kapott $0,42 \pm 0,04$ érték jó egyezést mutat a mások^{77,78} által egyéb módszerrel meghatározott értékkel.

A mérési eredmények alapján elvégzett reakciókinetikai szimuláció és paraméterbecslés alapján a 1.3. táblázatban megadott mechanizmust és sebességi paramétereket javasoljuk az ózonbomlás leírásához.

A paraméterbecslés és a szimuláció jóságának megítéléséhez megemlítjük, hogy a 1.19. és 1.20. ábrákon a kihúzott vonalak a szimulációval kiszámított adatokat jelölik. A bemutatott mechanizmussal kapcsolatban érdemes annyit megjegyezni, hogy a mechanizmusba felvett és az irodalomban bizonyítottnak tekintett reakciók közel felére alig volt érzékeny a szimuláció.

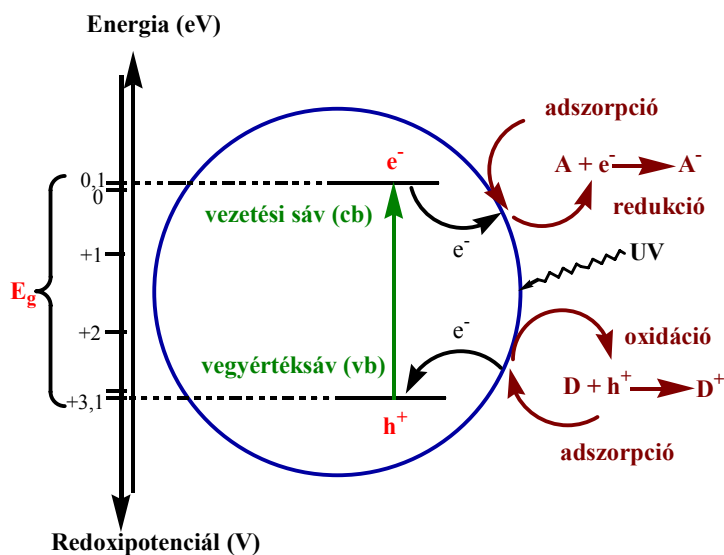
A bemutatott adatokból is látszik, hogy csak nagyon kevés sebességi paramétert becsültünk a saját méréseinkből, tartva magunkat *Elovitz és Gunten*⁷⁹ azon véleményéhez, ami szerint *“..there is a wrongful tendency to “re-evaluate” rate constants measured in carefully determined and controlled systems ... with data measured in relatively complex and less controlled systems.”*

1.5. Heterogén fotokatalízis

A figyelemfelkeltő kutatások eredményeit 1972-ben publikálta *Fujishima és Honda*⁸⁰ akik vizet bontottak fényenergia felhasználásával. Ez a folyamat egy fotokémiai cellában játszódott le egy fény által gerjeszthető félvezető segítségével. Ezen új tudományos eredményekhez kapcsolódó további kutatások tapasztalatait megfogalmazó közlemények révén ez az addig kevésbé frekvenciált tudományterület rohamos fejlődésnek indult, ami a mai napig tart. A kutatások középpontjában ma már nemcsak a napenergia kémiai energiává történő közvetlen átalakítása áll, hanem – több más ígéretes cél mellett – a szerves szennyezők lebontását célzó kísérletek eredményeinek környezetvédelemben való felhasználása is. A területről nagyon jó áttekintés jelent meg *Fujishima és munkatársaitól*.⁸¹

A heterogén fotokatalízis alapja az, hogy egy félvezető megfelelő hullámhosszúságú – a félvezető vegyérték- és vezetési sávjai energiaszintjeinek különbségénél (tiltott sáv) nagyobb energiájú – fénnyel megvilágítva egy elektron a vegyértéksávból a vezetési sávba lép át, és egy pozitív töltésű hibahelyet (lyukat, h^+) hagy maga után. Amennyiben az így kialakult katalizátor felületén van olyan elektrondonor és elektronakceptor, amely képes leadni illetve felvenni elektront úgy, hogy mindkét átalakulás energiaszükségletét fedezze a tiltott sáv

energiája, akkor ez kémiai átalakulások sorozatát indíthatja el. Az 1.22. ábra az elmondott folyamatot szemlélteti.

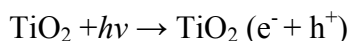


1.22..ábra. A heterogén fotokatalízis folyamatának vázlata

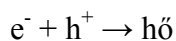
A katalizátor alkalmazása során a vele szemben támasztott egyik alapvető követelmény, hogy az átalakulás végén a katalizátor közel változatlan formában maradjon meg. Ehhez fotostabilisnak (a fotokorrózió miatt csak a széles tiltott sávval rendelkező félvezetők jöhetnek számításba), biológiailag inertnek kell lennie. Bizonyos szempontok (pl. látható fénnel való gerjeszthetőség) miatt az nagyon előnyös, ha a félvezető vezetési és vegyértéksávjai energiaszintjeinek különbsége, vagyis a tiltott sáv szélessége ne legyen nagy. Mindezen feltételeket figyelembe véve a heterogén fotokatalízis gyakorlati felhasználása során a számos félvezető tulajdonságú anyag közül a titándioxid látszik legalkalmasabbnak.

A titándioxid három kristálmódosulata fordul elő a természetben: rutil, brookit és anatáz. A módosulatok közül a rutil a legstabilisabb, a másik két módosulat hevítve rutillá alakul. A brookit előállításuk költséges, ezért a fotokémiai vizsgálatokban általában csak a rutilt és az anatázt használják. Az esetek többségében az anatáz hatékonyabb fotokatalizátor a rutilnál. A fotoaktivitásbeli különbségért elsősorban a felületi hidroxilcsoportok eltérő száma, valamint a különböző oxigén-adszorpció, illetve fényabszorpció készsége tehetők felelőssé.^{82,83}

A titándioxid esetében a



gerjesztési folyamatban keletkező fotogenerált elektronok és lyukak egymással rekombinálódhatnak

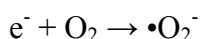


(esetleg az elektronok a vezetési sávban $e^- \rightarrow e^-_{\text{csapdázott}}$ Ti(III)-centrumokat eredményezve csapdázódhatnak).

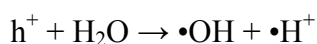
Ahhoz, hogy a gerjesztést követően redoxi reakciók mehessenek végbe teljesülni kell, hogy

- a félvezető vegyértéksávja potenciáljának pozitívabbnak, a vezetési sáv potenciáljának negatívabbnak kell lennie a redoxirendszer akceptor, illetve donor szintje potenciáljánál,
- a töltésátmenet sebességének versenyképesnek kell lennie az elektron-lyuk pár rekombinációjának sebességével.

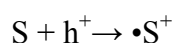
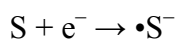
A kémiai átalakulás szempontjából nem kívánatos (igen gyors, nanoszekundum nagyságrendű) rekombináció⁸⁴ valószínűségét csökkenti, ha a félvezető felületén adszorbeálódott termékek képesek redoxireakcióba lépni a fotogenerált elektron, illetve lyuk valamelyikével. Hatékony átalakulás akkor valósul meg, ha a pár mindkét tagja reakcióba léphet valamely adszorbeált anyaggal. Amennyiben az oxidáció és redukció eltérő sebességű, úgy az egyik töltéshordozó felhalmozódik a felületen, növelve a rekombináció valószínűségét. Általánosan elfogadott nézet, hogy oxigén jelenlétében a fotogenerált elektron a felületen adszorbeált oxigént redukálja szuperoxid-gyökion képződése közben



A gerjesztés során létrejövő lyukak a legelfogadottabb felfogás szerint csapdázódhatnak vízmolekulák vagy hidroxidionok közreműködésével, hidroxilgyökök képződése közben⁸⁵



A felületen adszorbeálódott szerves anyag (S) adszorpció-deszorpció és redoxi sajátosságaitól függően mind a fotogenerált elektronnal, mind a lyukkal kölcsönhatásba léphet, vagyis a szerves anyagra történő közvetlen töltésátmenet is lejátszódhat:

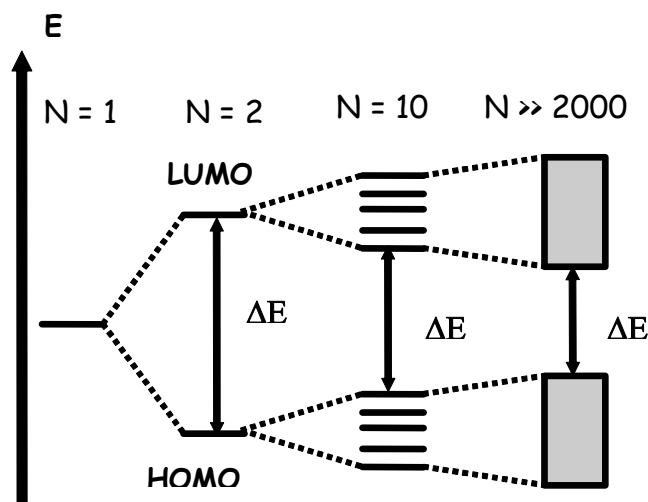


A fentiekben bemutatottak szerint keletkező gyökök további reakciólépéseken keresztül viszik tovább a szerves anyag lebomlásának folyamatát. Az irodalomban a szerzők jelentős hányada elfogadja a vízből illetve OH^- -ionból való OH -gyök képződését és további reakcióit. Néhányaknak viszont kétségük merült fel ezzel kapcsolatban, például kutatócsoportunknak is. Az e területen végzett kutatómunkánk bizonyos hányada ezért éppen erre összpontosul.

A folyamat kinetikáját illetően, a fenti vázlatból kiindulva belátható, hogy a kémiai átalakulásokhoz a reakciósort indító reakciólépéseknek hatékonyan kell versengeniük az elektron-lyuk pár rekombinációjával. Tekintettel arra, hogy a rekombináció rendkívül gyors (nanoszekundum időtartamú) folyamat, a kémiai átalakulás végbemeneteléhez feltételezhető az oxidáló/redukáló anyagféleségek (oxigénmolekula, hidroxidion, víz-molekula, szerves szubsztrátumok) preadszorpciója. A folyamatot a következő lépésekre lehet felbontani:

- a katalizátor felületére irányuló anyagtranszport,
- anyagféleségek katalizátorfelületen való megkötődése (adszorpciója),
- gerjesztés, elektron-lyuk pár képződés,
- töltésszeparáció, részleges rekombináció,
- töltésátadás a felületen adszorbeált komponensek felé,
- kémiai átalakulások a felületen
- deszorpció, a felület rekonstrukciója,
- deszorbeált részecskék esetleges folyadék- vagy gázfázisú reakciói.

A bruttó folyamat reakciósebességét túlnyomórészt adszorpciós modellekkel adják meg. Legelterjedtebben alkalmazott a Langmuir-Hinshelwood modell,^{86,87,88,89,90} melynek alapfeltételezése, hogy a katalizátor felületén az adszorbeált oxigénmolekula, illetve a szintén adszorbeált szubsztrátum reagál és a folyamat sebességét az adszorpciós folyamatok sebessége szabályozza. A kinetikai modellből az következik, hogy a katalizátor fajlagos felületének növelése kívánatos folyamat. Ennek egyik lehetősége a katalizátor szemcseméretének csökkentése. A szemcseméret csökkentés ellen szól, hogy a méretcsökkentéssel növekszik a tiltott sáv energiája, amint azt az 1.23. ábra is szemlélteti.

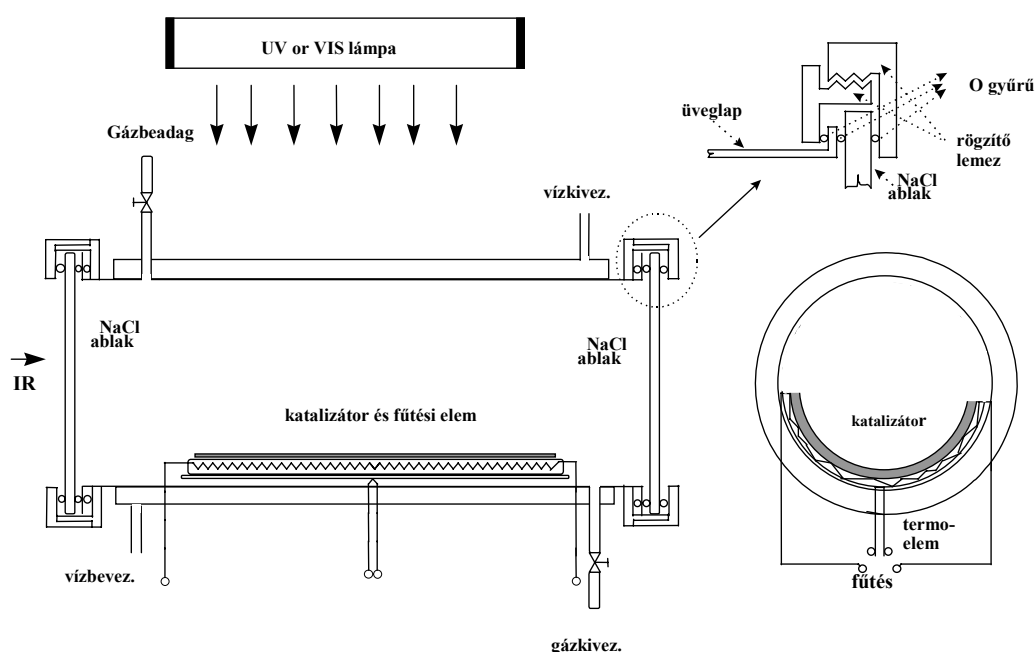


1.23. ábra. A félvezető tiltott sávja energiájának változása a mérettel (N molekulaszámot jelöl).

A fajlagos felület növelésének másik lehetősége pórusos szerkezetű katalizátor kialakítása, aminek hátránya lehet a teljes felület megvilágításának nehézsége.

A fentieket szem előtt tartva, heterogén fotokatalitikus vizsgálataink kémiai és reakciókinetikai vizsgálatához egyfelől alkalmas készüléket szerkesztettünk, másfelől különböző fajta katalizátorokat állítottunk elő, különös tekintettel azok megfelelő adszorpciós képességére.

Gázfázisú vizsgálatainkhoz olyan reaktort terveztünk és építettünk [P11], ami lehetővé tette a reaktortér összetételének folyamatos, a katalitikus átalakítás során *in situ* IR spektrometriás mérését. Az 1.24. ábrán bemutatott vázlat is szemlélteti, hogy a berendezés sztatikus, folyamatos és impulzusüzemű reaktorként is használható.



1.24. ábra. Az IR mérésekre alkalmas reaktorcella vázlata [P11]

A termosztálható, két végén kőso ablakkal lezárt reaktortérben elhelyezhető kvarc félhenger, mint hordozó felülete bevonható katalizátorral. A katalizátor egy fűthető és mérhető hőmérsékletű ágyra helyezhető és ezzel a megoldással tetszőleges módon (választott gázatmoszférában, vagy akár vákuum alatt is) előkezelhető. Az előkezelt katalizátorral elvégezhetők a mérések anélkül, hogy az a környezettel érintkezne (pl. levegő és vízpára kizárásával), vagy esetleg zárt térben (drybox-ban) kellene végezni a katalizátormozgatási műveleteket.

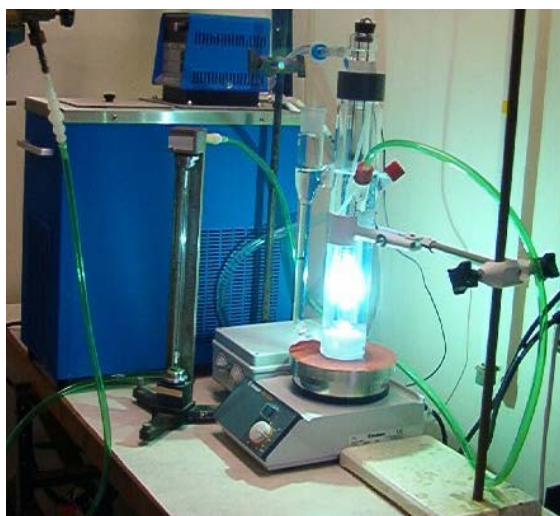
A folyadékfázisú vizsgálatokhoz reaktorként egy nyitott, kettősfalú, termosztált (25 ± 0.2) °C kvarc, vagy üvegedényt használtunk [P9]. Fényforrásul általában 6 db 6 wattos (UV-C, UV-A vagy látható tartományban sugárzó) lámpa szolgált, melyeket a reaktor körül egyenletesen

helyeztünk el. A reaktor és a lámpák közötti távolság változtatásával a megvilágítás intenzitását szabályozhattuk. A berendezést az 1.25. ábrán mutatom be.



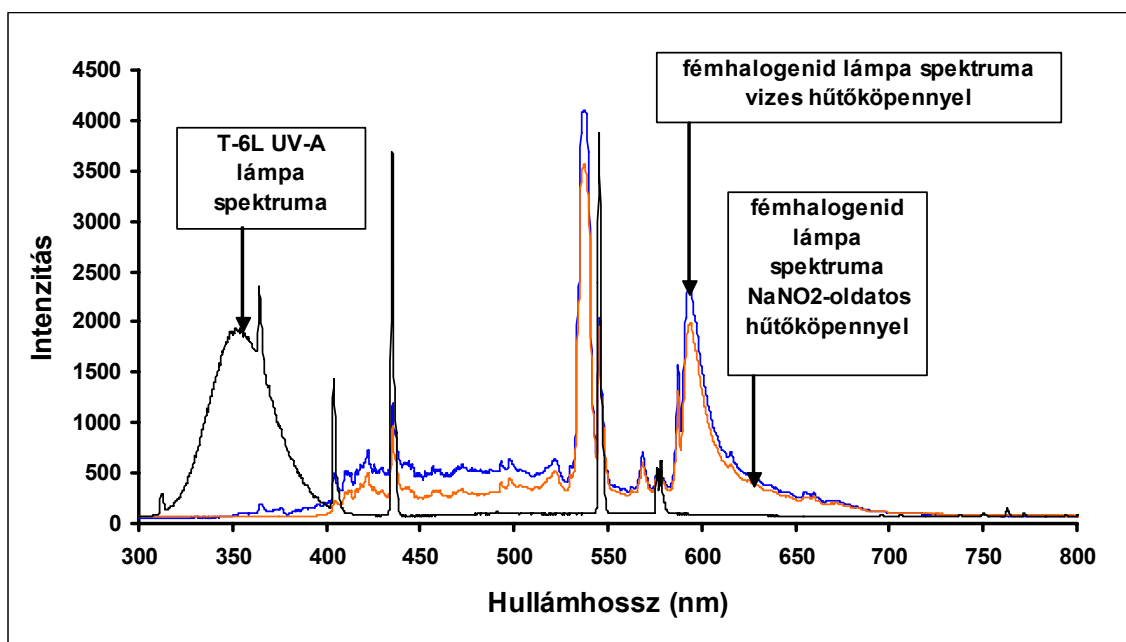
1.25. ábra. Folyadékfázisú vizsgálatokhoz használt, házi építésű reaktor

A folyadékfázisú vizsgálatokhoz használtuk továbbá az 1.26. ábrán bemutatott HERAEUS *Labor-UV-Reaktorsystem 1* reaktort is. A fotoreaktorhoz eredetileg szállított középnyomású higanygőzlámpát egy OSRAM gyártmányú (Power STAR HCI-TC 35W/WDL típus) lámpára cseréltük ki.



1.26. ábra. Folyadékfázisú vizsgálatokhoz használt HERAEUS *Labor-UV-reaktorsystem* típusú reaktor

A képen is látható, hogy a berendezés felépítése olyan, hogy a lámpa a reaktor belsejében kialakított térbe merül be, amit egy vízzel hűtött köpeny választ el a reakciótértől. Ez a kialakítás azért érdekes, mert a hűtőköpenyben nitrit-tartalmú oldat átáramoltatásával biztosítható a lámpa ibolyán túli (UV) összetevőit teljes mértékben való kiszűrése. Az érdekesség kedvéért néhány spektrumot mutatok be az 1.27. ábrán az iménti leírtak szemléltetésére.



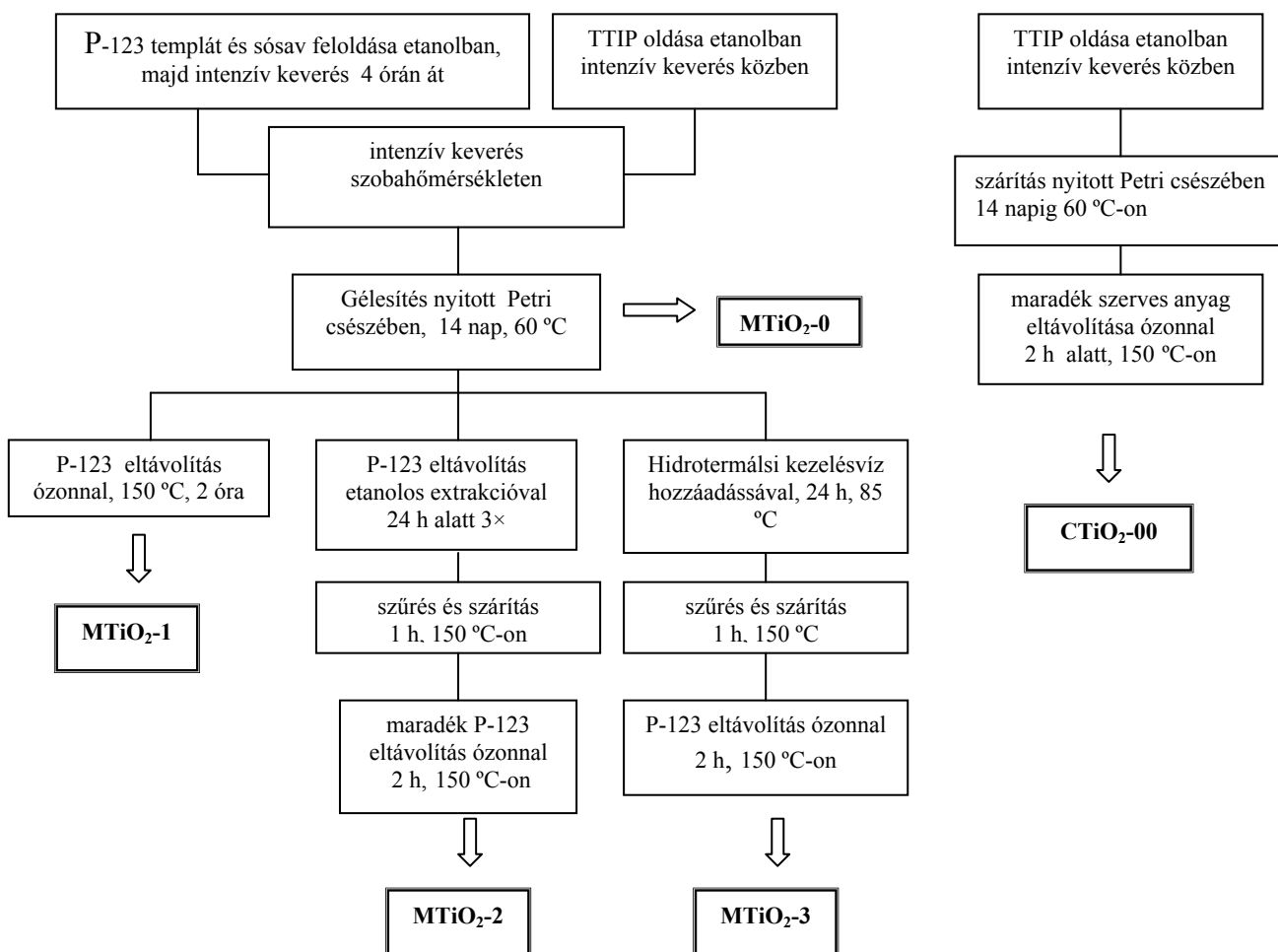
1.27. ábra. Néhány általunk használt lámpa spektruma (saját mérés)

Titándioxid alapú újfajta fotokatalizátorok előállítása során az egyik kutatási célunk a minél nagyobb fajlagos felület kialakítása. Rendezett, mezopórusos szerkezetű szilícium-dioxid előállítása ismert⁹¹, sőt előállítottak már mezopórusos szerkezetű átmenetifém-oxid analógokat is^{92,93,94}. A mezopórusos titán-dioxidot általában úgynevezett szol-gél módszerrel állítják elő, aminek a lényege az, hogy nemvízes oldatban egy alkalmasan választott templát felületére hidrolizáltatják el a szerves titán-vegyületet, majd a templátot (pl. extrakcióval, esetleg égetéssel) eltávolítják. Az előállítások során a probléma általában abban jelentkezik, hogy a templát felületére leválasztott titán-dioxid nem kristályos, hanem amorf szerkezetű fotokatalitikusan nem aktív anyag. Alacsony hőmérsékleten való kristályos anyaghoz jutás esélyei javíthatók hidrotermális leválasztással.⁹⁵ Az amorf/kristályos anyag arányt befolyásolja a szintézisoldat milyensége és pH-ja,⁹⁶ valamint a kezelés hőmérséklete és időtartama⁹⁷.

A katalizátorok előállításánál az egyik célunk nagy fajlagos felületű és kellő fotokatalitikus aktivitással rendelkező anyag előállítása volt. A felület növelésével a fotokatalitikus aktivitás növekedését reméltük/reméljük, tekintettel arra, hogy a szennyezők átalakítása során a kémiai történések döntő hányada a katalizátor felületén játszódik le.

Az általunk alkalmazott szintézismódszer [P29,C11] során P-123 jelzésű blokk kopolimert (összetétele: $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$) használtunk templátként, amit sósavas (0,05M) etanolban oldottunk fel, majd kellő idejű keverés után ehhez adtuk a

titán-izopropoxidot. Megfelelő idejű (több nap) és hőmérsékletű (50°C felett) állásidő után szilárd anyag vált ki és az oldószer elpárolgott. A templát eltávolítására két módszert használtunk, egyfelől teljes mértékben oxidáltuk ózonnal, másfelől a döntő hányadát etanollal extraháltuk és a szervesanyag nyomokat ózonnal távolítottuk el. Az előállítás vázlatát az 1.28. ábrán mutatom be.



1.28. ábra. Mezopórusos titándioxid előállításának folyamatábrája

Az előállított anyagokat többféle módszerrel jellemeztük; kristályszerkezetét röntgen-diffrakcióval, fázisátalakulásait termogravimetriával, szerves anyagtartalmát TOC méréssel és FT-IR spektrometriával, fajlagos felületét N₂-adszorpcióval, morfológiáját transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek készítésével, és fotokatalitikus aktivitását fenol vizes fázisú bontásának sebességével. Az eredményeket az 1.5. táblázatban mutatom be.

1.5. táblázat . Szol-gél módszerrel előállított TiO₂ minták tulajdonságai és változásuk a kezelés hőmérsékletével [P29,C11]

	Nemkezet minta	300 °C 2 óra	300 °C 5 óra	450 °C 2 óra	450 °C 5 óra
MTiO₂-1					
Anatóz tartalom (w/w%)	0	78,9	87,3	90,0	94,5
Kristályméret (nm)	-	13,4	14,9	20,3	22,1
Fajlagos felület (m ² /g)	521	131	128	78	72
Pórustérfogat (cm ³ /g)	0,41	0,23	0,21	0,23	0,20
Pórusátmérő (Å)	1,5	3,6	4,6	5,0	6,7
k _{fenol} (×10 ⁻⁴ s ⁻¹)	-	1,29	1,74	2,31	2,68
MTiO₂-2					
Anatóz tartalom (w/w%)	0	54,3	87,2	88,3	94,8
Kristályméret (nm)	-	10,0	11,6	14,7	16,3
Fajlagos felület (m ² /g)	517	152	110	101	89
Pórustérfogat (cm ³ /g)	0,70	0,52	0,40	0,34	0,31
Pórusátmérő (Å)	7,2	7,2	9,9	10,0	10,0
k _{fenol} (×10 ⁻⁴ s ⁻¹)	-	0,90	0,99	2,97	3,28
MTiO₂-3					
Anatóz tartalom (w/w%)	73,6	80,2	87,2	78,2	71,9
Kristályméret (nm)	5,2	8,4	9,4	A:14,9 R:9,5	A:15,3 R:8,7
Fajlagos felület (m ² /g)	215	171	161	91	89
Pórustérfogat (cm ³ /g)	0,62	0,59	0,56	0,36	0,32
Pórusátmérő (Å)	8,6	11,6	11,7	15,0	15,0
k _{fenol} (×10 ⁻⁴ s ⁻¹)	0,96	1,37	1,53	2,76	2,55
HTiO₂[*]					
Anatóz tartalom (w/w%)	33,7	67,5	74,6	86,2	87,1
Kristályméret (nm)	4,8	7,3	8,3	A:16,2 R: 21,5	A:15,3 R: 8,7
Fajlagos felület (m ² /g)	269	145	115	83	81
Pórustérfogat (cm ³ /g)	0,24	0,22	0,22	0,12	0,12
Pórusátmérő (Å)	3,6	4,2	4,5	6,0	6,6
k _{fenol} (×10 ⁻⁴ s ⁻¹)	1,18	3,15	3,60	5,75	6,64

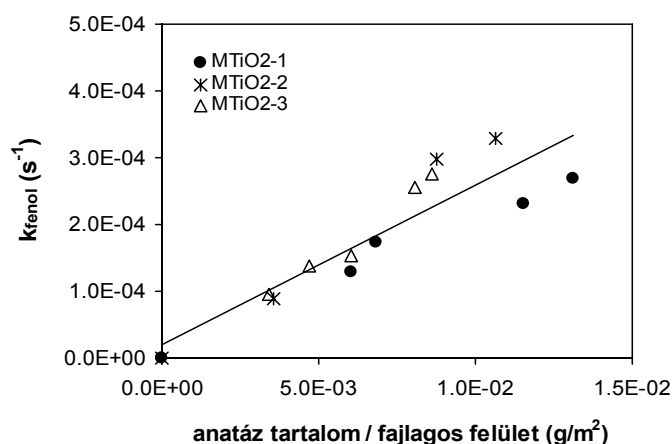
*a HTiO₂ jelű minta HOMBIKAT márkanevű, a kereskedelmi forgalomban kapható katalizátor, bővebbet ld. ^{98,99}

A preparálási módszerre és a vele előállított anyagokra vonatkozó fontosabb megállapítások:

- Nagy fajlagos felületű ámde kristályos szerkezettel és így fotokatalitikus aktivitással sem rendelkező katalizátor állítható elő a bemutatott szintézismódszerrel akkor, ha nem hevítjük 150°C hőmérséklet fölé.
- Minden esetben növekszik a kristályos fázis részaránya és ezzel a katalizátor fenolbontó aktivitása a kezelési hőmérséklet növelésével. Ezzel együtt viszont csökken az anyag porozitása és fajlagos felülete.
- Hosszabb idejű, magasabb hőmérsékletű hőkezelés hatására a mintában növekedik a rutil kristályos fázis részaránya, ami enyhén csökkenti a katalizátor aktivitását.

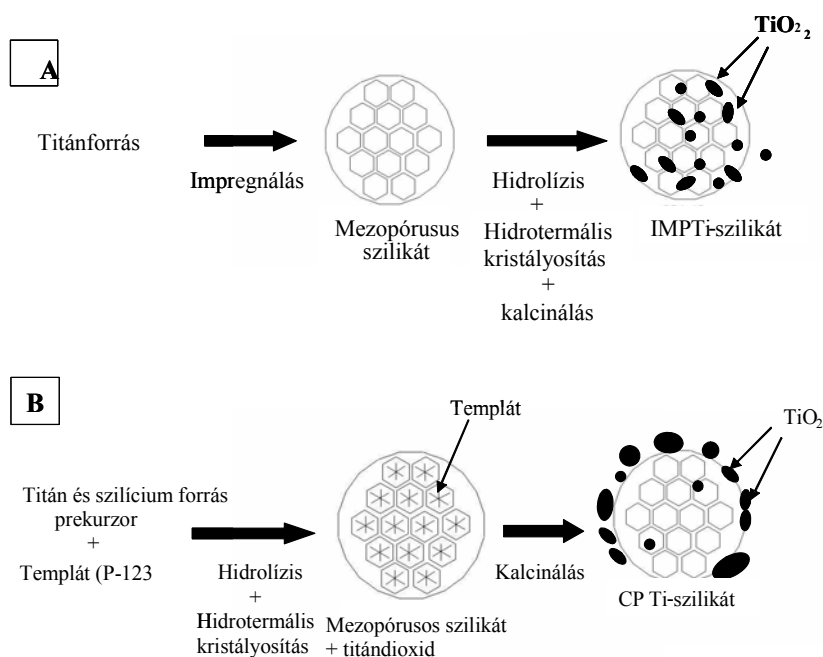
- Hidrotermális kezeléssel ki lehet alakítani viszonylag nagy fajlagos felületű és kristályos szerkezetű (így fotokatalitikus aktivitást is mutató) katalizátort.

Az előállított anyagok fenolbontó kapacitással jellemzett fotokatalitikus aktivitása és anyagszerkezeti tulajdonságai közötti kapcsolatra és az egységnyi fajlagos felületre normált anatáz tartalom és a fenolbontó kapacitás között kielégítő a korreláció, amint azt az 1. 29. ábra is mutatja.



1.29. ábra. Az előállított katalizátorok fenolbontó kapacitásának változása az egységnyi fajlagos felületre normált anatáztartalommal.

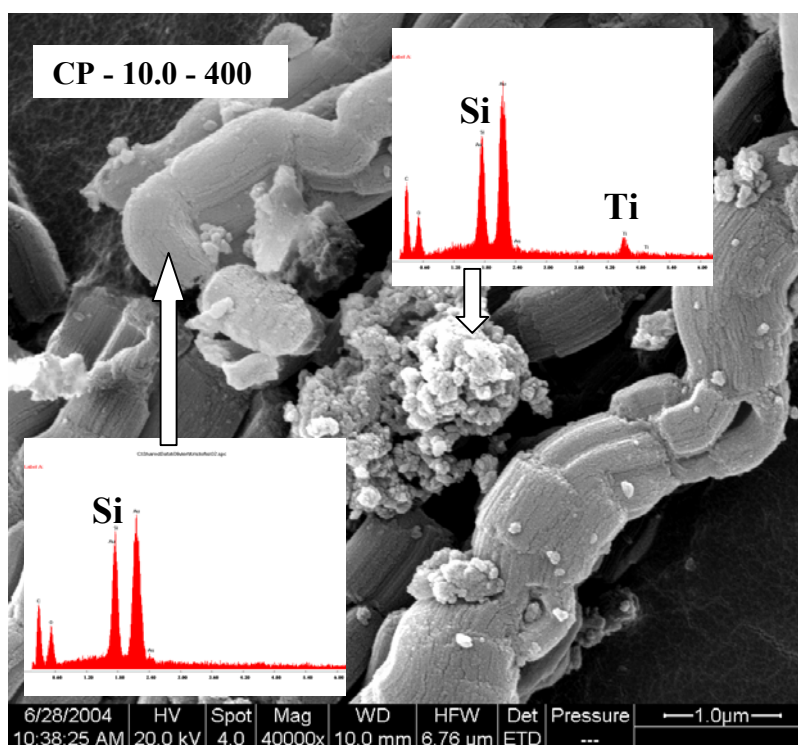
A titándioxid alapú katalizátorok fajlagos felületének növelésének egy másik általunk kidolgozott módszere [P28, C12] szerint a hőkezelést jól bíró, nagy fajlagos felülettel rendelkező mezopórusos szilíciumdioxid felületére építettünk kristályos titándioxidot. A TiO_2 felvitelére két módszert is alkalmaztunk, aminek vázlatát az 1.30. ábrán mutatom be.



1.30. ábra. Titándioxid felvitelének vázlata mezopórusos szilikát felületére (A: impregnációs, B: egyúttelválasztásos módszerrel)

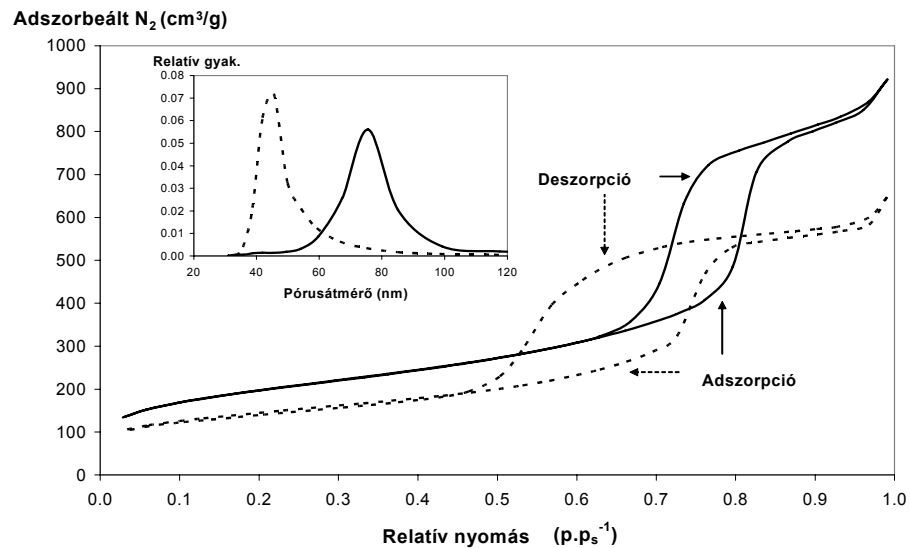
Az egyik (IMP jelzésű) módszernél mezopórusos szilikátot (SBA-15) állítottunk elő szol-gél módszerrel,^{100,101,102} lényegében a mezopórusos titándioxid előállításánál leírtaknak megfelelően (tetrametil-orto-szilikátból P-123 templát használatával) hidrotermális kristályosítással. A kalcinált mezopórusos szilikát felületét titán-izopropoxiddal impregnáltuk, ezt követően ismételt hidrotermálisan kristályosítottuk az anyagot, majd különböző hőmérsékleten (200-600°C között) kalcináltuk. A másik (CP jelzésű) módszernél együtt választottuk le (koprecipitáció) a templát felületére a szilícium- és titándi-oxidot, majd hidrotermális kezelés után az előzőeknek megfelelő hőmérsékleteken kalcináltuk az anyagot. A minták Si- és Ti-tartalmát analizáltuk, továbbá a katalizátorokat és a már felsorolt módszerekkel minősítettük. Katalitikus aktivitásukat triklóretén gázfázisú bontásával jellemeztük.

Elektronmikroszkópos felvételek igazolták, hogy mindkét módszerrel előállított anyag felületén „szigetek” alakulnak ki.



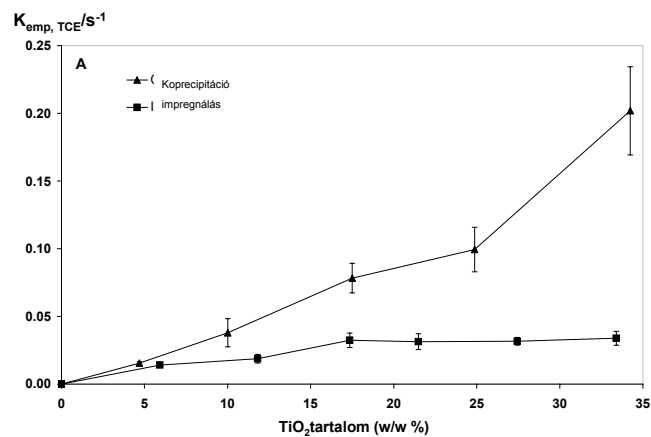
1.31. ábra. Koprecipitációval előállított, 400 °C-on hőkezelt minta elektronmikroszkópos képe és elemanalízise

Energiadiszperzív röntgenanalízissel kombinált pásztázó elektronmikroszkópos (EDX SEM) felvételekkel (1.32. ábra) bizonyítottuk is, hogy a „szigetek” valóban titándioxidból állnak. Az együttleválasztással előállított anyagok valamivel nagyobb adszorpciós kapacitással rendelkeznek (1.32. ábra), mint az impregnálással előállított anyagok, noha fajlagos felületük ($\sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$) alig tér el egymástól.



1.32. ábra. Nitrogén adszorpciós és deszorpciós iztermák és pórusméret eloszlás (szaggatott vonal: impregnációs módszerrel, folytonos vonal: koprecipitációs módszerrel előállított anyagok)

A katalizátorok fotokatalitikus aktivitása a titándioxid tartalmukkal növekedett (1.33. ábra).

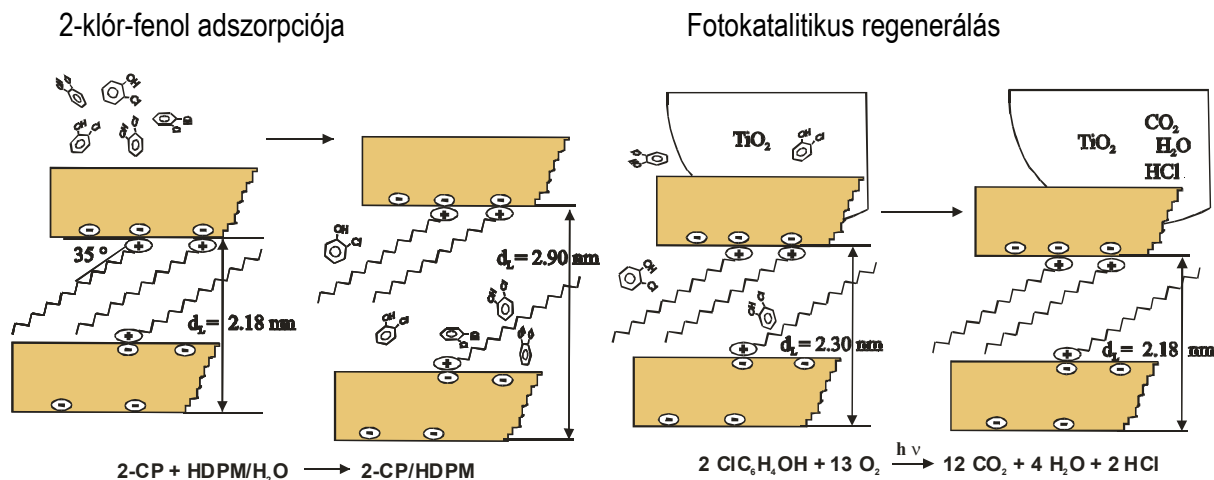


1.33. ábra. A katalizátorok fotokatalitikus aktivitása (TCE bontásával jellemezve)

A növekedés azonban az impregnálással előállított anyagoknál lényegesen kisebb mértékű volt, mint az együttlévasztással készített anyagok esetében. Az utóbbiak katalitikus aktivitása minden esetben nagyobb volt.

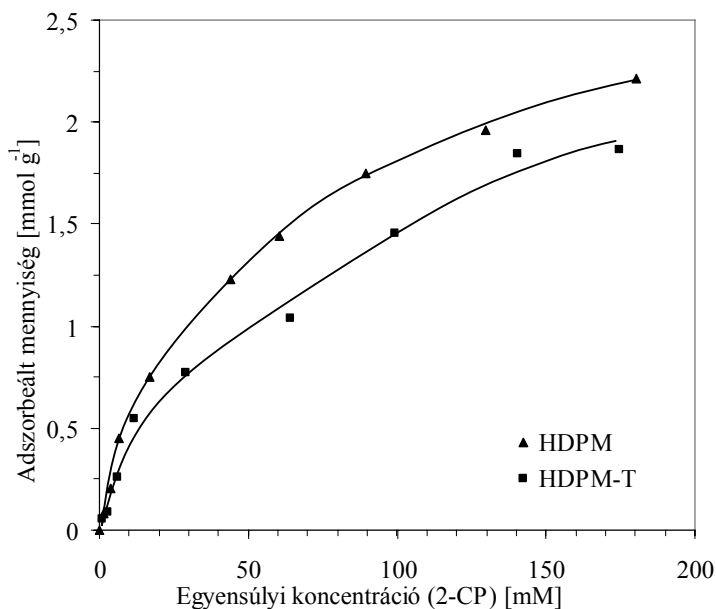
A fotokatalízis egy alkalmazási lehetőségének gondoltuk, hogy a szennyező anyagokat jól megkötő, nagy adszorpciós kapacitású adszorbenseket állítunk elő, ezen megkötjük a

szennyezőket, majd eltávolítva a tisztítandó közegből (levegő, víz) az adszorbenst azt fotokatalitikusan regeneráljuk.



1.34. ábra. Heterogén fotokatalízissel regenerált adszorbens alkalmazásának vázlata

Egyik ilyen anyag volt a hexadecilpiridin-kloriddal organofilizált montmorillonit[†], amely nagyon jó adszorbense a szerves anyagoknak, például az általunk modellként választott 2-klór-fenolnak [P16,P23]. A modellszennyezőnek választott 2-klór-fenolt megkötöttük az organofilizált adszorbensen, majd a kiszűrt adszorbenst titándioxid vizes szuszpenziójában regeneráltuk. Az eljárás elvi vázlatát az 1.34. ábrán mutatom be.



1.35. ábra. Titándioxid leválasztásának hatása (HDPM-T) az organofilizált montmorillonit klór-fenol adszorpciójára

Ennél az eljárásnál azonban az adszorbens és a katalizátor eltérő szemcsemérete miatt nagyon nehéz és energiaigényes az anyagok kiszűrése. Ennek kiküszöbölésére az

[†] Az ötlet és az adszorbens előállítása az SZTE Kolloidkémiai Tanszék, Dékány Imre akadémikus által vezetett kutatócsoportjának érdeme.

organofilizált adszorbens felületére választottunk le szol-gél módszerrel titándioxidot [P23]. Az így előállított anyag adszorpciós kapacitása alig csökkent, mint ahogy azt az 1.35. ábra is demonstrálja.

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások fejlesztése kapcsán végzett tevékenységünket az alábbiakban foglalom össze, amelyek közül néhány **új tudományos eredménynek** is tekinthető:

1/1, Csendes elektromos kisülésben lejátszódó folyamatok kémiai és reakciókinetikai leírására a kisülés mért elektromos jellegzetességein alapuló módszert dolgoztunk ki. Megállapítottuk, hogy

- **egy elektronütközéses reakció sebességi együtthatója csak a reaktor egységnyi térfogatán időegység alatt áthaladó, adott utat megtevő töltésmennyiség ismeretében függetleníthető a készülék (jól mérhető) paramétereitől,**
- **az elektronütközéses reakciók sebességi együtthatói elméletileg is jól becsülhetők az elektron és a célmolekulák közötti kellő energiájú ütközések jól becsülhető számából, ha ismerjük a célra vezető ütközések hatékonyságát (hatáskeresztmetszetét),**
- **az ütközési térben jelenlévő inaktív molekulák (pl. N₂) is lehetnek energiaközvetítő partnerek a célreakció (pl. dioxidból való ózonképződés) szempontjából.**

1/2, Az általunk tervezett és épített Xe-excimer VUV lámpa által kiváltott kémiai átalakulások jellemzésére kinetikai modellt dolgoztunk ki gáz- és folyadékfázisban. Megállapításaink;

- **a lámpa ózontermelése az általunk kidolgozott kinetikai modell alkalmazásával kémiai aktinométerként használható (a lámpa 172 nm-es emisszióján),**
- **vízben a nagyon rövid úthosszúságon elnyelődő fény hatására képződő •H- és •OH-gyökök „kalitkából” való kiszabadulásukhoz gyökfogók szükségesek,**
- **igazoltuk, hogy a VUV sugárzás hatására a víz homolízisével keletkező gyökök egyidejűleg oxidálnak és redukálnak is, azonban a redukáló tulajdonságú •H atom molekuláris oxigénnel való reakciójával képződő •HO₂ gyök már oxidációra hajlandó.**

1.3, UV és UV/VUV sugárzással működő fotoreaktorokat terveztünk és építettünk levegő és vizek szerves szennyezőinek lebontására.

1.4, Hidrogénperoxiddal és/vagy UV sugárzással iniciált ózonbomlás tanulmányozása során bizonyítottuk, hogy az ózon vízben való oldása során mindig képződik hidrogénperoxid, ami a bomlás sebességét növeli. Az ózon bomlására vonatkozóan olyan konzisztens kémiai és

kinetikai mechanizmust javasoltunk és mérési eredményeinkre alapozva sebességi paramétereket pontosítottunk, ami jól leírja az ózon hidrogén peroxiddal és/vagy UV sugárzással iniciált bomlását.

1.5, Heterogén fotokatalitikus vizsgálatokhoz mérési elvet dolgoztunk ki, reaktort terveztünk és szerkesztettünk, amiben az átalakulások in situ FT-IR spektrometriával nyomonkövethetők.

Fontos új eredményeink, megállapításaink;

- **mezopórusos szerkezetű titándioxid előállítására alkalmas módszert dolgoztunk ki,**
- **nagy fajlagos felületű, kompozit fotokatalizátort állítottunk elő az e célra kifejlesztett módszerünkkel, aminek lényege, hogy koprecipitációval a TiO_2 katalizátort mezopórusos szilikát felületére választottuk le,**
- **szennyezők leválasztására alkalmas organofilizált rétegszilikát adszorbens regenerálására módszert fejlesztettünk ki és a módszert minősítettük.**

2. Légszennyező szerves anyagok lebontása

A kutatócsoport munkájának egy jelentős része a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alkalmazásával, gázfázisban lejátszódó folyamatok kémiájának és reakciókinetikai viselkedésének tanulmányozására irányult. Ezen a területen elsődleges cél természetesen a légszennyezők lebontására alkalmas módszerek kidolgozása. Döntően háromféle eljárást alkalmaztunk: csendes elektromos kisülést, UV és UV/VUV fotolízist, valamint heterogén fotokatalízist. Ózont gázfázisú szennyezők lebontására nem alkalmaztunk, ugyanis a megcélzott szennyezők (a biotechnológiai módszereknek ellenálló, zömében halogéntartalmú szénhidrogén származékok) közül gázfázisban gyakorlatilag egyikkel sem reagál szóba jöhető mértékben. A folyamatok behatóbb megismerése végett az első két módszernél oxigén kizárásával is végeztünk vizsgálatokat. Ezt különösen az indokolta, hogy a folyamatok indító lépése, a gyökök generálása többé-kevésbé független volt az oxigén jelenlététől (a heterogén fotokatalízis kivételével), viszont a képződő gyökök oxigén jelenlétében szinte kizárólag azzal lépnek reakcióba, és így csak nagyon áttételesen lehet a termékekből következtetni az indító lépésekre. Oxigén kizárásával viszont a szénatomon párosítatlan elektront tartalmazó szabad gyökök jól megfogható termékekben stabilizálódnak.

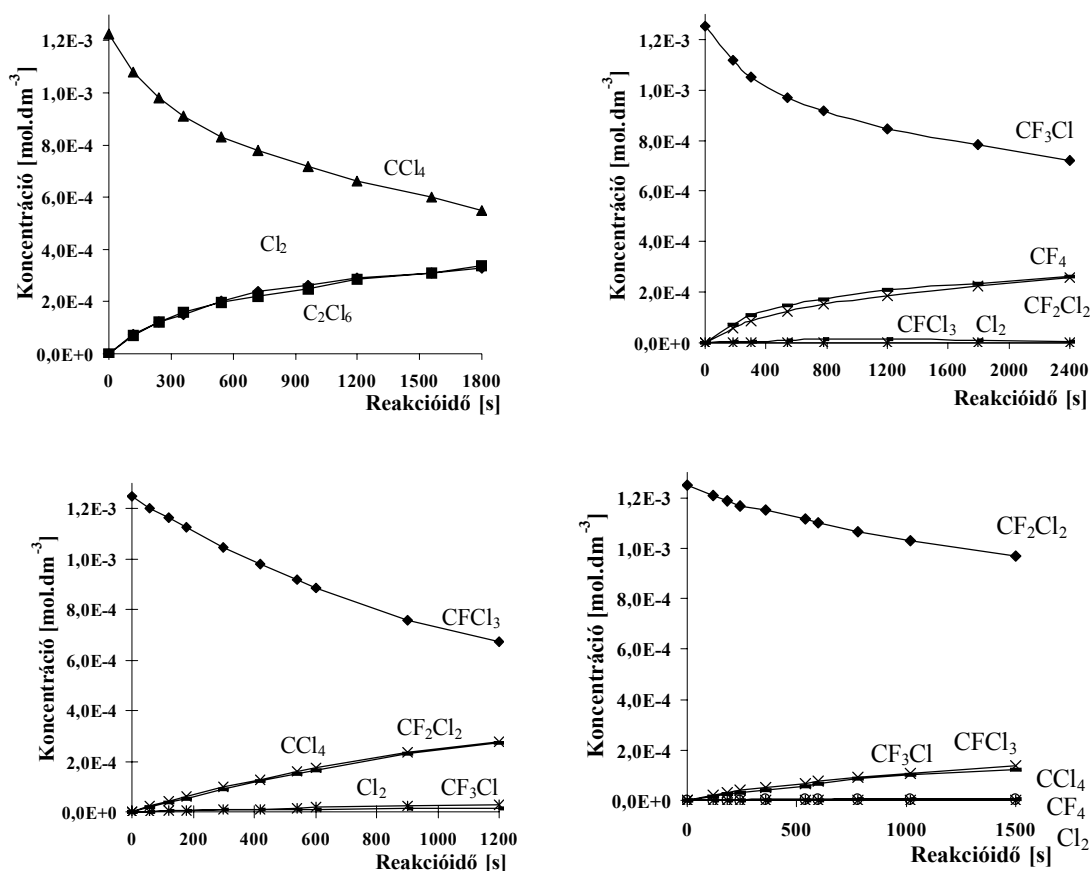
2.1. Szennyezők átalakítása csendes elektromos kisülésben

Az erre irányuló vizsgálataink sorában halogéntartalmú metánszármazékokat (CCl_4 , CHCl_3 , CFCl_3 , CF_2Cl_2 és CF_3Cl) bontottunk. A téma a sztratoszféra ózontartalmának védelmét szolgáló Montreáli Egyezmény és kiegészítései révén is érdekes, nevezetesen az ózonbontó vegyületek (freonok) megsemmisítése szempontjából. A freonok bontásáról több közlemény is született és ennek jó áttekintését adják *Wiersma és munkatársai*¹⁰³. A leggyakrabban elterjedt hőbontásos^{104,105} vagy katalitikus^{106,107} eljárások hátránya, hogy költségesek, de esetenként az átalakítás a katalizátor tönkremeneteléhez is vezethet¹⁰⁸. Nem véletlen, hogy a kutatók megvizsgálták a freonok plazmában való lebontásának lehetőségeit is^{109,110}. Nagyon változatos plazmákat használtak; koronakisülést¹¹¹, csendes elektromos kisülést¹¹² és rádiófrekvenciás (RF) plazmát¹¹³ is.

A munkánk során használt reaktorokban mindkét elektród üveg dielektrikummal fedett, így a reagáló anyagok csak inert és kémiaiilag ellenálló anyaggal érintkeztek. A kiindulási gázkeverék a freonok mellett argont vagy oxigént tartalmazott. A termékeket FT-IR

spektroszkópiával és gázkromatográfiásan, illetve a klórt spektrofotometriásan analizáltuk [P20, P24,D5] .

A 2.1. ábrán néhány jellegzetes példát mutatok be az anyagok átalakulására és bomlás-termékeik felhalmozódására olyan esetekre, amikor a hígítógáz argon. A bemutatott adatokból is jól látszik, hogy a széntetraklorid átalakulása során a C-Cl kötés felszakítása után a keletkező gyökök rekombinálódnak (a keresztrekombinációs termékek természetesen visszaszolgáltatják a széntetrakloridot). A termékspektrumból nem látszik, de nem zárható ki az, hogy széncentrumos gyök általi klóratom elvonás is lejátszódik (ez a reakció nem változtatja meg a reakcióterben a gyökeloszlást.)



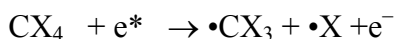
2.1. ábra. Halogéntartalmú metánszármazékok átalakulása és bomlástermékeik felhalmozódása argon atmoszférában.

A klórt és fluort is tartalmazó metánszármazékok esetében egy halogénatom átrendeződés játszódik le. A széntetraklorid termékspektrumával ellentétben meglepő, hogy a termékek között nem találtunk számottevő mennyiségben két szénatomból álló gyök-rekombinációs termékeket. Az átalakulások anyagmérlege (a képződő anyagokban lévő atomok mennyiségét viszonyítottuk az elbomlott anyagból kiszámítható atomok mennyiségéhez) (2.1. táblázat) azt bizonyítja, hogy az átalakulások során a jelentősebb mennyiségben keletkező anyagokat megtaláltuk.

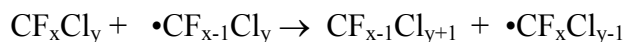
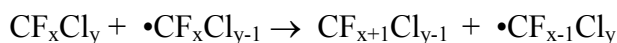
2.1. táblázat. Csendes elektromos kisülésben, argonatmoszférában elbontott anyagokra vonatkozó anyagmérleg
($\Sigma A_{\text{termék}}/A_{\text{elbomlott}} \cdot 100$)

Vizsgált anyag	C-mérleg	Cl-mérleg	F-mérleg	H-mérleg
CCl_4	$99,7 \pm 0,9 \%$	$99,9 \pm 0,9 \%$	-	-
CHCl_3	$95,6 \pm 11,2\%$	$98,6 \pm 7,3\%$	-	$81,1 \pm 12,6\%$
CCl_3F	$98,2 \pm 2,8\%$	$98,4 \pm 2,5\%$	$98,8 \pm 2,3\%$	-
CCl_2F_2	$97,8 \pm 2,5\%$	$98,9 \pm 3,4\%$	$98,9 \pm 3,4\%$	-
CClF_3	$98,3 \pm 1,3\%$	$99,3 \pm 1,2\%$	$99,9 \pm 1,3\%$	-

Az eredmények alapján joggal feltételezhető, hogy az anyagok átalakulása egy



halogénatom leszakadásához vezető elektronütközéses reakcióval indul. Széntetraklorid esetében, mint már említettem, a gyökök saját rekombinációja eredményez átalakulást, míg a freonok esetében az elektronütközéses reakciókban képződő gyökök halogénelvonással átrendeződnek:



A keletkező termékek a kiindulási anyagoktól egy-egy halogénatomban térnek el. Ezen termékek elektronütközéses reakciókban való szétesése és a fenti séma szerinti átalakulása eredményezi a két halogénatomban különböző, lényegesen kisebb mennyiségben képződő termékeket. Nem szabad megfeledkezni arról, hogy a halogénatom és a széncentrumú gyök keresztrekombinációja az analizált termékekhez vezet vissza.

Joggal merülhet fel a kétely, hogy ezek a halogéntranszfer reakciók a mérések során alkalmazott hideg plazmában nem játszódhatnak le számottevő mennyiségben. A válaszadáshoz modelleztük az átalakulások kinetikáját. Az irodalomban nem állnak rendelkezésre az imént bemutatott halogén-átviteli, továbbá (a dolog természetéből fakadóan) az elektronütközéses reakciók sebességi paraméterei. A kellő pontosságú kinetikai leíráshoz azonban szükség volt a paraméterbecslés eredményeitől független adatokra. A vegyületekben lévő kémiai kötések felszakítási energiáinak ismeretében (2.2. táblázat) az elektronütközéses reakciók sebességi együtthatóinak aránya az imént elmondottak szerint kielégítő pontossággal becsülhető a

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{Z_{D,A}}{Z_{D,B}} = e^{-\frac{D_A - D_B}{E\lambda}}$$

összefüggéssel [P3], ahol az A és B indexek az összehasonlítandó reakciókat jelzik. A becsléshez a széntetraklorid elektronütközéses reakcióban való szétesésének paraméterbecsléssel megállapított sebességi együtthatóját használtuk fel, mivel a széntetraklorid átalakulási mechanizmus kellő biztonsággal jellemezhető a szétesés mellett a gyökök

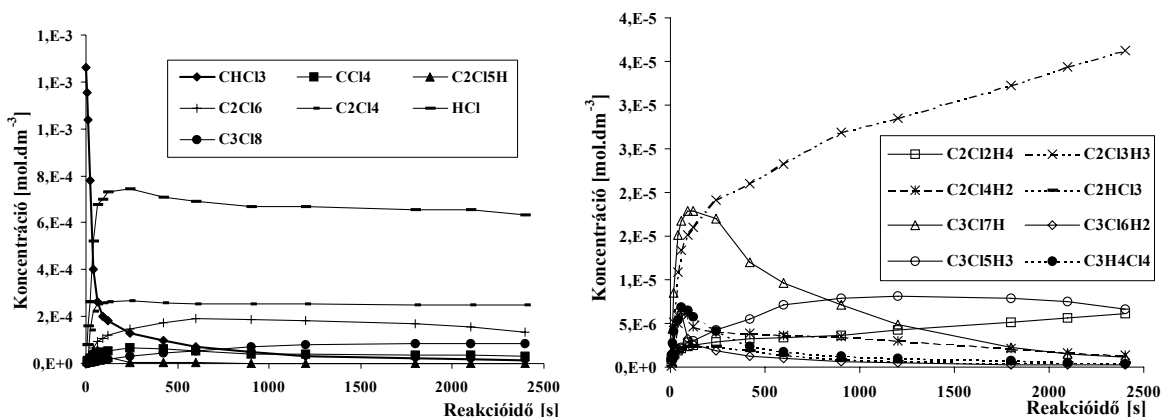
irodalomból jól ismert paraméterű rekombinációival. A számítások eredményeit a 2.2. táblázatban mutatom be.

2.2. táblázat. A vizsgált vegyületekben a kötőfeszítési energiák és az ezekből becsült elektronütközéses reakciók sebességi együtthatói

Sorsz.	Reakció	D_{C-X} / eV	k_{sorsz}/k_1	k [s ⁻¹]
1	$\text{CCl}_4 + e^* \rightarrow \cdot\text{Cl} + \cdot\text{CCl}_3 + e$	2,94	1	$4,15 \cdot 10^{-4}$
2	$\text{CF}_3\text{Cl} + e^* \rightarrow \cdot\text{F} + \cdot\text{CF}_2\text{Cl} + e$	5,07	0,030	$1,26 \cdot 10^{-5}$
3	$\text{CF}_3\text{Cl} + e^* \rightarrow \cdot\text{Cl} + \cdot\text{CF}_3 + e$	3,73	0,079	$3,28 \cdot 10^{-5}$
4	$\text{CF}_2\text{Cl}_2 + e^* \rightarrow \cdot\text{F} + \cdot\text{CFCl}_2 + e$	4,79	0,031	$1,29 \cdot 10^{-5}$
5	$\text{CF}_2\text{Cl}_2 + e^* \rightarrow \cdot\text{Cl} + \cdot\text{CF}_2\text{Cl} + e$	3,58	0,199	$8,27 \cdot 10^{-5}$
6	$\text{CFCl}_3 + e^* \rightarrow \cdot\text{F} + \cdot\text{CCl}_3 + e$	4,50	0,024	$1,01 \cdot 10^{-5}$
7	$\text{CFCl}_3 + e^* \rightarrow \cdot\text{Cl} + \cdot\text{CFCl}_2 + e$	3,16	0,569	$2,36 \cdot 10^{-5}$
8	$\text{CHCl}_3 + e^* \rightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{CCl}_3 + e$	3,34	0,192	$7,96 \cdot 10^{-5}$
9	$\text{CHCl}_3 + e^* \rightarrow \cdot\text{Cl} + \cdot\text{CHCl}_2 + e$	3,51	0,143	$5,94 \cdot 10^{-5}$

Az elektronütközési reakciók sebességi együtthatóinak így elvégzett becslésével már modellezhetők voltak a mért átalakulások kinetikai görbéi. A szimulációval kapott eredmények jól illeszkednek a mérési pontokhoz.

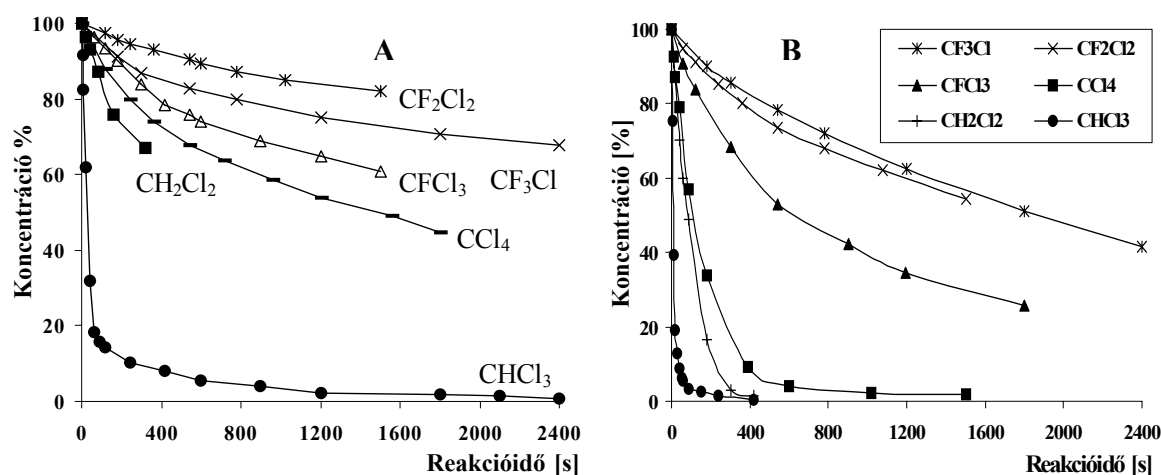
Egészen más a helyzet akkor, ha hidrogéntartalmú vegyületet bontunk el. Az ezen mérés-sorozatban vizsgált kloroform lényegesen gyorsabban bomlik (2.2. ábra), mint a H-atomot nem tartalmazó metánszármazékok.



2.2. ábra. A kloroform bomlástermékei csendes elektromos kisülésben, oxigénmentes (argontartalmú) gázelegyenben

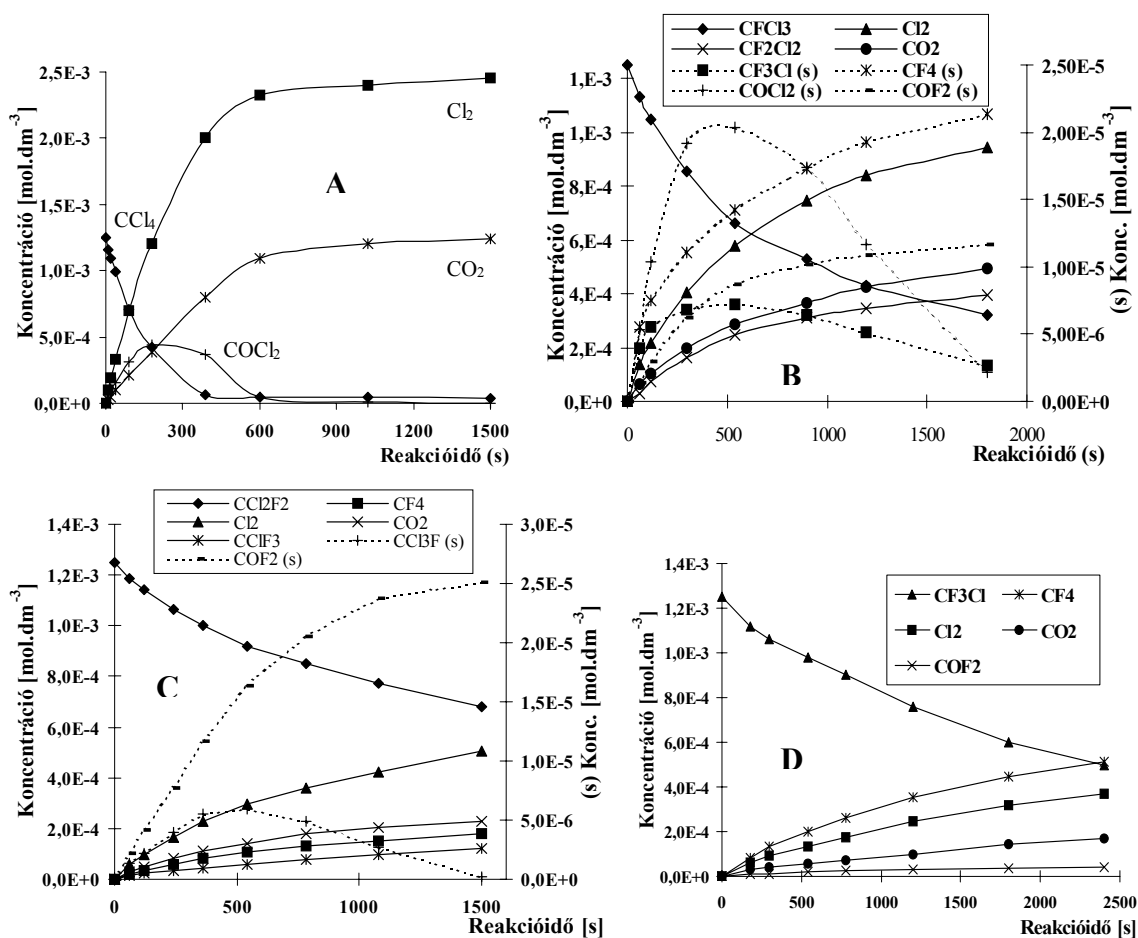
Az elektronütközéses reakciók sebességeinek becslésével az derül ki, hogy a kloroform bomlási sebessége közel százszorosan meghaladja az elektron-ütközéses reakció sebességét. Nagyon meglepő, hogy már nem túl nagy konverzióknál kialakulnak három szénatomos termékek is a két szénatomot tartalmazók mellett, ami azt jelzi, hogy oxigén távollétében megindul az oligomerizáció.

Az oxigéntartalmú gázelegyekben [D5] az összes metánszármazék bomlása felgyorsult, amint azt a 2.3. ábrán bemutatott eredmények is illusztrálják.



2.3. ábra A halogéntartalmú metánszármazékok bomlása argon (A) és oxigén (B) atmoszférában

A bomlássebesség növekedése mellett a termékspektrum is megváltozott (2.4. ábra). Nem meglepő, de leszögezendő tény, hogy halogéntartalmú metánszármazék jelenlétében ózonképződést nem tudtunk kimutatni. Széntetraklorid bontásakor foszgén köztitermék képződésével az átalakulás végterméke széndioxid és klórgáz.



2.4. ábra. Halogéntartalmú metánszármazékok bomlása és bomlástermékek felhalmozódása oxigén atmoszférában(A:széntetraklorid, B: trikloro-fluorometán, C: dikloro-difluorometán, D: trifluoro-klorometán)

A fluortartalmú metánok bomlásában is megjelentek átmeneti termékként a karbonil halogenidek (foszgén típusú vegyületek), és minden esetben volt széndioxid a bomlástermékek között.

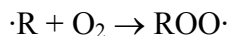
A freonok bomlásának mechanizmusában azonban domináns maradt a halogénatom átrendeződés, hasonlóan az argonatmoszférában mértékhez. Lényeges különbség azonban, hogy míg argonatmoszférában az eredetnél egy-egy halogénatomban eltérő metánszármazékok mennyisége megegyezett, addig oxigénatmoszférában az eggyel több fluoratomot tartalmazó metánszármazék viszonylagos mennyisége az eggyel több klóratomot tartalmazóéhoz képest megnőtt. Olyannyira így van ez, hogy például a trifluór-klórmétán átalakulásában már difluór-diklórmétánt nem is tudtunk kimutatni.

2.3. táblázat Csendes elektromos kisülésben, oxigénatmoszférában elbontott metánszármazékokra vonatkozó anyagmérleg ($\Sigma A_{\text{termék}}/A_{\text{elbomlott}} \cdot 100$)

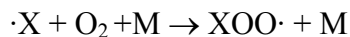
Vizsgált anyag	C-mérleg	Cl-mérleg	F-mérleg	H-mérleg
CCl_4	$99,34 \pm 2,7\%$	$98,2 \pm 2,9\%$	-	-
CHCl_3	$99,9 \pm 1,5\%$	$99,03 \pm 1,1\%$	-	hiány
CCl_3F	$99,4 \pm 2,1\%$	$99,1 \pm 2,2\%$	$98,3 \pm 4,6\%$	-
CCl_2F_2	$99,7 \pm 2,8\%$	$99,7 \pm 3,1\%$	$99,4 \pm 2,7\%$	-
CClF_3	$99,6 \pm 2,1\%$	$99,5 \pm 2,2\%$	$99,4 \pm 2,8\%$	-

Itt is felmerülhet persze a gyanú, hogy esetleg jelentős mennyiségben képződhetnek nem analizált termékek, azonban egyedül csak a hidrogén anyagmérlege volt hiányos (2.3.táblázat), aminek valószínű magyarázata, hogy a hidrogén egy része vízzé alakult át, amelyet azonban FT-IR módszerrel kvantitatívan nem tudtuk analizálni.

Az átalakulások mechanizmusára vonatkozó fejtegetésben abból indulhatunk ki, hogy folyamatok indító reakciólépései az elektronütközés hatására végbemenő, eddig már tárgyalt (a 2.2. táblázatban is összegyűjtött) molekulaszétesési reakciók. Ezeket követően kézenfekvő átalakulás a képződő gyökökre egy oxigénmolekula addíciója:

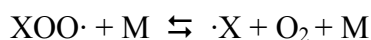


Halogénatomok (X) esetében ez a lépés



hármastütközéssel zajlik le. A reakció sebességi együtthatója klóratomra $5,76 \cdot 10^8$, illetve fluoratomra $1,24 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ s}^{-1}$ O_2 ütközőpartnerrel.¹¹⁴

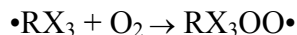
A megfordítható



folyamat sebességi együtthatói a klórra $3,72 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, míg fluorra nézve

$9,6 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$. Egyensúlyhoz közeli állapotot feltételezve a $[\cdot\text{X}]/[\text{XOO}\cdot]$ molarány mindkét esetben meghaladja a 10^{15} értéket, tehát az adott körülmények között ezzel az átalakulással nem kell számolnunk.

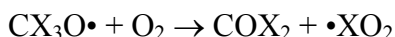
A széncentrumú gyökök esetében is viszonylag nagy sebességgel végbemegy az oxigén



addíciója. A reakció sebességi együtthatója a gyökben ($\cdot\text{RX}_3$) lévő fluoratomok számának növekedésével nő, a CCl_3 , CCl_2F , CClF_2 , CF_3 sorban rendre $5,4 \cdot 10^{-4}$, $3,3 \cdot 10^{-3}$, $7,7 \cdot 10^{-3}$ és $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$ értékű szobahőmérsékleten³⁰. Az így képződő peroxo-gyökök legvalószínűbb átalakulása a jól ismert RUSSEL-mechanizmus szerint



oxogyököket és oxigént eredményez. Az oxogyökök további reakcióinak egyik lehetősége oxigén hatására bekövetkező

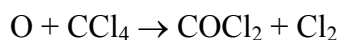


szétesés, ami foszgén típusú vegyületet és a már tárgyalt peroxogyököket eredményezi. A végeredményt illetően erre vezet az oxogyök unimolekuláris

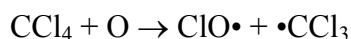


szétesése is. Megjegyzendő azonban, hogy ezen unimolekuláris bomlás csak akkor megy végbe, ha klóratom leszakadására van lehetőség. A $\text{CCl}_3\text{O}\cdot$ gyök szétesés sebességi együtthatója ($8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) mintegy nyolc nagyságrenddel nagyobb, mint a $\text{CF}_3\text{O}\cdot$ gyöké. A sebességi együtthatók ismeretében, az általunk alkalmazott körülmények között az unimolekuláris bomlásnak nagyobb a valószínűsége. Ez magyarázatot adhat arra vonatkozóan, hogy a freonok bomlásában a karbonil-halogenid (foszgén) típusú vegyületek között miért nem képződnek klór- és fluor-atomot is tartalmazó származékok, továbbá értelmezi azt is, hogy az oxigén növekvő mértékben növeli a kiindulási anyag bomlását a benne lévő klóratomok számának növekedésével. Oxigén jelenléte a széntetraklorid esetében növelte meg legjobban a bomlásebességet, míg a legkisebb hatással a trifluór-klórmetán bomlására volt. Különösen feltűnő az oxigén bomlásebesség növelő hatása (mintegy harmincszoros) a széntetrakloridnál, ami azzal magyarázható, hogy argon-atmoszférában az átalakulásnak nincs láncciklusa, oxigén jelenlétében azonban a klóratom általi klórelvonás révén keletkező triklórmetil-gyökre való oxigénaddíciót követő, fent ismertetett átalakulások révén visszatermelődik a láncot vivő klóratom.

Az irodalom alapos áttekintésével sem találtunk példát az alapállapotú oxigénatom (O^3P) és a teljesen halogén-szubsztituált metánok molekuláris reakcióira. Egy sebességi együttható gyűjtemény¹¹⁵ a

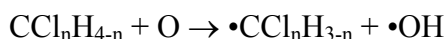


reakcióra ad meg sebességi együttható értéket, ez a reakció azonban, minden bizonnyal nem elemi lépés és feltételezhető, hogy a

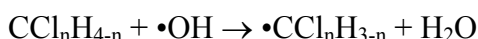


a fentiekben is bemutatott reakciósorok eredménye¹¹⁶. A hivatkozott irodalom szerint a metán hidrogénatomjainak klórra cserélése növeli, fluorra cserélése csökkenti az oxigénatom általi atomelvonási reakció sebességét. Mérési eredményeink is valószínűsítik azt, hogy az oxigén-atomnak nincs számottevő hatása a folyamatok indítására klórfluormetánok esetében. Az oxigén jelentős bomlásebesség-növelő hatása a széntetraklorid átalakulásában a csendes elektromos kisülésben képződő oxigénatom fenti reakciójával jól értelmezhető.

Egészen más a helyzet akkor, ha a modellvegyület hidrogénatomot is tartalmaz. Ebben az esetben a molekuláról való oxigénatom és egyéb képződő gyök általi H-elvonás nagy sebességgel megy végbe. Az oxigénatom általi

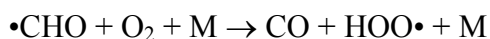
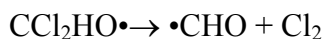


reakció sebességi együtthatója diklórmétán esetében $6 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, míg kloroformmal való reakcióra $3 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. A képződő hidroxilgyök a



reakcióban újabb molekula elbontásával – mérési eredményeinkkel összhangban – jelentősen megnöveli a bomlásebességet. Az így képződő szénatom centrumú gyökökre oxigénmolekula addicionálódik, miáltal peroxo típusú gyökök keletkeznek. Jól szemlélteti a klórmetil-gyökök ezen reakciójának szinte kizárólagos lejátékozódását, hogy az argon-atmoszférában a halometil-gyök révén képződő, viszonylag nagy mennyiségű etán- és propánszármazékok oxigén jelenlétében nem voltak kimutathatók. Igazolja továbbá ezt az is, hogy kloroform bomlásának első szakaszában a peroxo-gyök révén képződő foszgen a legnagyobb mennyiségben keletkező termék.

A kloroform átalakulása során a szénmonoxid megjelenése az oxogyök



átalakulásával értelmezhető.

A sztratoszféra ózonkoncentrációjának globális csökkenését magyarázó kiterjedt, alapos és széleskörűen ismert kutatások eredményei érthetővé teszik, hogy a halometánok oxigén-atmoszférában végbemenő átalakulásaiban ózonképződést nem tudtam kimutatni.

2.2. Vizsgálatok 185 nm-en is sugárzó kisnyomású higanygőz (UV/VUV) lámpával

A 185 nm hullámhosszúságú sugárzás fotonjának energiája kellően nagy számos kémiai kötés felszakításához. A vizsgálat sorozatnak ezen túl az a gyakorlati szempont is mozgatórugója volt, hogy ezen lámpák közönséges fénycső tápegységekkel üzemeltethetők és olcsók, szemben a kereskedelmi forgalomban kapható Xe-excimer lámpákkal (több százszoros a beszerzési árak aránya) míg élettartamuk hasonló (kb. 4000 üzemóra).

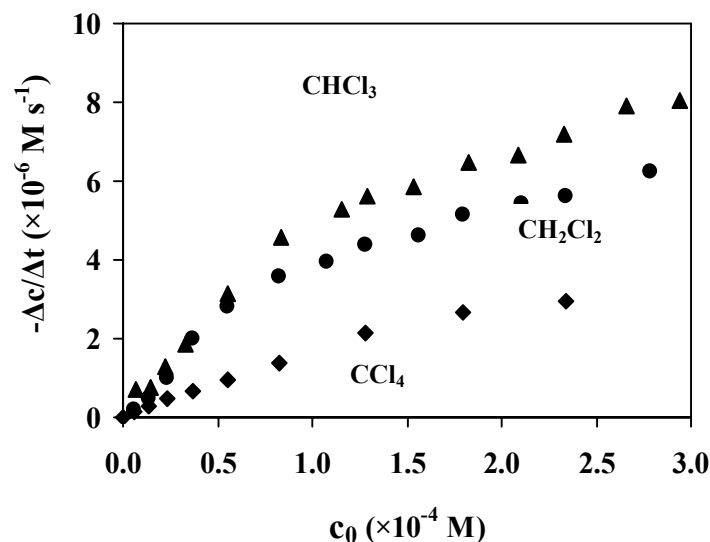
Annak figyelembevételével, hogy a kisnyomású higanygőz (UV) lámpákat kiterjedten alkalmazzák mind légterek, mind vizek fertőtlenítésére, meglepően kevés irodalmi adatot találtunk fotokémiai hatásait illetően. A fellelhető közleményekben is döntően az átalakulások hatékonyságára vonatkozóan találhatunk adatokat, az átalakulások kémiáját és kinetikáját illetően meglehetősen szegény az irodalom.

Vizsgálatainkhoz szinte kizárólag UV/VUV lámpát használtunk, mert a szénhidrogének klórszármazékai közül gyakorlatilag csak a telítetlen vegyületek vihetők reakcióba 254 nm-es besugárzással.

A kísérletek első szakaszában [P30, P31, D7] a vizsgált metánszármazékokat (CCl_4 , CHCl_3 és CH_2Cl_2) nitrogénárammal vittük az 1.14. ábrán bemutatott reaktorba annak reményében, hogy oxigén kizárásával több információt kapunk a termékeloszlásokból és kinetikából az elsődleges folyamatokra vonatkozóan.

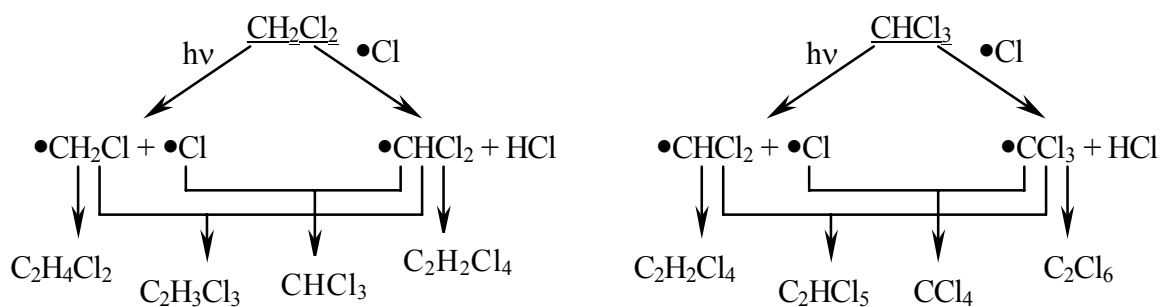
Meglepő módon a széntetraklorid bomlott a legkisebb sebességgel (2.5. ábra) annak ellenére, hogy 185 nm-en a moláris abszorbanciája¹¹⁷ ($\epsilon_{(\text{CCl}_4)} = 1108 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a legnagyobb szemben a kloroform¹⁵ ($\epsilon_{(\text{CHCl}_3)} = 592 \text{ M}^{-1} \text{ m}^{-1}$) és a diklórmétán¹¹⁸ ($\epsilon_{(\text{CH}_2\text{Cl}_2)} = 305 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) kisebb fényelnyelő képességével.

A csendes elektromos kisülés kapcsán bemutatottakhoz hasonlóan az átalakulás ebben az esetben is klóratom leszakadásával indul, amit követ egy klóratom általi hidrogénelvonás. A klóratom általi klórelvonás sebessége ennél 8-9 nagyságrenddel kisebb,^{119,120} ezért bátran kijelenthető, hogy a széntetraklorid gyökös bomlása elhanyagolható a hidrogéntartalmú metánszármazékokhoz képest.



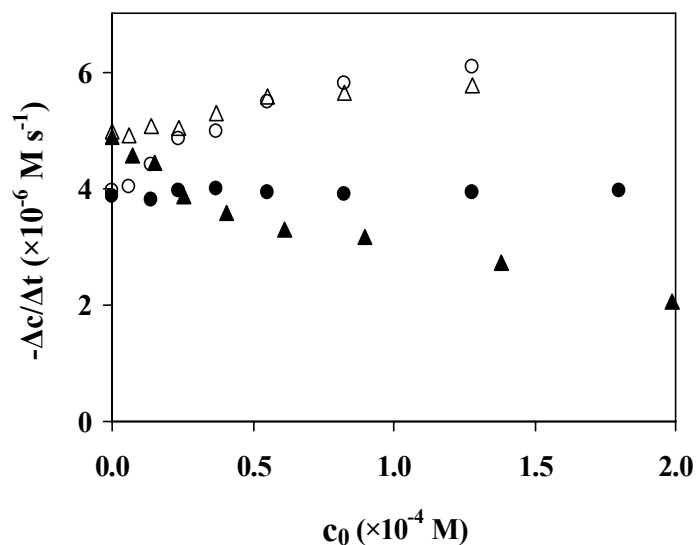
2.5. ábra. A metánszármazékok mért bomlásebessége nitrogénatmoszférában

Az elmondottakat alátámasztja, hogy a kloroform bomlásában (a $\bullet\text{CCl}_3$ és $\bullet\text{Cl}$ rekombinációjával) széntetraklorid, míg a diklórmétán bomlásában – ugyan viszonylag kisebb mennyiségben – kloroform képződött. A jelentős mennyiségben jelenlévő bomlástermékek a klórtartalmú etánok voltak, jellemzően a képződő gyökök kereszt-rekombinációs termékei (mint például 1,1,2- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ a diklórmétán és C_2HCl_5 a kloroform bomlásában). A bemutatott reakcióséma (2.6.ábra) egy valószínű átalakulását mutatja a vizsgált vegyületeknek [P31,C14].



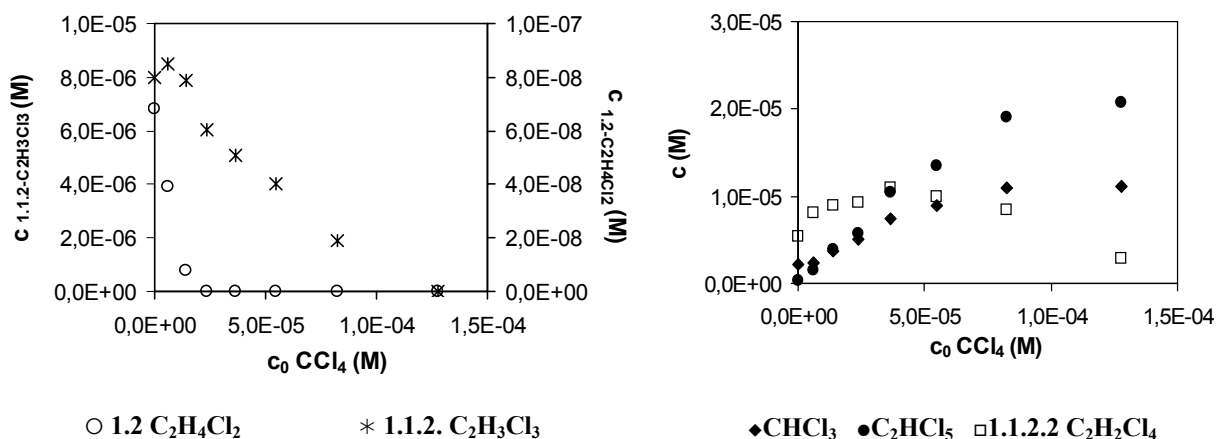
2.6. ábra. A diklórmétán és a kloroform bomlásának vázlata oxigénmentes atmoszférában

Egy következő sorozatban megvizsgáltuk hogyan változik meg egy kiválasztott vegyület bomlásebessége, ha hozzáadunk egy másik klórmétánt változó koncentrációban. A 2.7. ábrán bemutatott eredmények tanúsága szerint a széntetraklorid gyorsítja a másik két vizsgált vegyület bomlását, míg a hidrogéntartalmú metánok csekély módon lassítják egymás átalakulását.



2.7. ábra. Rögzített kiindulási koncentrációjú (0,108 mM) klórmétán bomlássebességének változása egy másik klórmétán hozzáadására nitrogénatmoszférában (jelölések: ○: CCl₄ hozzáadása CH₂Cl₂-hez; △: CCl₄ hozzáadása CHCl₃-hoz; ●: CHCl₃ hozzáadás CH₂Cl₂-hez; ▲: CH₂Cl₂ hozzáadása CHCl₃-hoz)

A fenti reakciósema és az elmondottak alapján ez könnyen belátható, mert a széntetrakloridból keletkező klóratom rekombináció helyett egy H-elvonási lépésben a H-tartalmú metánszármazékokkal reagál, míg a diklórmétán és a kloroform keverékében a fokozatosan növelt koncentrációjú metánszármazék lesz a domináns reakciópartner. Jól látszik ez, ha vetünk egy pillantást a keverékek átalakulása során képződő termékekre. A 2.8. ábra egy olyan kísérletsorozat termékeloszlásának változását mutatja, ahol rögzített (0,108 mM) koncentrációjú diklórmétánhoz adagoltunk változó mennyiségben széntetrakloridot.



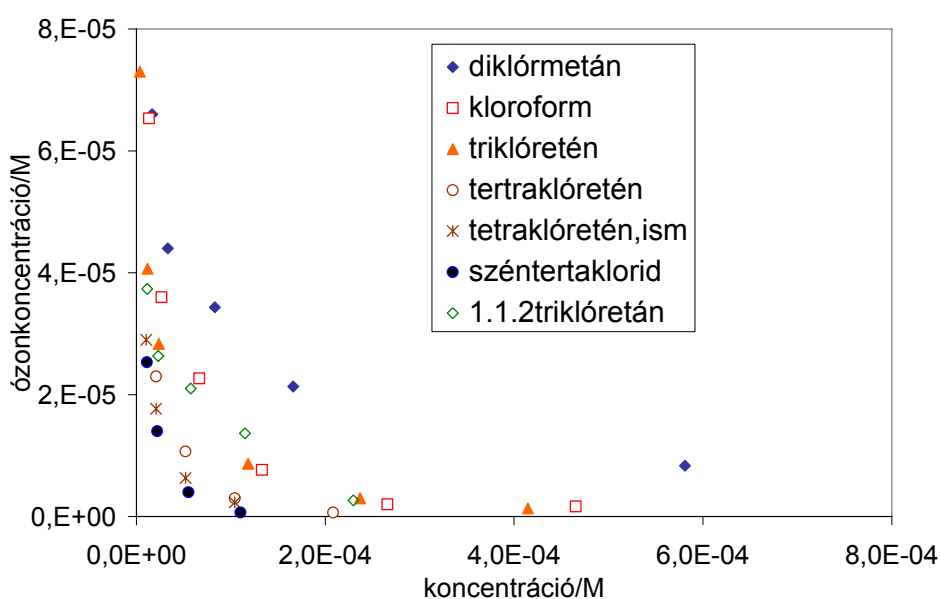
2.8. ábra Széntetraklorid koncentrációváltozásának hatása a diklórmétánból képződő bomlástermékekre nitrogén-atmoszférában

Amint azt a bemutatott ábra is jól szemlélteti, a diklórmétánból képződő gyökök rekombinációs termékeinek mennyiségét csökkenti a széntetraklorid hozzáadása,

ugyanakkor a növekszik a két kiindulási anyagból képződő gyökök keresztrekombinációs termékeinek mennyisége. Hasonlóan növekszik a diklórmetil-gyök és a klóratom rekombinációjával képződő kloroform mennyisége is.

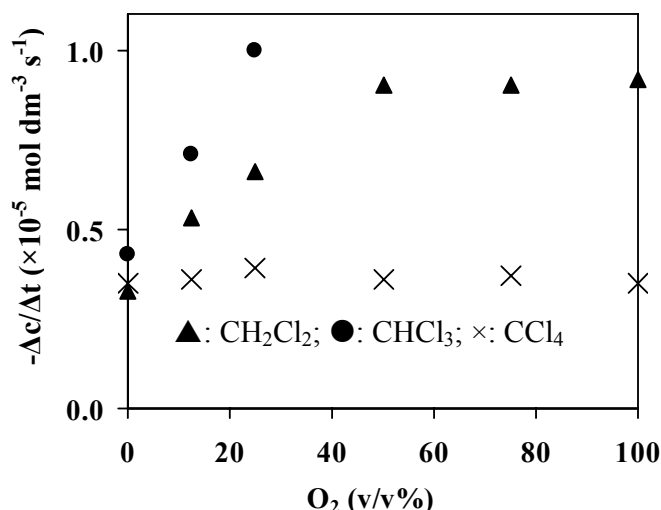
Az oxigén-atmoszférában elvégzett vizsgálatsorozatban elsőnek azt döntöttük el, hogy az atomos oxigén reagál-e a klórmétánokkal. Ózon ugyanis O-atom ($\bullet\text{O}\bullet$) keletkezése révén képződik a 185 nm hullámhosszúságú sugárzás hatására, mivel a molekuláris oxigénnek ezen a hullámhosszúságon elegendően nagy a fényelnyelése¹²¹ ($\epsilon = 36 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Kihasználva azt, hogy az ózon 254 nm-es sugárzás hatására szétesik atomos oxigént produkálva, ózon/oxigénatmoszférában csak UV sugárzással világítottuk meg az imént vizsgált klór-métánokat és azt tapasztaltuk, hogy gyakorlatilag nem alakulnak át, miközben az ózon elbomlik.

A következő mérési sorozatban megvizsgáltuk hogyan csökkentik a klórozott szénhidrogének a 185 nm-en is sugárzó (UV/VUV) lámpa ózontermelő képességét. A 2.9. ábrán bemutatott eredmények szerint ez a csökkentés jelentős. A sztratoszféra ózonkoncentrációjának csökkenésére vonatkozó kiterjedt ismeretek alapján várható volt, hogy a hidrogént is tartalmazó szénhidrogének inhibíciós hatása kisebb.



2.9. ábra. Klórozott szénhidrogének hatása a VUV lámpa ózontermelésére

Érdekes volt megvizsgálni azt, hogy az oxigén koncentrációjának növelésével hogyan változik a klórtartalmú metánok bomlásának sebessége. A 2.10. ábra adatai szerint a széntetraklorid bomlásának sebessége gyakorlatilag nem függ attól, hogy oxigén van-e a gázatmoszférában, viszont a hidrogéntartalmú metánok bomlása felgyorsul az oxigén koncentrációjának növelésével.



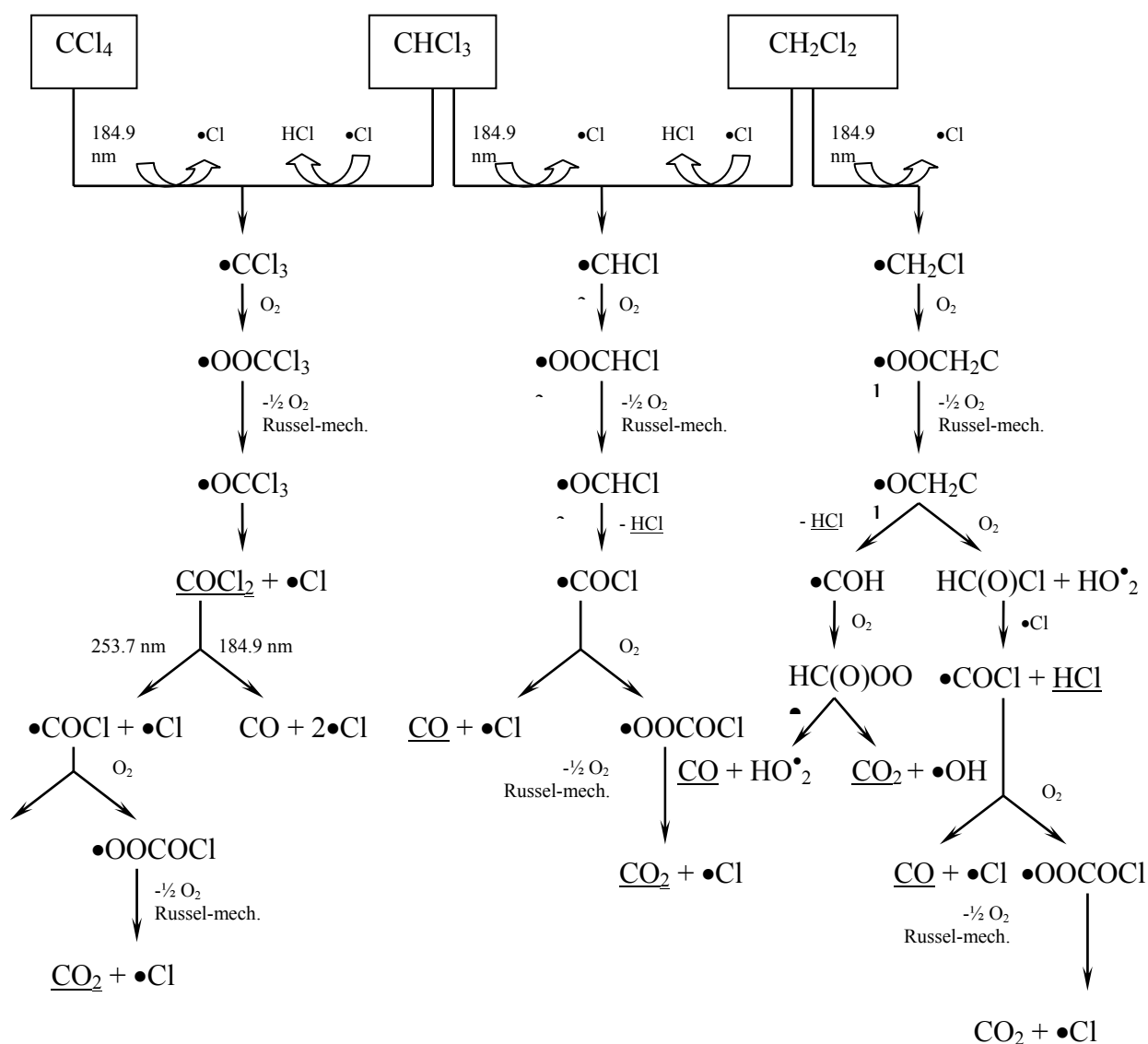
2.10. ábra. Oxigén hatása a klórmétánok bomlásának sebességére

Természetesen a termékspektrum is jelentősen megváltozott, ha a reakcióelegy oxigént is tartalmazott. Fő bomlástermék a CO_2 , CO , COCl_2 (ami a CH_2Cl_2 bomlásában csak nyomokban volt kimutatható) és HCl (a CCl_4 széntetraklorid kivételével) voltak. Ez utóbbi termék egyértelműen arra mutat, hogy klóratom általi H-elvonás jellemző reakció az átalakulások során. Látszott ez abból is, hogy ha a kiindulási reakcióelegyben növeltük a vízgőz tartalmát, akkor a HCl képződés sebessége lecsökkent, jelezve az O-atom általi vízről való H-elvonásban képződő OH-gyök kompetícióját.

Érdemes továbbá megjegyezni, hogy a számított kvantumhasznosítási tényezők (az egy elnyelt foton hatására elbomló molekulák száma) széntetraklorid esetében annak koncentrációjától függetlenek (egyhez közeli) értékek, míg a H-tartalmú metán-származékoknál azok kiindulási koncentrációjával növekedett a kvantumhasznosítási tényező, megközelítve a tíz egységet.

Összességében az oxigén jelenlétében végbemenő fotolitikus kémiai átalakulásokra a 2.11. ábrán bemutatott reakciósémát javasoljuk [P32,C14].

Az elvégzett vizsgálatok gyakorlati alkalmazásokra vonatkozó hasznosíthatóságát illetően megállapítható, hogy a 185 nm-en is sugárzó kisnyomású higanygőz (germicid) lámpák a légtér fertőtlenítése mellett lebontják a légtér szerves szennyezőit is. Alkalmazásuk nem igényel különösebben speciális technikát, hiszen ugyanolyan tápegységekkel és ugyanolyan armatúrákkal üzemeltethetők, mint a világítási célokra elterjedten használatos fénycsővek. Igaz ugyan, hogy átmeneti termékként képződhetnek a kiindulási anyagoknál ártalmasabb köztitermékek is (mint például a foszgén). Tekintettel azonban arra, hogy ezek az anyagok gyorsan elhidrolizálnak és megkötődnek a levegőben lévő lebegő anyagokon, képződésük a gyakorlati alkalmazást jelentősen nem korlátozza.



2.11. ábra A klórtartalmú metánok oxigénatmoszférában végbemenő fotolitikus átalakulásának reakciósémája

2.3. Klórozott etének bontása heterogén fotokatalízissel

Heterogén fotokatalízissel a már bemutatott vegyületek (halogéntartalmú metán-származékok) nem bomlanak olyan mértékben, hogy az gyakorlati szempontból érdekes legyen. Munkánkhoz ezért mi is triklóretént (TCE) és tetraklóretént (PCE) választottunk modellanyagként.

Halogéntartalmú szerves szennyezők heterogén fotokatalitikus lebontására számos vizsgálatot végeztek a kutatók, de egységes felfogás a kémiai mechanizmusra vonatkozóan nem alakult ki.

Az egyik domináló nézet szerint,¹²² diklór-metán, tetraklór-etilén és 1,2-dibróm-3-klór-propán vizes fázisú heterogén fotokatalitikus lebomlásának tanulmányozása során következtettek, a fotogenerált lyuk a vízmolekulával hidroxilgyököt ad, mely gyors ($k \sim 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (általában hidrogénabsztrakciós) reakcióba lép a szerves komponenssel. Bizonyos vizsgálatok szerint¹²³ a klórozott etánszármazékok lebomlási sebessége jó korrelációban van a C-H kötés erősségével, ami azt sugallja, hogy a hidroxilgyök általi hidrogénabsztrakció a sebesség-meghatározó lépés az átalakulásban. Mások jó egyezést találtak a lebomlás sebessége és az adszorbeált anyagmennyiség között^{124,125}, amiből arra következtettek, hogy a lyuk, illetve hidroxilgyök csapdázása közvetlenül megy végbe a felületen.

A levegőben lévő vízgőzből képződő $\bullet\text{OH}$ -gyököt tették felelőssé toluol¹²⁶, illetve klórozott etilének¹²⁷ gázfázisú heterogén fotokatalitikus átalakulása során. Azokban a rendszerekben, ahol nincs jelen vízgőz, ott a titán-dioxid katalizátor felületén lévő OH-csoportok lyuk általi oxidációja során származtatható a $\bullet\text{OH}$ -gyök¹²⁸.

Az egyik jellegzetes nézet¹²⁹ a PCE $\bullet\text{OH}$ -gyök iniciálta bomlását tételezi fel. Illékony szerves vegyületek vízgőz jelenlétében végzett heterogén fotokatalitikus lebontásakor eltérő eredményeket kaptak a lebontandó szerves vegyülettől függően. Toluol fotokatalitikus átalakítása során azt tapasztalták,¹³⁰ hogy a vízgőz jelentősen megnöveli a reakciósebességet, amelyet a vízből keletkező $\bullet\text{OH}$ -gyökök növekvő számának tulajdonítottak. A toluol gázfázisú oxidációjakor azt is tapasztalták¹³¹, hogy vízgőz nélkül a reakciósebesség erőteljesen lecsökken, és a katalizátor deaktiválódik. A TCE heterogén fotokatalitikus átalakulása során kis mennyiségben jelenlévő vízgőz nem változtatja meg a lebomlás sebességét, míg nagyobb mennyiségben sebességcsökkentő hatása érvényesül.¹³² A vízgőz inhibáló hatását elsősorban a szerves anyaggal történő, a felületi aktív helyekért való versengésnek tulajdonítják. Az sem kizárható,¹³³ hogy a vízgőz elősegíti az elektron és lyuk rekombinációját, ezáltal lassítja a lebomlás sebességét.

Az $\bullet\text{OH}$ -gyök által iniciált mechanizmus ellen szól az a kísérleti tény, hogy levegőtől (így vízgőztől is) elzárt katalizátor sok cikluson keresztül megőrzi aktivitását.¹³⁴ A TCE lebontását ^{18}O izotóp tartalmú oxigénnel és vízgőzzel való lebontásánál azt tapasztalták,¹³⁵ hogy a keletkező termékek ^{18}O -t tartalmaznak.

^1H -NMR vizsgálatokat szerint¹³⁶ a TCE heterogén fotokatalitikus átalakulása során száraz körülmények között a felületi OH-csoportokban nincs jelentős változás az átalakulás után,

vagyis az $\bullet\text{OH}$ -gyök által iniciált reakciómechanizmus nem valószínű. Vízmentes körülmények között az $\bullet\text{OH}$ -gyök, mint aktív anyagféleség elhanyagolható szerepét azzal magyarázták,¹³⁷ hogy a PCE és TCE lebomlási sebessége hasonló az átalakulás során, de ezek $\bullet\text{OH}$ -gyökkel való gázfázisbeli reakciósebessége között mintegy egy nagyságrend különbség van. Dimetil-formamidos, vagy acetonitriles oldatban az O_2^- és TCE, illetve PCE reakciósebességének aránya 1,7; míg a klórgyökkel való reakciósebességek aránya 2, vagyis szerintük az aktív oxigén iniciálja a lebomlást.

Van olyan nézet is, ami szerint¹³⁸ aktív oxigénből képződő gyök indítja a lebomlási mechanizmust. Az azonban nem tisztázott, hogy az aktív oxigén atomos vagy molekuláris állapotú.

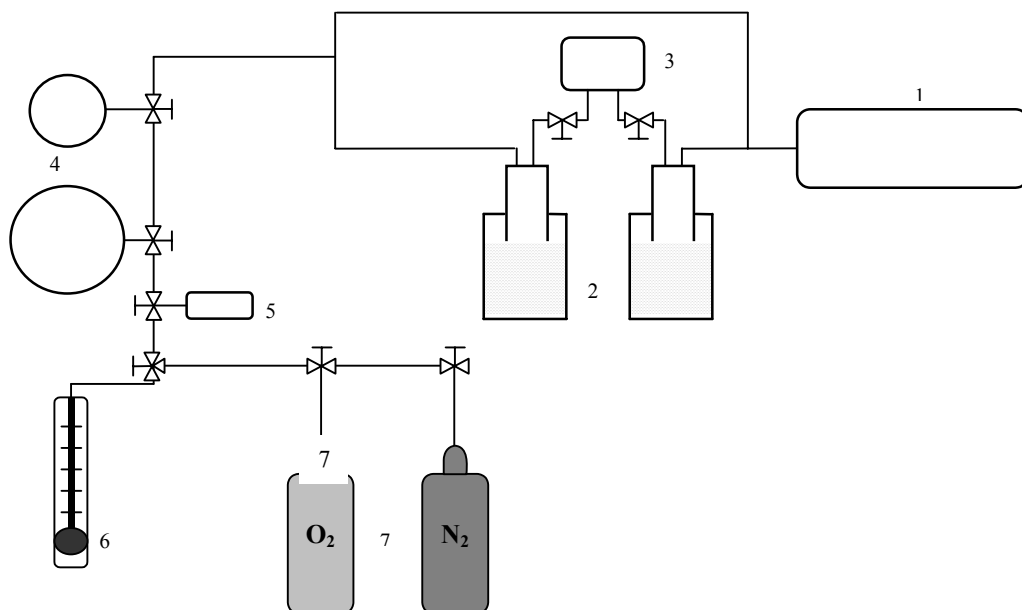
*Lu és munkatársai*¹³⁹ $^{16}\text{O}_2$ és $^{18}\text{O}_2$ -t adszorbeáltattak TiO_2 felületén és vizsgálták azok fotodeszorpcióját. Azt tapasztalták, hogy csak a molekulárisan adszorbeált oxigén fotodeszorbeálódik. Nincs $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ termék, vagyis a deszorpcióban nem vesz részt a rácsoxigén és a disszociatíván adszorbeálódott oxigén atom sem.

Klórozott etilének gázfázisú heterogén fotokatalitikus átalakulására a klórgyökös reakciómechanizmust tételeznek fel többen.^{140,141,142,143} A kérdés azonban az, hogy hogyan keletkezik a klórgyök. Az egyik elképzelés^{144,145} szerves anyag és a hidroxilgyök reakciója révén, egy másik szerint¹⁴⁶ a katalizátor felületén képződő oxigénatomok klórozott szerves anyagokkal való reakciója során klórgyök képződhet.

Vannak olyan kutatási eredmények is,¹⁴⁷ amelyek azt mutatják, hogy számos szerves vegyület fotogenerált lyukkal való reakciója (közvetlen töltésátmenet) sokkal nagyobb jelentőségű, mint az $\bullet\text{OH}$ -gyökös folyamat, azaz közvetlen töltésátmenetet feltételeznek.

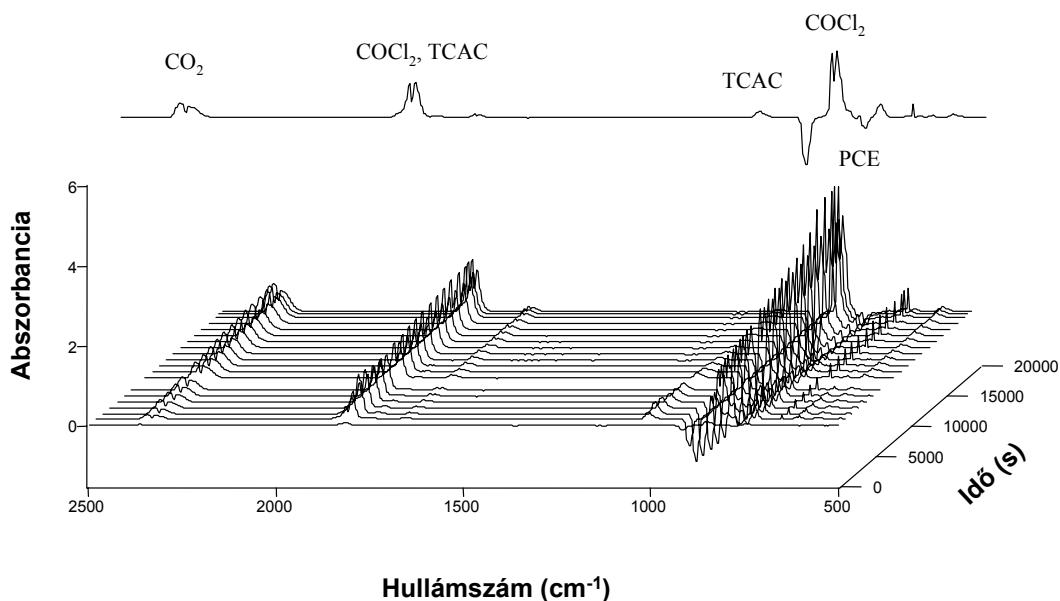
Mindezeket bemutatva látható, hogy a szerves szennyezőanyagok gázfázisú heterogén fotokatalitikus átalakulásának értelmezésére a kép távolról sem egységes.

A reakciókinetikai mérésekhez az 1.24. ábrán bemutatott reaktort használtuk. A katalizátor-ág előkészítéséhez, aktiválásához és újraaktiválásához, a reaktor gázeleggyel való feltöltéséhez egy nagyvákuum-rendszert építettünk, aminek vázlatát a 2.12. ábra mutatja. Használatával el tudtuk érni, hogy a reaktorban, ha szükséges volt egészen biztosan víz-, vagy oxigénmentes körülményeket biztosítsunk. A nagyvákuum rendszer jó szolgálatot tett a katalizátor aktiválásánál is, mert biztosítható volt a művelet végrehajtása tetszőleges összetételű és nyomású gázatmoszférában, beleértve a vákuumot (10^{-1} Pa) is. A kívánt összetételű gázeleggyel feltöltött reaktort az IR-FT spektrométerbe helyezve felvettük a kiindulási spektrumokat, majd a lámpa bekapcsolásával indítottuk el a kinetikai méréseket.



2.12. ábra. A minta előkészítésére használt vákuumrendszer vázlata (1: olajdiffúziós pumpa, 2: cseppfolyós nitrogénnel hűtött csapda, 3: Hg-diffúziós pumpa, 4: gáztároló tartályok, 5: reaktor, 6: nyomásmérő, 7: O₂/N₂ palackok)

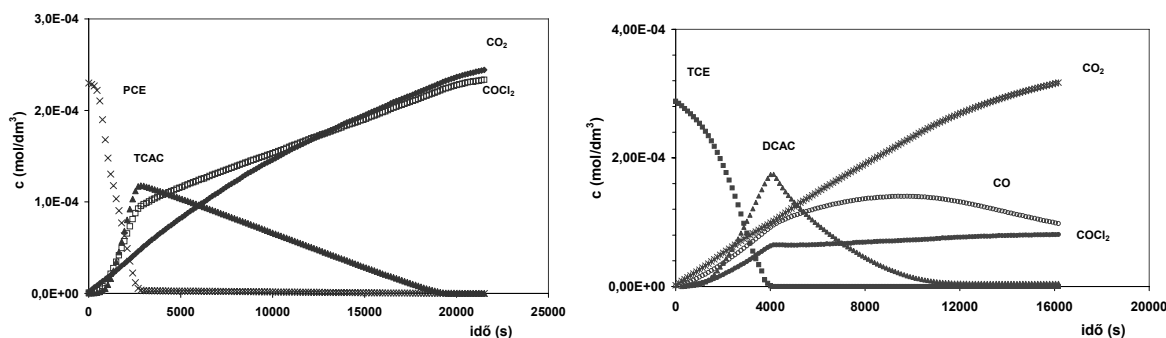
Egy jellegzetes spektrumsorozatot mutat a 2.13. ábra. A nem megvilágított reaktorral felvehetjük az anyagok katalizátoron való adszorpciós izotermáit is, tekintettel arra, hogy a reaktor termosztálható.



2.13. ábra. A PCE átalakulásának jellemző spektrumsorozata

A mérések első sorozatában megbizonyosodtunk arról, sem a PCE, sem a TCE nem alakul át a katalizátor felületén, ha az nincs megvilágítva, ha nincs a reakcióelegyben oxigén vagy a megvilágított reaktorban, oxigénatmoszférában nincs katalizátor. Mindkét anyag bomlása jellegzetes kinetikai viselkedést és jellegzetes termékeloszlást produkált. Ezekből mutat egy jellegzetes eloszlásgörbét a 2.14. ábra. Mindkét anyag bomlása során átmeneti

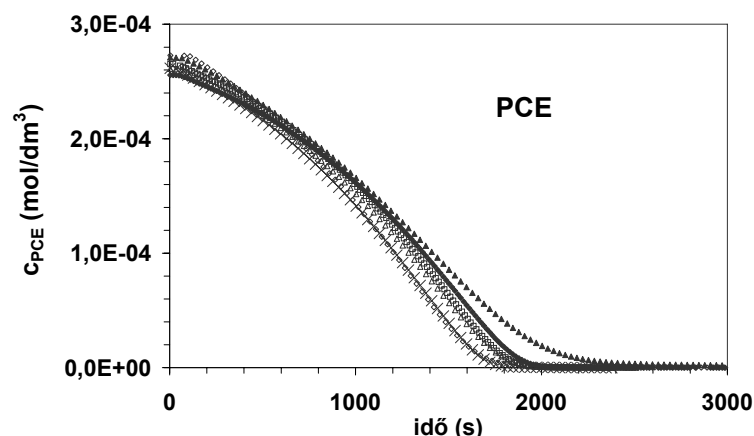
termékként kloro-acetil származék keletkezik; triklórecetsav-klorid (TCAC) a PCE és diklórecetsav-klorid (DCAC) a TCE átalakulásában.



2.14. ábra. A PCE és a TCE jellegzetes kinetikai bomlásgörbéi

Mindkét közttermékre jellemző, hogy koncentrációjuk mindaddig növekszik a gáztérben, míg a kiindulási anyag el nem tűnik. Végtermékként mindkét anyagból széndioxid képződik, és folyamatosan foszgén halmozódik fel. A foszgén képződésére jellemző, hogy a kiindulási anyagok elbomlásáig felhalmozódása lényegesen nagyobb sebességgel játszódik le, majd felhalmozódásának sebessége csökken és nagyon hosszú megvilágítás után a foszgén is elfogy a rendszerből. Méréseink nagy része azonban erre a tartományra nem terjedt ki. A TCE bomlásában közttermékként CO is képződik, fogyása azonban lényegesen később kezdődik el, mint a másik terméké, a TCAC-é. Érdeemes megjegyezni, hogy néhány sorozatban megvizsgáltuk a TCAC fotokatalitikus bomlását, amiből ugyanazon bomlástermékek (CO₂, COCl₂ és CO) keletkeznek, mint amilyenek a TCE bomlásában is. Érdeemes megjegyezni azt is, hogy a PCE bomlásában klórt, míg a TCE átalakulásában nyomokban HCl-t mutattunk ki. Tekintettel arra, hogy a PCE bomlását is zömében FT-IR spektrometriával követtük nyomon, és a módszerrel klór nem analizálható, ezért erre vonatkozóan kevesebb mérési adat áll rendelkezésünkre. Érdekessége még a bomlás kinetikájának, hogy a kiindulási anyagok bomlása, és a TCAC és DCAC felhalmozódása indukciós periódussal indul.

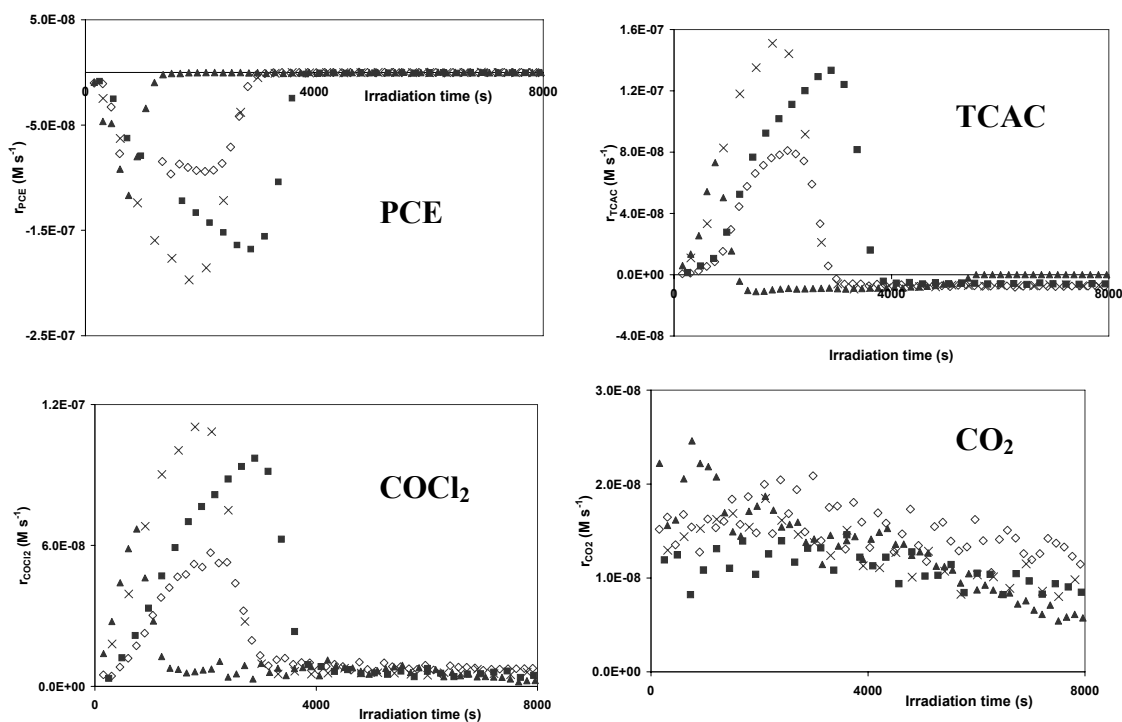
A mérések megbízhatóságának megállapításához, és annak eldöntésére, hogy a TiO₂-katalizátor felületi OH-csoportjainak lehet-e szerepe a lebomlásban, ugyanazt a katalizátort többször is felhasználtuk. Az egyes lebontások előtt a katalizátort 1,5 órán keresztül, 200°C-on vákuumban előkezeltük. Az előkezelt és többször (10 reakcióciklusban) használt katalizátor aktivitása nem változott jelentősen (2.15. ábra), ami azt igazolja, hogy a PCE heterogén fotokatalitikus átalakulása során a katalizátor nem szenved irreverzibilis változást. A katalizátor sok cikluson át megmaradó aktivitása igazolja továbbá azt is, hogy a katalizátor felületi OH-csoportjainak nem lehet jelentős szerepe az átalakulásban.



2.15. ábra. A PCE heterogén fotokatalitikus lebomlása tízszer megismételve ugyanazon katalizátoron (1. mérés: $\blacklozenge$; 2.mérés: $\square$; 4.mérés: $\triangle$; 5. mérés: $\times$; 7. mérés: $\diamond$; 10. mérés: $\blacktriangle$)

A katalizátor többszöri felhasználása során ugyanis lényegesen több anyag alakult át, mint a katalizátor felületén esetlegesen előforduló, az elbontott anyaggal ekvivalens vízmennyiség, és kizártuk annak lehetőségét, hogy a ciklusok között a katalizátor a környezetéből vizet vegyen fel.

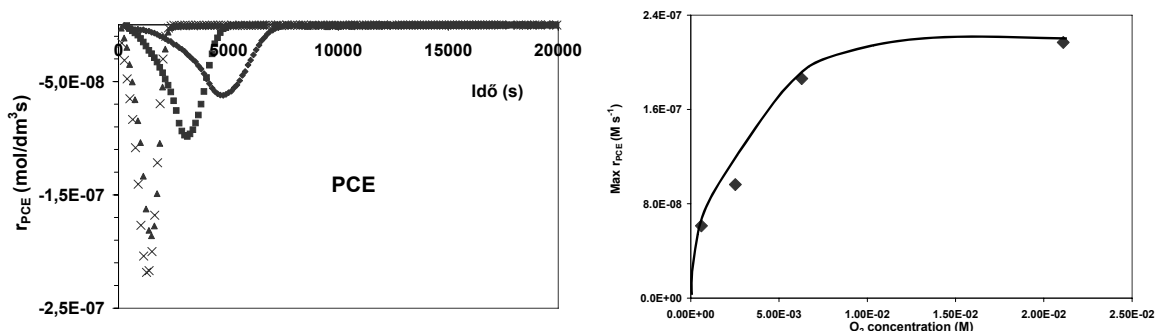
A kiindulási anyag hatásának vizsgálatánál (a 2.16. ábrán példa erre a PCE bomlási és a termékek felhalmozódási sebességének ($-r_i = \Delta c_i / \Delta t_i$) változása) is nagyon jól látszik, hogy a PCE bomlása és a termékek felhalmozódása (a széndioxid kivételével) indukciós periódussal indul.



2.16. ábra. A PCE bomlási és a termékek felhalmozódási sebességének változása a megvilágítási idő függvényében (PCE_{i=0}: $\blacktriangle$: $1,08 \cdot 10^{-4}$ M, $\diamond$: $3,46 \cdot 10^{-4}$ M, $\times$: $4,72 \cdot 10^{-4}$ M, $\blacksquare$: $5,59 \cdot 10^{-4}$ M)

Látszik továbbá az is, hogy a PCE átalakulásának sebessége és a teljes lebomlásához szükséges időtartam koncentrációjának növelésével növekszik.

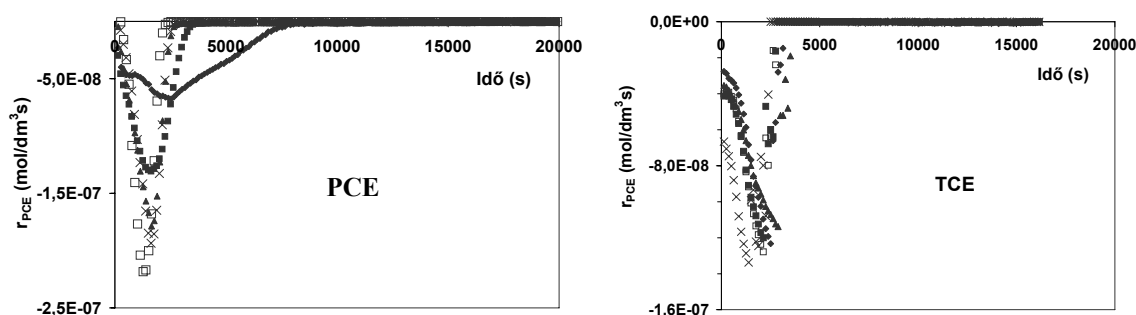
A kiindulási gázelegy oxigén-koncentrációjának változásával (2.17. ábra a PCE példáját mutatja) a szennyezőanyag lebomlásának sebessége egy bizonyos oxigén-koncentrációig növekszik és utána beáll egy telítési értékre (Langmuir-Hinshelwood kinetika).



2.17. ábra. A PCE lebomlása során különböző oxigénkoncentrációk mellett (baloldali ábra jelölései: $\diamond$: $5,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $\blacksquare$: $3,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $\blacktriangle$: $6,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $\times$: $2,11 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$), illetve a maximális bomlásebesség változása az oxigéntartalom függvényében

Ez a megállapítás a gyakorlati alkalmazás szempontjából különösen érdekes lehet, a legfontosabb talán az, hogy nem lesz gyorsabb a lebomlás, ha azt levegő helyett oxigén-atmoszférában végezzük.

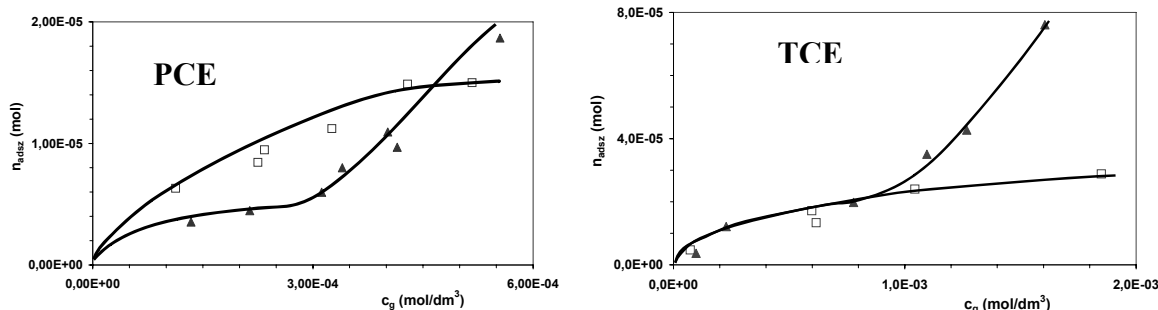
A kiindulási gázelegy vízgőztartalmának változása (2.18. ábra) a TCE bomlását lényegesen nem változtatta meg (ha annak kiindulási koncentrációja nem haladta meg a $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ értéket), míg a PCE lebomlásának maximális értéke a vízgőz kezdeti koncentrációjának növelésével csökkent.



2.18. ábra. A kiindulási gázelegy vízgőz koncentrációjának hatása a PCE és TCE bomlására ($\square$: szárazon, $\times$: $8,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $\blacktriangle$: $2,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $\blacksquare$: $4,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $\diamond$: $7,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ kiindulási H_2O)

Az eredmények értelmezéséhez megvizsgáltuk azt, hogy hogyan változik az anyagok adszorpciója a katalizátor felületén a gáztér vízgőz-tartalmának változásával. Nagyon sajátos képet mutatott az anyagok adszorpciós izotermája a katalizátoron (2.19. ábra). Víz nem tartalmazó gázelegyben mindkét anyagé leírható a klasszikusnak tekinthető

Langmuir-típusú összefüggéssel, azonban a TCE esetében a felületi borítottság telítési értéke mintegy kétszerese a PCE-nek. Vízgőz hozzáadására ($3,5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) az adszorpció BET¹⁴⁸ jellegűvé válik.

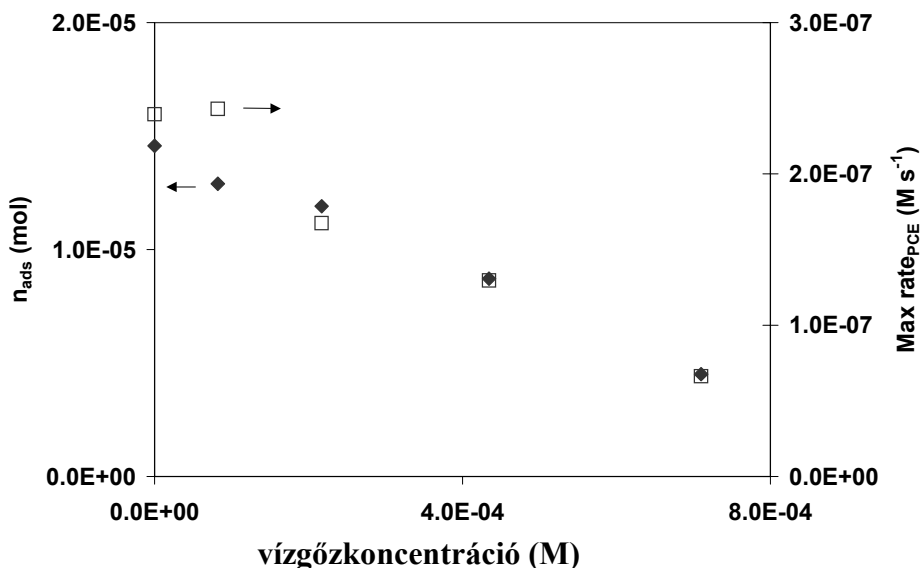


2.19. ábra. A vizsgált anyagok adszorpciós izotermái a katalizátoron $3,5 \cdot 10^{-4}$ M vízgőz jelenlétében (▲) és száraz gázzal (□)

A BET izoterma jellemzője, hogy egy monomolekulás adszorpciós réteg kialakulását multimolekulás réteg kialakulása követi, ami az adszorbeált anyagmennyiség hirtelen növekedésében mutatkozik meg. Kisebb PCE koncentráció mellett ($c_g < 3 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) az adszorpciós görbe a száraz körülmények között mért adszorpciós görbe alatt fut. Ez feltételezhetően azzal magyarázható, hogy a PCE mellett a víz is adszorbeálódik, csökkentve ezzel a PCE számára hozzáférhető adszorpciós helyek számát. Ilyen jellegű kompetitív adszorpciót különböző klórozott etilének tanulmányozása során más szerzők is megfigyeltek^{149,150,151} A másik különbség a két vizsgált vegyület adszorpciós sajátosságai között az, hogy kisebb koncentrációban jelenlévő TCE esetében a vízgőznek nincs szignifikáns hatása a TCE adszorpciójára, míg a vízgőz a PCE adszorpcióját jelentősen csökkenti. A nagyobb koncentrációban TCE-t ($c_g > 9 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) tartalmazó gázelegyen a TCE adszorpciója ugrásszerűen megnő. Feltételezhetően ez is egy többmolekulás adszorpciós réteg kialakulásának köszönhető.

Az adszorbeált mennyiségek vízgőz hatására bekövetkező változásának megméréseivel magyarázatot találhatunk az anyagok bomlássebességének vízgőz hatására bekövetkező változására. A 2.20. ábra tanúsága szerint is nagyon jó korreláció állapítható meg az anyag (jelen esetben PCE) bomlássebessége és a felületen adszorbeált (és a gázelegy páratartalmával változó) mennyisége között, igazolva ez esetben is az adszorpciós kinetika érvényesülését. Ezen megállapításunkkal talán értelmezhető az az irodalomban tapasztalható inkohérenca, hogy a kutatók gyakran egymásnak ellentmondó eredményekről számoltak be a vízgőz hatásának mérése kapcsán. A fentiekben bemutatottak szerint ugyanis a gázelegy

pára-tartalmától függően lényegesen változhat (növekedhet és csökkenhet is) a katalizátor felületén adszorbeált anyagmennyiség.

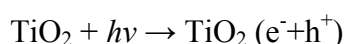


2.20.ábra. A PCE adszorpciójának és maximális bomlásebességének változás a kiindulási gázelegy páratartalmának változásával

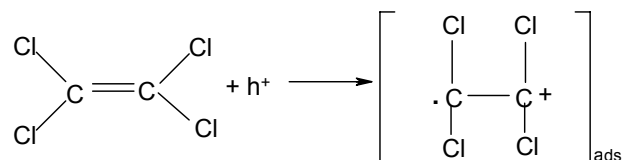
A PCE és a TCE lebomlásának reakciómechanizmusára vonatkozóan irodalmi hivatkozások és kémiai evidenciák figyelembevételével a következő alapvető kísérleti megállapításainkra kerestünk magyarázatot:

- mind a PCE, mind a TCE lebomlása során azt tapasztaltuk, hogy a bomlás sebessége annál a reakcióidőnél éri el a maximális értékét, amelynél az etilénszármazékok már csak kis hányadban vannak jelen és ez a belőlük képződő TCAC illetve DCAC koncentrációja maximuma közelében van,
- főként kis oxigéntartalmú rendszerekben szembejövő, hogy a lebomlás nagyon lassan indul el, majd hirtelen megnövekszik, párhuzamosan a klórozott acetil-kloridok felhalmozódási sebességével,
- a vízgőznek nincs meghatározó szerepe a lebomlások kémiájában,
- a katalizátor felületén esetlegesen jelenlévő felületi OH-csoportok nem vesznek részt az átalakulásokban, hiszen a katalizátor legalább tíz ciklusban aktív maradt.

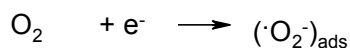
A folyamat első lépése a senki által nem vitatott elektron-lyuk pár képződés, ami a katalizátor megvilágításának hatására jön létre:



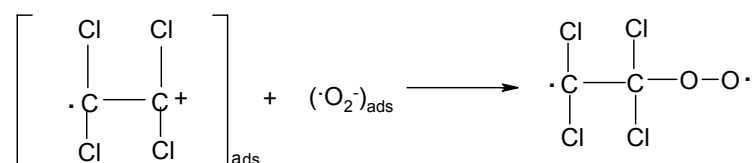
A gerjesztést egy töltésátadási folyamat követi a felületen adszorbeálódó anyagokra, példaként a PCE-re bemutatva,



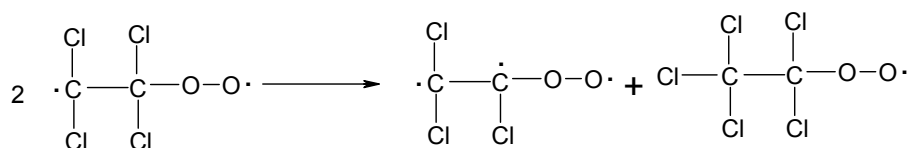
illetve



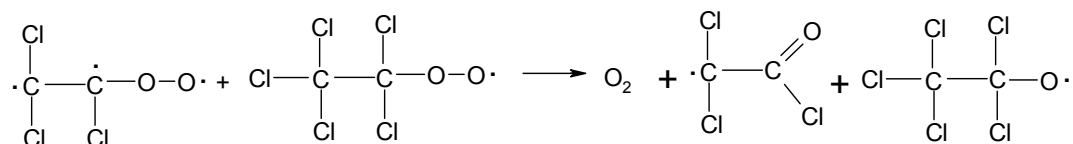
hiszen oxigén nélkül nem megy a folyamat, továbbá értelmezni kell azt, hogy milyen módon lép reakcióba a szubsztrátum. Tekintettel arra, hogy a folyamatban keletkező szuperoxid-gyökionból ($\cdot\text{O}_2^-$) termékek keletkezését nem tudtuk kimutatni, feltételezhető, hogy az elreagál a katalizátor felületén a másik képződő gyökionnal a



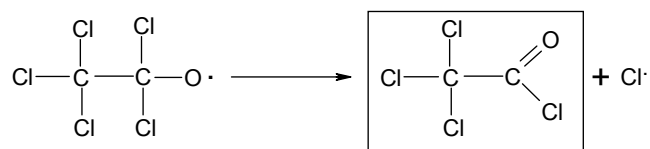
lépésben egy biradikálist képezve. A gyökök között – nagy felületi koncentrációinak figyelembevételével – szinte bizonyosan végbemennek gyök-gyök reakciók. Tekintettel a TCAC képződésre plauzibilis a Cl-atom átviteli reakció



amit követ a peroxigyökök kémiájában jól ismert Russel-típusú reakció^{152,153}

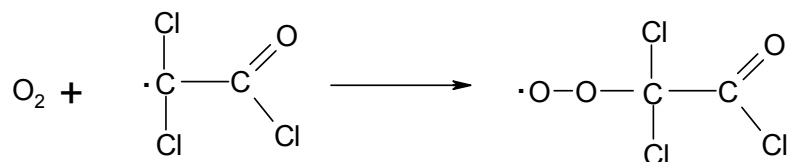


Az így képződő oxigyök a forrása a képződő TCAC-nak a

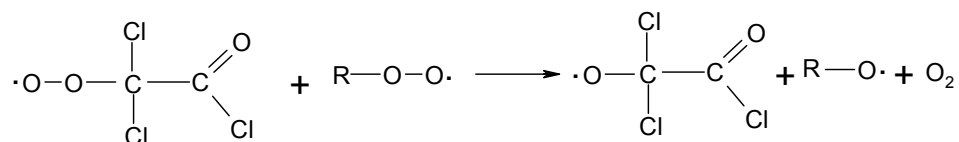


reakcióban (az áttekinthetőség kedvéért az analizált termékeket bekeretezem).

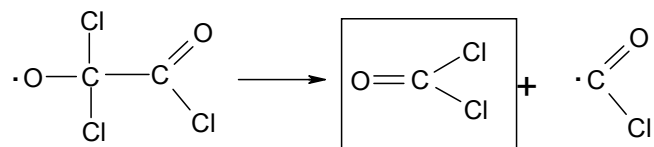
A keletkező, másik C-atom központú gyök reagál a jelenlévő oxigénnel



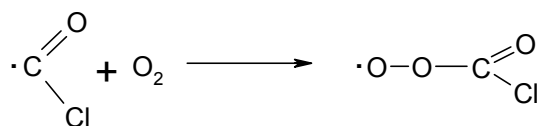
majd egy Russel-típusú reakcióban átalakul



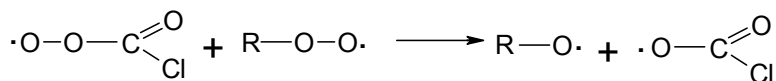
oxigyökké és ez az oxigyök egy



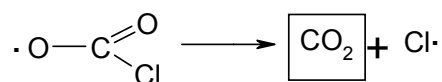
unimolekuláris lépésben COCl_2 -t képez. Az itt keletkező gyök egy O_2 addíciós lépés



után a már ismert Russel reakcióban

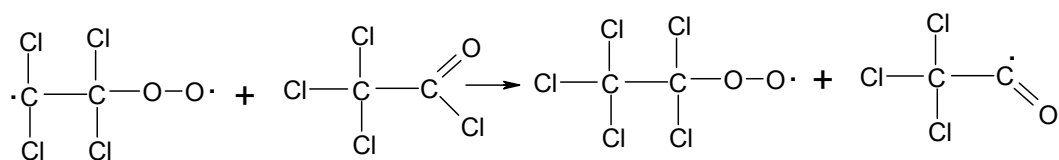


ismét egy oxigyöket képez, ami a



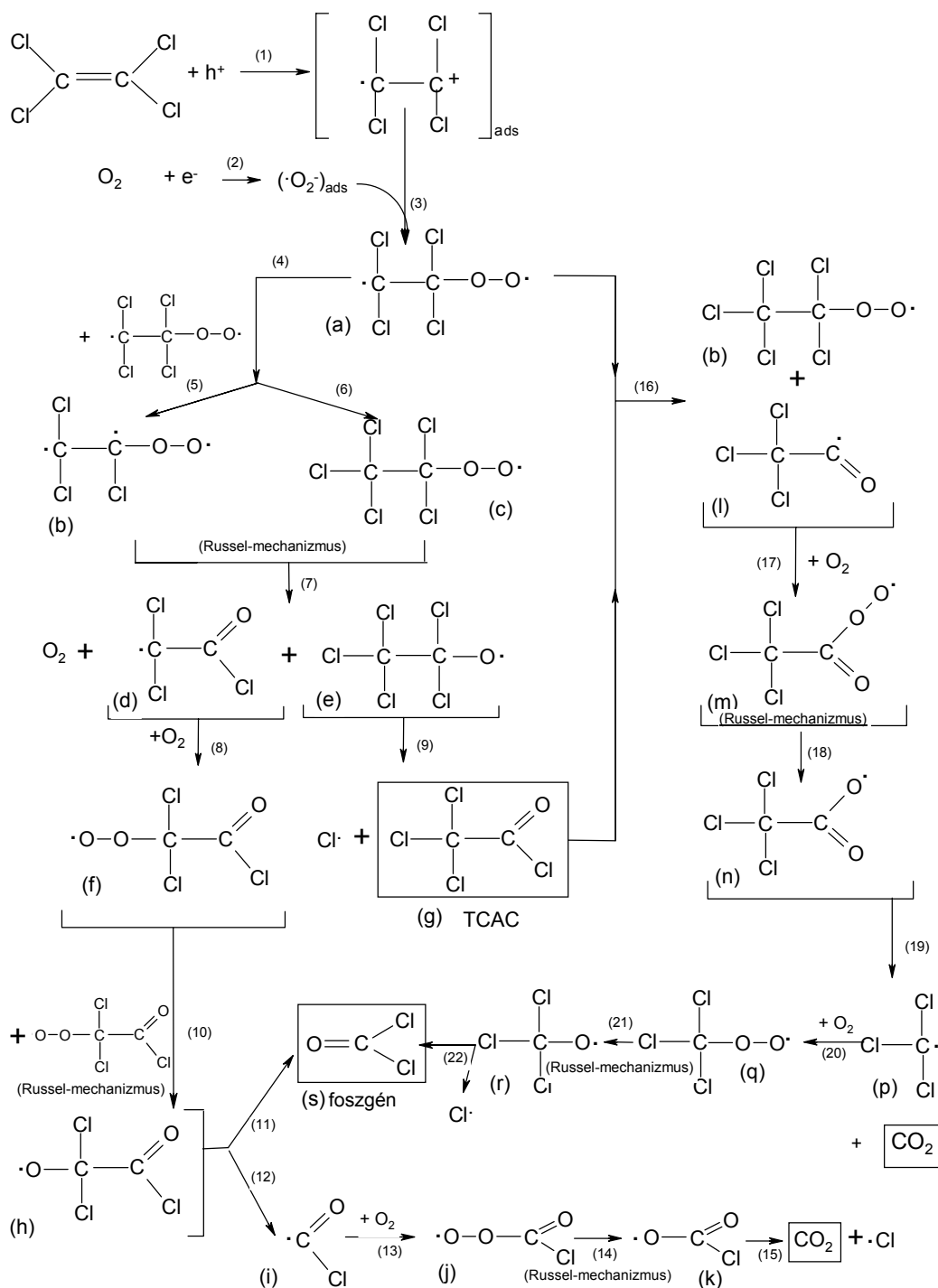
reakcióban szétesik és szén-dioxid keletkezik.

A már tárgyaltak szerint az átalakulás autokatalitikus jellegű. Kémiai szempontból ez jól értelmezhető azzal, hogy a folyamatindító lépésben a PCE-ből képződő kettős gyök (biradikális) reakcióba lép a felületen szintén adszorbeálódó TCAC-dal a



és a keletkező gyökök sorsa a fenti reakciók alapján is leírható.

A PCE-re valószínűsített bomlásmechanizmus vázlatát [P26,P27] a 2.21. és a TCE bomlási vázlatát a 2.22. ábrán mutatom be.



2.21. ábra. A PCE bomlására valószínűsített reakciómechanizmus vázlata

A TCE-re a kísérleti tapasztalatok alapján és a fentiek analógiájára megadott bomlásmechanizmus nagyon hasonlít a PCE-nél részletesen tárgyalthoz. Említésre érdemes eltérés abból adódik, hogy a lyuk és elektron befogásával (1 és 2 reakció a 2.22. ábrán) képződő részecskék (3 és 4) rekombinációjában a szuperoxidgyök a H-atom felőli kettős kötésre addicionálódik. Ez azon elméleti számítások alapján^{154,155} is valószínűsíthető, amit a TCE-re való Cl-addícióra végeztek el.

Gázfázisú (lég-) szennyezők nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal való lebontása terén végzett és bemutatott tevékenységünket és az ebből született **új tudományos eredményeinket** az alábbiakban foglalom össze.

2.1, *Csendes elektromos kisülésben* halogéntartalmú metánszármazékok bontásával az alábbi eredményeket értük el:

- **Az átalakulások elektronütközéses reakciókkal indulnak, ezekre a reakciók reakciókinetikai modellezésével sebességi együtthatókat állapítottunk meg.**
- **Argon-atmoszférában végrehajtott átalakítások során fluoratomot nem tartalmazó metánszármazékoknál oligomerizációs termékek képződnek, míg a klór-fluór-metánok esetében a domináló átalakulási irány a molekula szétesését követő, rövid (néhány) láncciklusban végbemenő halogénatom átrendeződés. Hidrogénatomot tartalmazó vegyületek csendes elektromos kisülésben jelentős (száz ciklust elérő) láncbomlásban alakulnak át, gazdag termékspektrumot eredményezve.**
- **Oxigén-atmoszférában a kisülésben képződő oxigénatomok keletkezése révén a hidrogén-tartalmú metánszármazékok bomlássebessége megnő, ami az oxigénatom általi hidrogénelvonást követő molekuláris oxigén addíciójával és a képződő peroxogyökök további átalakulásaival értelmezhetők. A klórfluór-metánok átalakulásában az elektronütközési reakciói hatására keletkező gyökökre való oxigénmolekula addíciója és az azt követő reakciók a felelősek az átalakulási sebességek mérsékeltebb növekedéséért.**

2.2, Klórtartalmú metánszármazékok UV/VUV fotolízisét vizsgáltuk meg olyan kisnyomású Hg-gőz lámpával, ami a 254 nm-es sugárzása mellett 185 nm-en is sugároz.

- **Az átalakulások a 185 nm-es besugárzás hatására Cl-atom leszakadásával indulnak, amit H-atom elvonása követ. A széntartalmú gyökök oligomerizációs termékekben realizálódnak, hasonlóan a csendes elektromos kisülésben való átalakítások során tapasztaltakhoz. A széntetraklorid lassúbb átalakulása a visszaképződése miatti gyökrekombinációval értelmezhető. A diklórmétán és a kloroform fotolízisének sebességét a hozzáadott széntetraklorid meggyorsítja a H-absztrakcióra képes Cl-atom koncentrációjának növelése révén.**
- **Az oxigéntartalmú besugárzott gázelegyekben a H-tartalmú metánszármazékok bomlási sebessége lényegesen megnövekszik a széntartalmú gyökök oxigén-addícióját követő átalakulások révén visszatermelődő Cl-gyök H-elvonása révén.**

Széntetraklorid esetében ez a hatás nem érvényesül, mert a Cl-gyök általi Cl-atom elvonás sebessége jelentéktelen.

2.3, Triklóretilén és tetraklóretilén *heterogén fotokatalitikus* átalakulását tanulmányoztuk titándioxid fotokatalizátoron az általunk szerkesztett és épített fotoreaktorban. Kiemelendő eredményeknek tekintjük az alábbiakat;

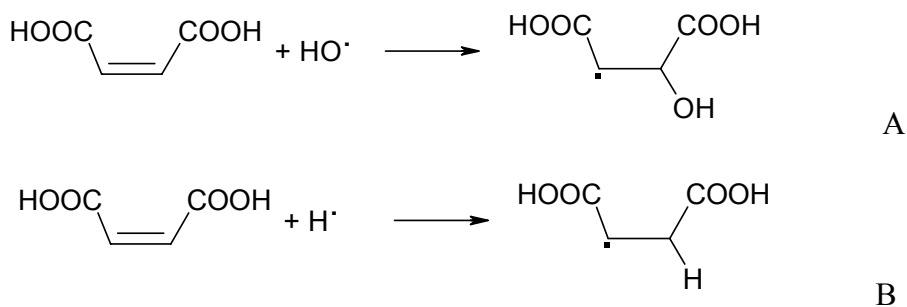
- Megerősítettük többek azon korábbi megállapítását, hogy a kiindulási anyagra és a bontáshoz feltétlenül szükséges oxigénre nézve érvényesül a Langmuir-Hinshelwood adszorpciós kinetika. **Az adszorpciós bomlási kinetika következtében az anyagok bomlássebessége egy határon túl nem fokozható az oxigén koncentrációjának növelésével, azaz ezen anyagok levegőben is kellő hatékonysággal lebonthatók.**
- A klóretének bomlásában – sokak állításával ellentétben – bizonyítottan nincs szerepük a hidroxilgyököknek és a klóratomok szerepe is alárendelt jelentőségű.
- Bizonyítottuk, hogy a klóretének bomlásában a vízgőznek kimondottan bomlástgátló hatása van.
- Az átalakulásokat indító folyamat a megvilágított félvezető felületén szeparálódó töltések átmenete a katalizátor felületén adszorbeálódó lebontandó célvegyületekre és a molekuláris oxigénre. A keletkező molekulaionok egymással való kölcsönhatásában keletkező átmeneti anyagféleségek révén keletkező szabad gyökök többlépéses reakciói vezetnek az anyagok átalakulásához.
- A klóretének bomlása és a köztitermékek felhalmozódása indukciós periódussal indul, ami jól értelmezhető a di- vagy triklórecetsav-klorid köztitermék és a kiindulási anyag töltésátviteli reakciója révén keletkező, labilis felületi képződmények folyamatgyorsítást eredményező gyökös átalakulásával.

3. Vizek szerves szennyezőinek bontása

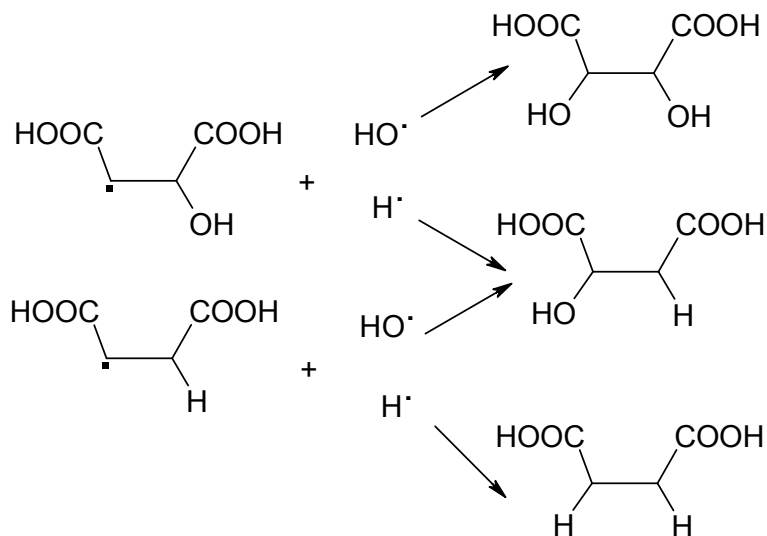
A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alkalmazásának az imént tárgyalt levegőtisztítás mellett másik fontos területe vizek (amibe beletartozik a nagy tisztaságú vizektől kezdve, az ivóvizeken, a kezelt szennyvizeken keresztül a szennyvizekig terjedő széles skála) kezelése és tisztítása. Hasonlóan a levegő tisztításánál alkalmazott tárgyalásmóddhoz ebben az esetben is módszerenként tárgyalom az elvégzett vizsgálatainkat.

3. 1. Szennyezők lebontása VUV fotolízissel

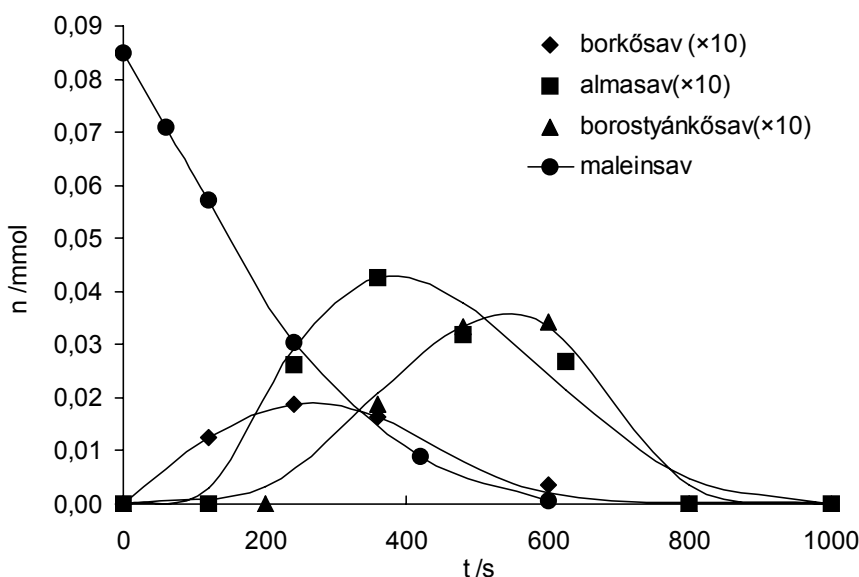
A Xe-excimer lámpával előállított VUV sugárzás oldatfázisbeli tanulmányozásánál egyik modellanyagként a maleinsavat használtuk [C6,D5]. Azért esett rá a választás, mert akár a H-atom, akár az OH-gyök általi hidrogénelvonás valószínűsége az anyagról nagyon kicsiny, míg az elsődleges gyökökkel ($\cdot\text{H}$ és $\cdot\text{OH}$) szolgáltatott addíciós termékei jól megkülönböztethetők az alábbi reakciósor szerint:



A gyökaddíciós lépések sebességi együtthatói¹⁵⁶ $k_A=6,0\times 10^9 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$ és $k_B=1,9\times 10^9 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$. E reakciókat követően valószínűleg egy ismételt gyökaddícióval stabilizálódnak borkósavvá, almasavvá vagy borostyánkósavvá az iménti lépésben képződő gyökök.



Amennyiben azonos statisztikus valószínűséggel következnenek be a következő reakciók, azt várnánk, hogy a termékek közt almasavat találunk túlnyomó többségben. Méréseink szerint azonban az almasav mennyiségét megközelíti a borkósav mennyisége, míg a borostyánkősav mennyisége a várható aránynál kisebb, amint az a 3.1. ábrán is látható. Ennek magyarázata az lehet, hogy a H-addícióval keletkező termékekről a folyamatos gyökbetáplálás során keletkező OH-gyökök H-atomot vonhatnak el, míg a fordított reakció (H-atom általi OH-elvonás) jóval kisebb eséllyel játszódik le.



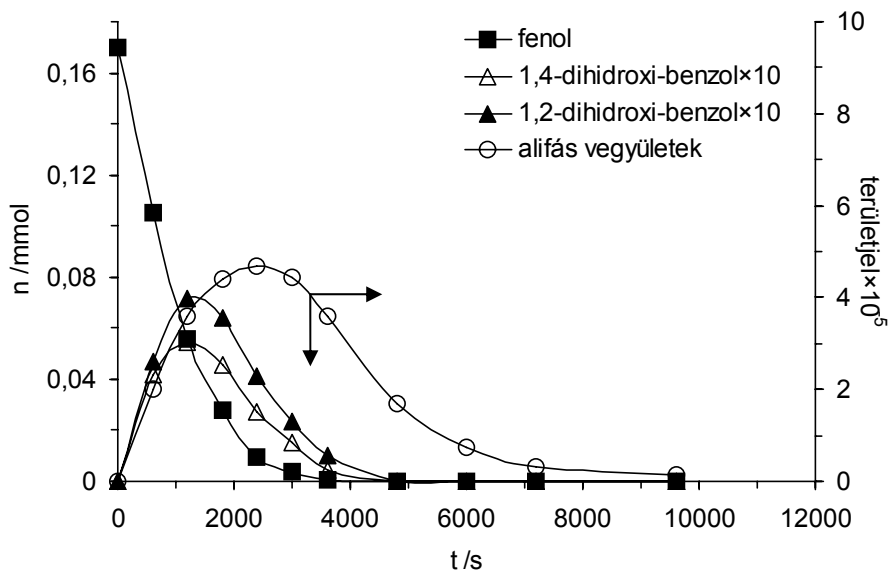
3.1. ábra. A maleinsav fogyása és a gyökaddíciós reakciók során keletkezett savak koncentrációinak változása a megvilágítási idő függvényében oxigénmentes oldatokban

Az absztrakciós reakciók feltételezésének jogosságát támasztja alá a fumársav (a maleinsav *transz*-izomerje) megjelenése is az oldatban. Ugyanakkor azt is meg kell jegyeznünk, hogy bár jól követhető az addíciós reakciók lejátszódása az oldatban, a megjelenő addíciós termékek az elbomlott maleinsav mennyiségének legfeljebb 20%-át teszik ki. Ez azt mutatja, hogy más reakciók is számottevően hozzájárulnak a maleinsav fogyásához.

A vizek tisztítására vonatkozó vizsgálatainkban modellanyagként gyakran a fenolt választottuk. Jellegzetes bomlángörbét mutat a 3.2. ábra a VUV fotolízissel elvégzett fenolbontásra [C6]. Az átalakulás során megjelennek di- és trihidroxibenzolok és mellettük jelentős mennyiségben gyűrűnyílással képződő, alifás vegyületek. Ezen termékek a megvilágítás előrehaladásával elfogynak a rendszerből és széndioxiddá oxidálódnak, amint azt a teljes szerves széntartalom (TOC) mérésével igazoltunk is.

A fenolbomlás mechanizmusának felderítése érdekében megvizsgáltuk a katekol és a hidrokinon, valamint a trihidroxibenzol átalakulását is. Ezek az anyagok is teljes egészében

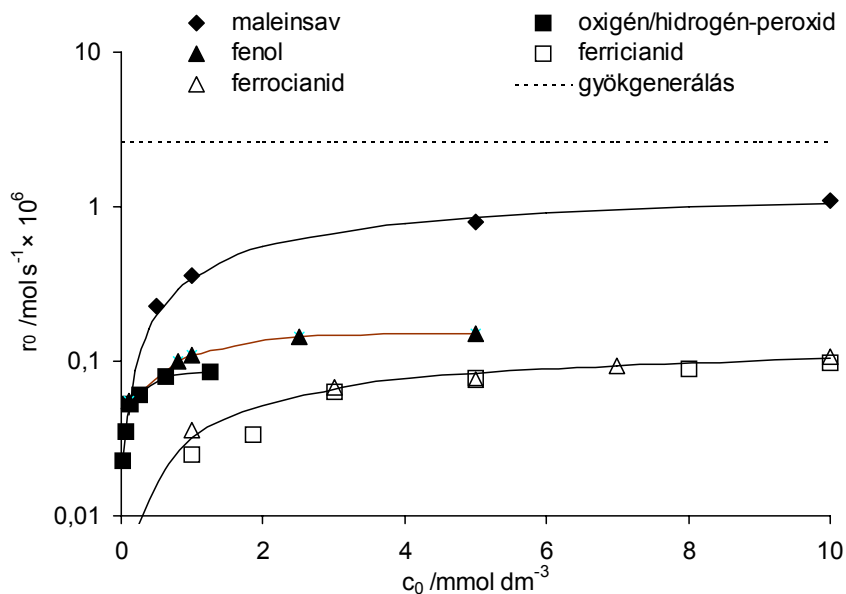
elbomlottak, de közttermékként redukciós termékeket, mint például a dihidroxiszármazékoknál fenolt vagy a trihidroxibenzolok átalakulásánál dihidroxibenzolokat is tudtunk kimutatni, ami jelzi a redukció végbemenetelét még oldott oxigén jelenlétében is.



3.2. ábra. A fenol VUV fotolízise során keletkező termékek mennyiségének időbeli változása oxigénnel telített oldatban

A fenol átalakulásának kémiájára és kinetikájára a későbbiekben visszatérek.

Az elvégzett oldatfázisú vizsgálatok összefoglalásaként (hivatkozva az 1.2. fejezetben bemutatottakra is) lényeges kiemelni, hogy minden vizsgált anyag átalakulásának kezdeti sebessége (ahogy azt 3.3. ábrán összefoglaltuk) kiindulási koncentrációjával növekszik és nagyobb koncentrációknál egy határértékhez tart [D4].



3.3. ábra. A vizsgált vegyületek kezdeti átalakulási sebessége VUV fotolízis során (a hidrogén-peroxid képződés kivételével) oxigénmentes oldatokban a koncentrációjuk függvényében

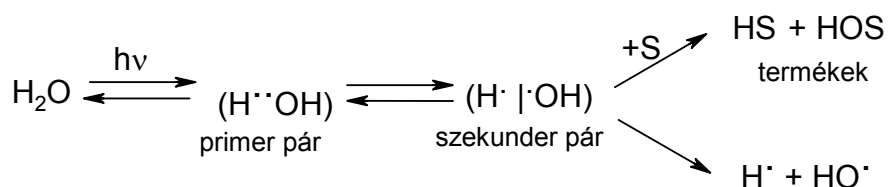
Az átalakulás határsebessége ugyanakkor mindegyik esetben jóval kisebb a gyökgenerálás megállapított sebességénél, az oxigén, a hexaciano-ferrátok és a fenol esetében alig 3-5 %-a annak. Ehhez képest kiugróan nagy a maleinsav átalakulásának határsebessége, eléri a gyökgenerálás sebességének 40%-át. Ezen eredmények meglepőek a VUV sugárzással generált gyökök és a vizsgált anyagok közötti reakciókra az irodalomban ajánlott (a 3.1. táblázatban összegyűjtött) sebességi együtthatók alapján.

3.1. táblázat. Az anyagok primer gyökökkel való reakcióinak sebességi együtthatói⁴⁸

Vizsgált anyag	k_H /mol ⁻¹ dm ³ s ⁻¹	k_{OH} /mol ⁻¹ dm ³ s ⁻¹
O ₂	$1,2 \cdot 10^{10}$ ¹⁵⁷	–
[Fe(CN) ₆ ⁴⁻]	$3,9 \cdot 10^7$ ^{158*}	$1,0 \cdot 10^{10}$
[Fe(CN) ₆ ³⁻]	$6,31 \cdot 10^{10}$	–
fenol	$1,7 \cdot 10^9$	$6,6 \cdot 10^9$
maleinsav	$1,9 \cdot 10^9$	$6,0 \cdot 10^9$

* pH=1,0-3,3

A jelenség, amely szerint oldatokban a fotodisszociációs folyamatok kvantumhasznosítási tényezője jelentősen lecsökken a gázfázisban megállapított értékekhez képest, régóta ismert^{159,160}. Oldatban a keletkező gyökök szétválását akadályozzák az oldószer molekulái, mintegy „kalitkába” zárják őket, lejátszódik visszaalakulásuk, az ún. iker-rekombinációjuk. Ugyanakkor az iker-rekombináció elől diffúzióval eltávolodott szabad gyökök véletlenül is találkozhatnak és rekombinálódhatnak (véletlen rekombináció), illetve reagálhatnak az oldatban jelen lévő anyagokkal.



Az elméletet Noyes^{161,162} fejlesztette tovább. E szerint a folyamat első lépésében egy primer gyökpár keletkezik az oldószerkalitkában, amelyek azonnal visszaalakulhatnak a kiindulási molekulává. A második lépésben a primer pár valamelyest eltávolodhat egymástól (szekunder pár), amelyből már könnyen szétdiffundálhatnak a gyökök, illetve reagálhatnak az oldatban lévő gyökfogó vegyületekkel. Az első két lépés során játszódhat le az iker-rekombináció (az elkülönült, szabad gyökök közötti (diffúziókontrollált) rekombinációs reakció sebességi együtthatójánál lényegesen nagyobb sebességi együtthatóval).

A „kalitka-effektus”, vagyis az, hogy az egymás mellett képződő gyökök egymással gyorsabban rekombinálnak, mint ahogy reakcióba lépnek az oldatban lévő anyagokkal, magyarázhatja a kísérletek során tapasztalt kvantumhasznosítási tényező egyenél jóval kisebb értékét.

3.2. Fenol UV és UV/VUV fotolízise vizes oldatban

A viszonylag kicsiny kvantumhasznosítási tényező és a szerves szennyezők nem túl nagy moláris abszorbanciája oka annak,¹⁶³ hogy lebontásukra (az esetek nagy hányadában alkalmazott kisnyomású higanygőz lámpa 254 nm-es sugárzásával végrehajtott) fotolízist nem nagyon alkalmaznak. Ennek ellenére azonban – ha nem is nagy számban – található irodalmi közlés a fenol bontására is. A fenol moláris abszorbanciája¹⁶⁴ 254 nm-en $516 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, kvantumhasznosítási tényezője pedig $0,05 \text{ molekula foton}^{-1}$.

A fenol a 254 nm hullámhosszúságú fény elnyelése következtében szingulett gerjesztett állapotba ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + h\nu \rightarrow {}^1\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) kerül¹⁶⁵, mely aztán 298 nm-es maximumnál fény kibocsátása (fluoreszcencia) kíséretében,^{166,167} vagy sugárzás nélküli átmenettel visszakerül alapállapotba. A fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője, valamint a szingulett állapot élettartama jelentősen függ az oldószer polaritásától.¹⁷⁵ Belső átmenettel a szingulett gerjesztett állapot az alacsonyabb energiaszintű triplett gerjesztett állapotba (${}^1\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow {}^3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) alakulhat át. A triplett a hidroxilcsoporton belüli O-H kötés felszakadásával¹⁶⁸ fenoxil- és hidrogéngyökre bomolhat



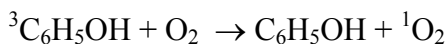
vagy sugárzásos átmenettel (fluoreszcencia) visszatér alapállapotba¹⁶⁹



A triplett állapot élettartamát befolyásolhatja az oldószer polaritása és olyan anyagok, amelyek képesek annak energiáját átvenni, vagyis kioltani a gerjesztett állapotot. Ilyen részecske lehet a molekuláris oldott oxigén, amely az energiaátadás révén szingulett állapotba kerül. Az így létrejövő szingulett oxigén igen reakcióképes, közvetlenül reagálhat például aromás vegyületekkel.¹⁷⁰ A fenol és triplett állapotú oxigén reakciója elsősorban 1,4-benzokinon képződését eredményezi.¹⁷¹ A szingulett oxigén szerepe a fenolok fotokémiai átalakulásában jól ismert és széles körben kutatott. Azonban az esetek többségében nem magának a gerjesztett állapotú fenolnak, hanem valamely érzékenyítő

anyagnak a gerjesztett állapotba juttatása és eme gerjesztett állapotú molekula oxigénnel való reakciója vezet a szingulett állapotú oxigén keletkezéséhez.

A gerjesztett állapot energiáját elveszítheti úgy is, hogy más anyaggal ütközik. Egyesek szerint^{172,173} a szingulett oxigén képződését



és a fenollal való további reakcióit sem lehet kizárni. A legnagyobb valószínűséggel azonban fotoionizáció következik be^{174,175,176}



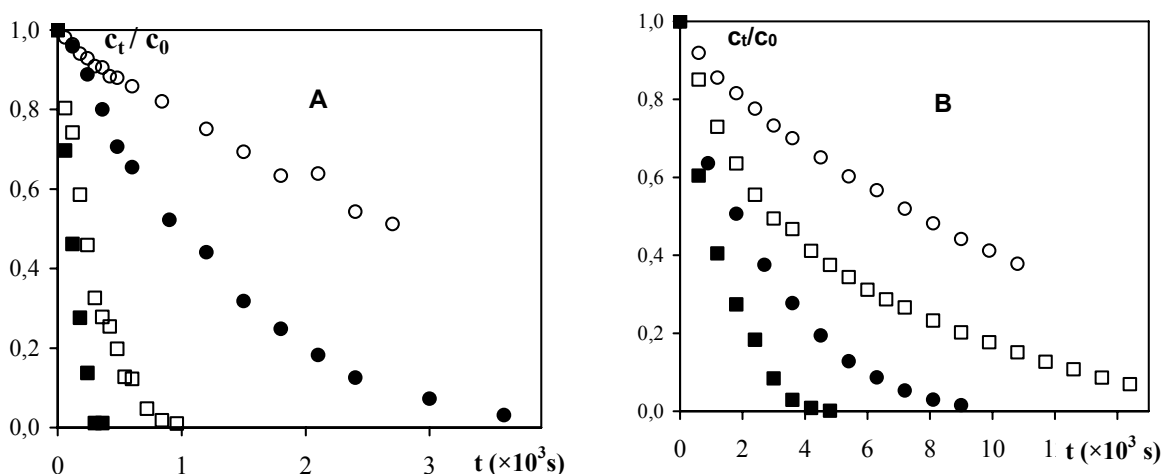
amelynek eredményeként egy gyökkation és egy hidratált elektron keletkezik. Többek^{179,177,178} szerint a fotoionizáció feltehetően egy kétfotonos folyamat. Az első foton elnyelése következtében keletkező szingulett állapotú fenol molekula belső átmenettel triplett állapotba kerül, majd egy második foton abszorpciója következtében a triplett állapotú fenol molekula átalakulása eredményezi a gyökkation és az elektron létrejöttét.

A fenol gyökkation ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^{\bullet+}$) nagy valószínűséggel deprotonálódással ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^{\bullet+} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet$) fenoxi-gyökké alakul át. A villanófény fotolízissel (esetleg radiolízissel) keltett, viszonylag hosszú életű (μs nagyságrend) fenoxigyök jelenlétét ESR¹³ technikával is kimutatták, de viszonylag nagy moláris abszorbanciája következtében sorsa fényelnyelése alapján is jól nyomon követhető. A fenoxigyök további sorsáról meglehetősen keveset lehet olvasni a szakirodalomban, leggyakrabban dimerizációját feltételezik¹⁸³, de egyéb átalakulásai sem zárhatók ki.

Az elmondottak figyelembevételével kevés esély van a szokásos kisnyomású higanygőz-lámpával gazdaságosan lebontani vízszennyezőket, ha azonban a lámpa búrja átengedi a kisülés 185 nm-es sugárzását is, akkor OH-gyök előállítás révén jelentősen meggyorsulhat a szennyezők lebontása¹⁷⁹.

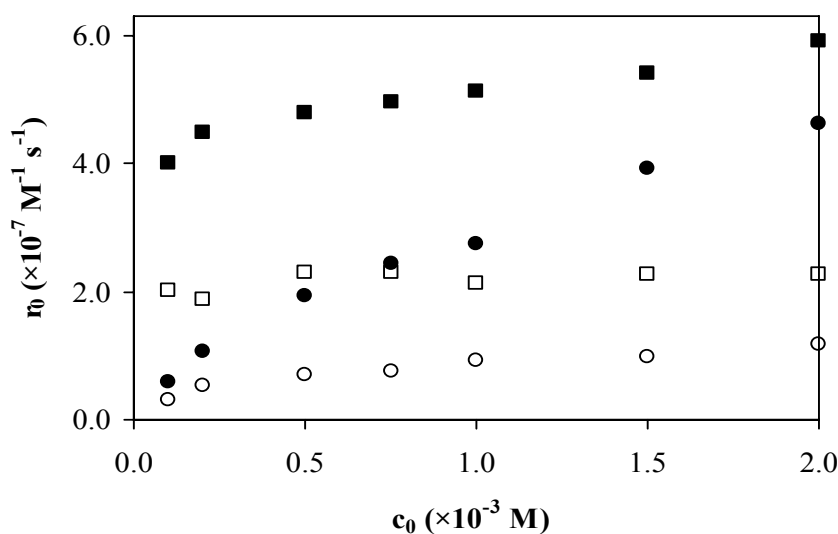
A modellként választott fenol bontását [P33,C15,D7] a már ismertetett recirkulációs reaktorban (1.15. ábra) végeztük el. A vizsgálatok során alapvetően két paramétert változtattunk, (i) a bevilágított oldat vagy oxigénmentes volt, vagy meghatározott mennyiségben tartalmazott oldott oxigént, (ii) illetve vagy a csak 254 nm-en sugárzó UV lámpával, vagy a 254 nm mellett 185 nm-en is sugárzó UV/VUV lámpával világítottuk meg az oldatot. Jellegzetes kinetikai görbéket mutat a 3.4. ábra. Az egyik lényeges tapasztalat az, hogy UV/VUV sugárzás hatására nagyobb a fenol bomlásának sebessége, továbbá

kimutattuk, hogy az oldott oxigén számottevően meggyorsítja a fenol átalakulásának sebességét.



3.4. ábra. A fenol bomlása $1 \cdot 10^{-4}$ M (A) és $1 \cdot 10^{-3}$ M (B) koncentrációjú oldatában
(●: UV/VUV besugárzott oxigénnel telített oldat ▲: UV besugárzott oxigénnel telített oldat ○: UV/VUV besugárzott oxigénmentes oldat △: UV besugárzott oxigénmentes oldat)

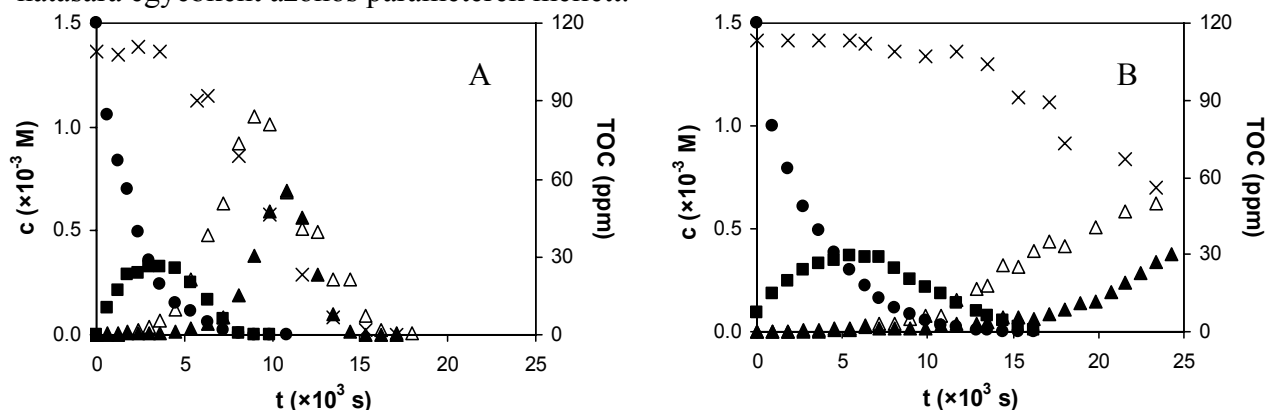
Sokkal szemléletesebben mutatja a viszonyokat a 3.5. ábra, ahol a fenolbomlás kezdeti sebességeit ábrázoljuk kiindulási koncentrációjának függvényében. Kisebb kezdeti fenolkoncentrációknál, oxigénnel telített oldatban az UV/VUV sugárzás hatására közel tízszer annyi fenol bomlik el, mint UV-val való besugárzás esetében. Oldott oxigén hiányában az UV/VUV lámpával besugárzott oldatokban a bomlásebesség gyakorlatilag nem, míg az UV lámpával besugárzott oldatokban is csak kis mértékben változik a fenol bomlásának sebessége kezdeti koncentrációjának növelésével.



3.5. ábra. A fenolbomlás kezdeti sebességei a fenol kezdeti koncentrációjának függvényében (jelölések ■: UV/VUV, oxigénnel telített; □: UV/VUV, oxigénmentes; ●: UV, oxigénnel telített; ○: UV, oxigénmentes)

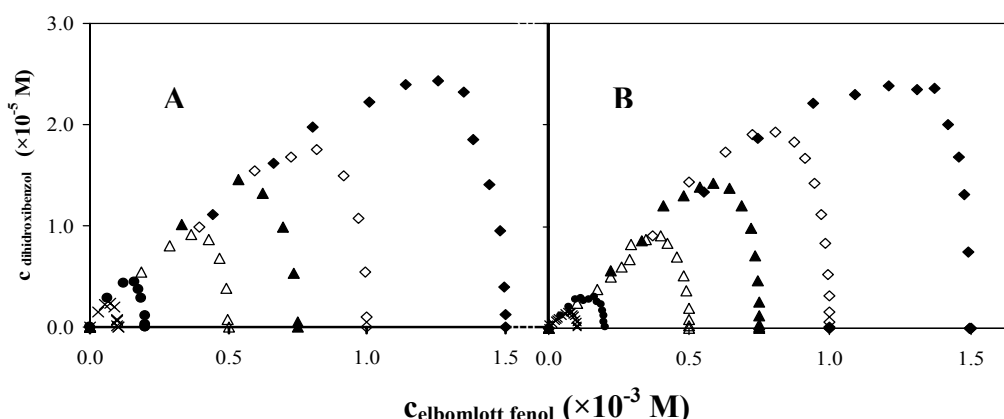
Oldott oxigén nem növeli jelentősen a fenol bomlássebességét UV/VUV besugárzás során, míg az UV lámpával besugárzott oldatban jelentős a bomlássebesség-növekedés a fenol koncentrációjának növelésével.

A bomlástermékek között jelentős mennyiségű nyílt szénláncú vegyület található, amint azt a 3.6. ábra is mutatja. Érdekes megjegyezni, hogy az UV/VUV lámpával megvilágított oldatból lényegesen gyorsabba fogy el a fenol és átalakulástermékei, mint az UV besugárzás hatására egyébként azonos paraméterek mellett.



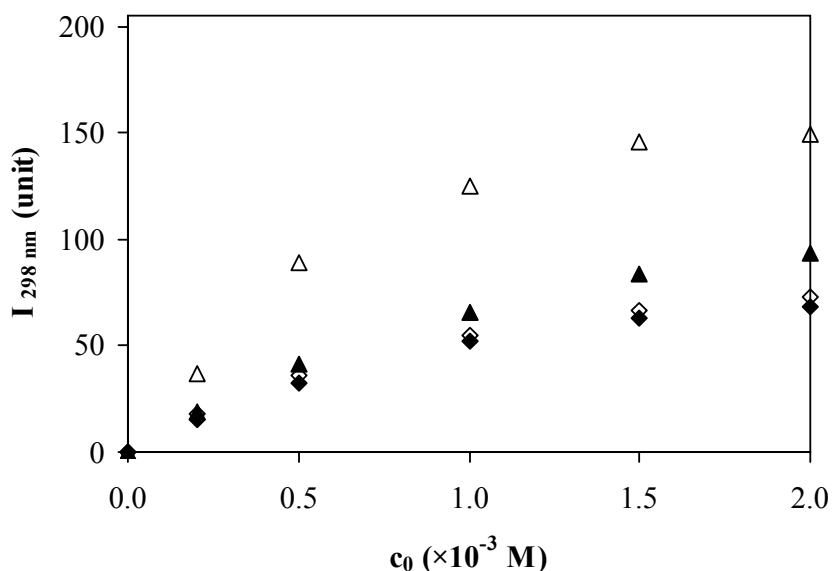
3.6. ábra. A fenol (●) és bomlástermékei koncentrációjának (1,2- és 1,4- dihidroxibenzolok összege (◆), oxálsav(▲), H_2O_2 és alkil-hidroperoxidok összege (□) és teljes szerves széntartalom(×)) változása UV/VUV (A) és UV (B) lámpával való megvilágítás során $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ kezdeti fenol koncentrációjú, oxigénnel telített oldatban.

Az oxálsav például az UV lámpával megvilágított rendszerben még a bemutatottnál sokkal hosszabb idő alatt sem fogy el az oldatból, míg UV/VUV sugárzás hatására az összes szerves anyag eltávolítható. Nagyon jól jelzi ezt a TOC tartalom változása. A másik említésre érdemes tény, hogy az alkil-hidroperoxidok maximális koncentrációjukat elérik a fenol elbomlásával az UV/VUV lámpával besugárzott oldatban, míg a másik lámpa használatával még a fenol elfogyása után is halmozódnak és sokkal hosszabb ideig megmaradnak az oldatban. Aromás származékok közül az oldatban 1,2- és 1,4-dihidroxibenzolt tudtunk számottevő mennyiségben analizálni, amelyek maximális koncentrációjukat már elérik a fenol teljes elbomlása előtt (3.6. ábra). Érdekes módon változik mennyiségük az elbomlott fenol koncentrációjának függvényében, amint azt a 3.7. ábra mutatja.



3.7. ábra. A dihidroxibenzolok koncentrációjának változása az elbomlott fenol koncentrációjának függvényében különböző kiindulási fenolkoncentrációknál ($\times$: $1,0 \cdot 10^{-4}$ M $\bullet$: $2,0 \cdot 10^{-4}$ M $\blacktriangle$: $5,0 \cdot 10^{-4}$ M $\diamond$: $7,5 \cdot 10^{-4}$ M $\blacksquare$: $1,0 \cdot 10^{-3}$ M) oxigénnel telített UV/VUV lámpával (A) és UV lámpával (B) megvilágított oldatokban.

A mért eredmények behatóbb megértéséhez felhasználtuk azt a tényt, hogy a fenol a 254 nm-es sugárzás hatására (moláris abszorbanciája $\varepsilon=460 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ezen a hullámhosszágon¹⁸⁰) is fluoreszkál, a kibocsátott fény intenzitásának maximuma 298 nm-en van^{181,182}. A fentiekben már említettük, hogy a gerjesztett triplett élettartamát befolyásolja az oldószer milyensége is. Ezen információk alapján felvettük a fenol fluoreszcencia spektrumát úgy, hogy 254 nm-en gerjesztettük és mértük a fluoreszcenciát a maximumnak megfelelő hullámhosszágon a fenol vizes és acetonitriles, oxigénnel telített és oxigénmentes oldatában.

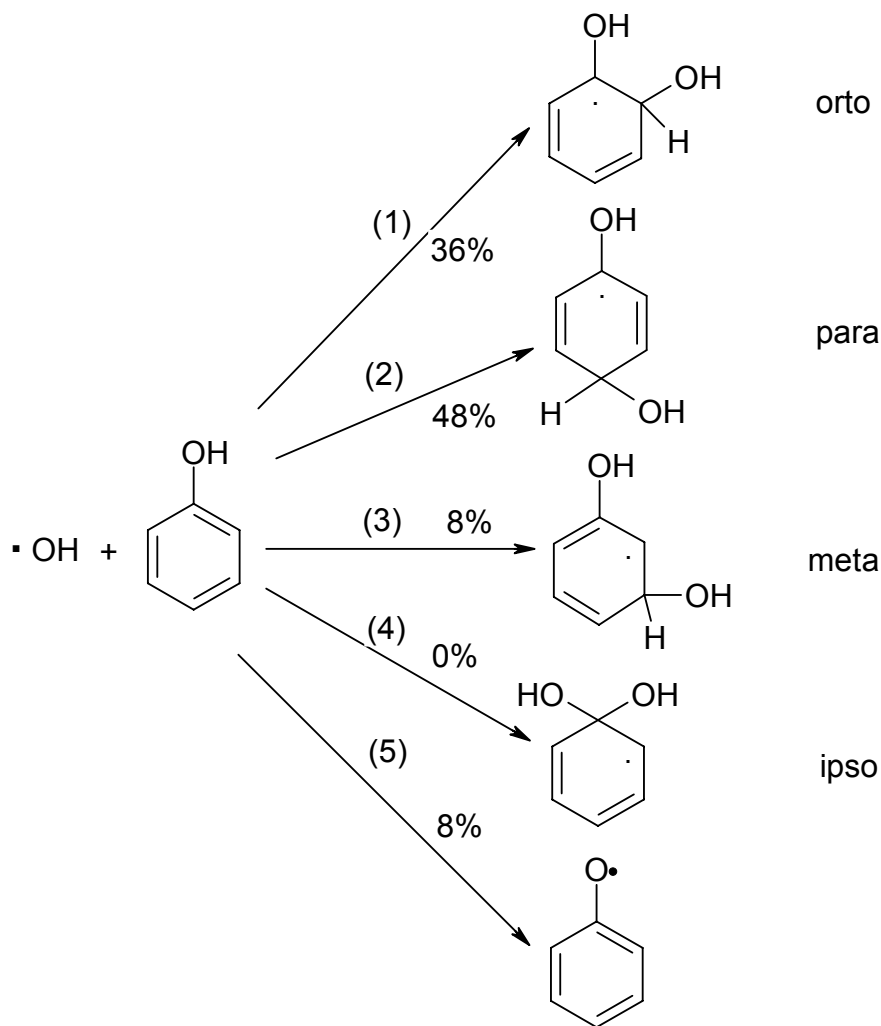


3.8. ábra. A 254 nm-es gerjesztés hatására bekövetkező fluoreszcencia a fenol koncentrációjának függvényében (jelölések: $\diamond$: oxigénmentes vizes oldatban; $\blacklozenge$: oxigénnel telített vizes oldatban; $\triangle$: oxigénmentes acetonitriles oldat; $\blacktriangle$: oxigénnel telített acetonitriles oldat)

A 3.8 ábrán összefoglalt eredmények szerint az oxigént nem tartalmazó dipoláris, aprotikus oldószerben (acetonitriles) a fenol fluoreszcenciája lényegesen nagyobb, mint az oldott oxigént is tartalmazó oldaté, tehát az oxigén szerepe nyilvánvaló a fotofizikai/fotokémiai folyamatokban. Vizes oldatban viszont az oxigén jelenléte gyakorlatilag semmilyen hatással nincs a fenol fluorszcenciájának intenzitására (és ezek az értékek rendre alig kisebbek, mint az oldott oxigént is tartalmazó acetonitriles oldatban mérték).

A bemutatott kísérleti tények, irodalmi közlések és kémiai evidenciák alapján a fenol bontására vonatkozóan kémiai mechanizmust valószínűsíthetünk. Tekintettel arra, hogy az UV/VUV sugárzás hatására minden körülmények között nagyobb a fenolbomlás sebessége,

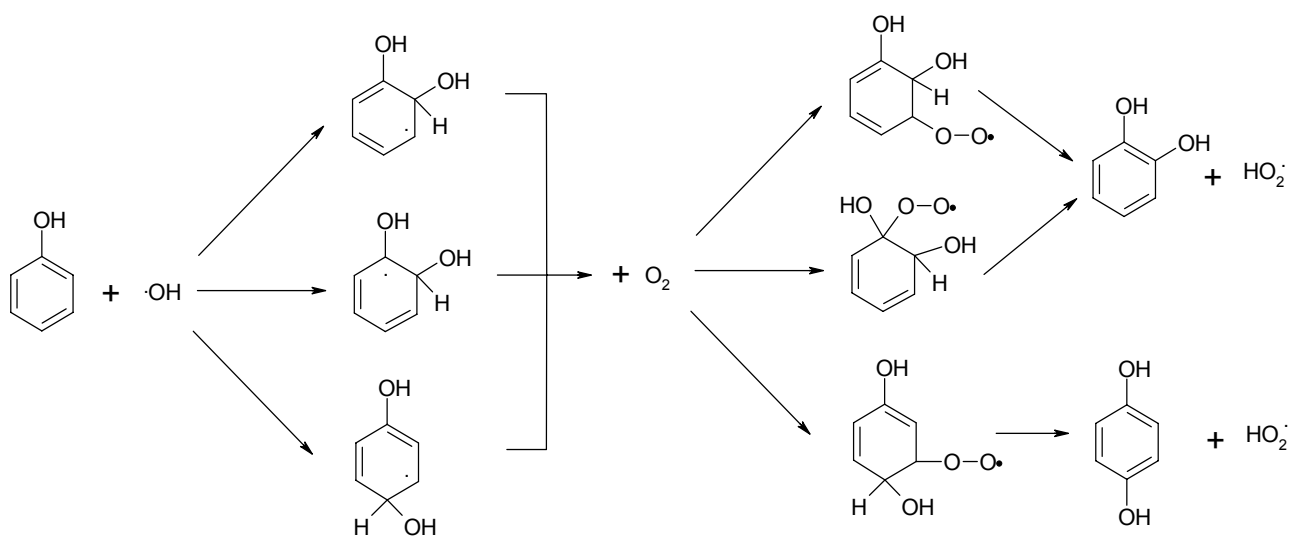
mint amikor az oldatot csak UV sugárzás éri, és a 3.1. pontban bemutatottak mellett is ismert¹⁸³ az, hogy VUV sugárzás hatására bekövetkezik a víz ($\bullet\text{H}$ és $\bullet\text{OH}$) gyököket eredményező homolízise, tehát a fenol egy részének bomlását nyilvánvalóan ezek indítják. A fenol és az $\bullet\text{OH}$ -gyök között a legvalószínűbb reakció az addíció, annak ellenére, hogy az OH-csoportról való hidrogénelvonással fenoxigyök létrejötte a termodinamikailag kedvezményezett¹⁸⁴ (ld. a 3.9. ábrán bemutatott reakciósémák vázlatát).



3.9.ábra. A fenol és az $\bullet\text{OH}$ -gyök közötti reakciók

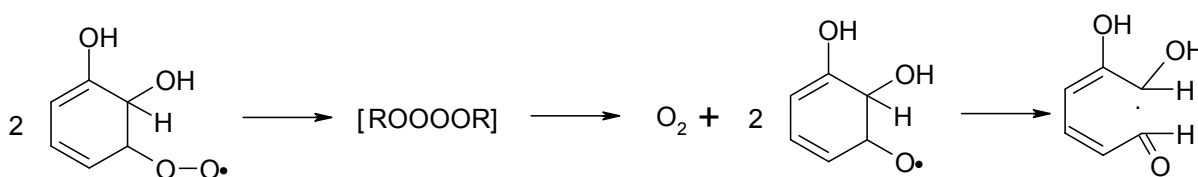
Az $\bullet\text{OH}$ -gyök addíciója^{185,186} a fenol OH-csoportjához viszonyítva *para*-helyzetben kitüntetett (48 %) az *orto*-pozícióban végbemenő (36 %), és a *meta*-helyzetet eredményező (8%) addícióhoz képest. A még elvileg lehetséges *ipso*-pozíciójú addíció gyakorlatilag nem játszódik le. Ennek megfelelően a H-absztrakció részaránya 8 %. A 3.10. ábrán bemutatott vázlat szerint, oldott oxigén jelenlétében peroxi-típusú gyökök jönnek létre. A dihidroxi-ciklohexadienil-gyökre való molekuláris oxigén addíciójának sebességi együtthatója¹⁸⁷ ($k=$

$1,2 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) és a szobahőmérsékleten oxigénnel telített oldat oldott O_2 koncentrációja ($1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) alapján az addíció valószínűsége nagy. Sokkal nagyobb, mint ezen gyökből vízelvonással a fenoxi-gyök kialakulása ($k_{\text{orto}} = 1,1 \cdot 10^8 [\text{H}^+] \text{ s}^{-1}$, és $k_{\text{para}} = (1,8 \cdot 10^3 + 1,7 \cdot 10^9 [\text{H}^+]) \text{ s}^{-1}$). A peroxi-típusú gyökről való $\cdot\text{HO}_2$ elvonással alakulnak ki az átalakulásoknál is jól mérhető dihidroxibenzol származékok. A dihidroxibenzolok ugyan hosszabb idejű megvilágítás után szintén elbomlanak, még az átalakulás kezdeti stádiumában is kisebb a mennyiségük, mint az elbomlott fenolé, várható tehát ezen az úton gyűrűfelnyílási reakció is, amint arról az irodalomban is olvashatunk.¹⁸⁸

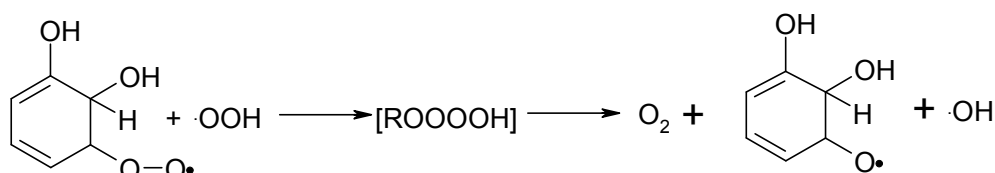


3.10. ábra. A fenol $\cdot\text{OH}$ gyök iniciálta bomlásának dihidroxibenzolok képződéséhez vezető reakciósémája

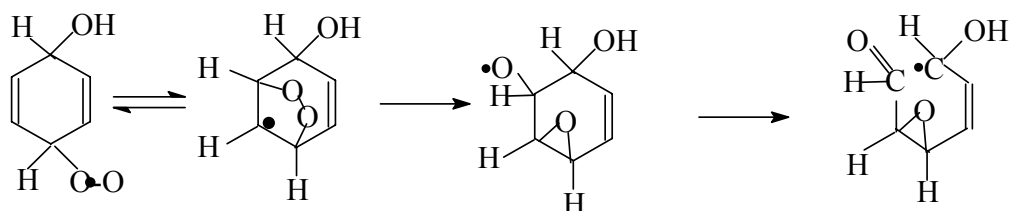
A gyűrűfelnyílás valószínűleg a peroxigyökök kémiájában jól ismert Russel mechanizmus¹⁸⁹ szerint megy végbe.



Nem zárható ki az sem, hogy hasonló, Russel típusú reakcióban a hidrogénperoxi-gyök ($\cdot\text{OOH}$) is reagál a fenolból képződő peroxigyökkel, elég csak a peroxi- és szuperoxigyök rekombinációs reakcióira gondolni. Ez a reakció nagyon reaktív $\cdot\text{OH}$ -gyököket termel vissza a reakciórendszerbe.



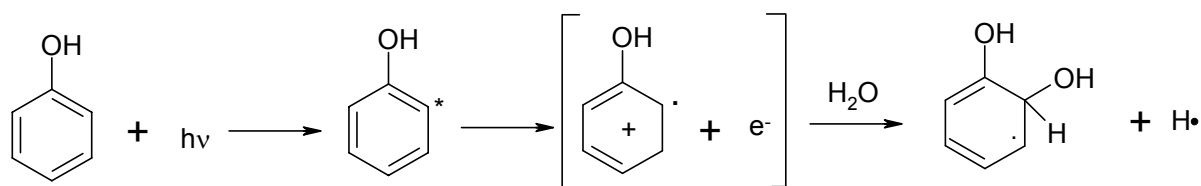
A gyűrűfelnylás végbemehet úgy is, hogy a peroxi-gyök egy intermolekuláris addícióban kapcsolódik a dién valamelyik kettős kötésére, és azt követően szakad fel a kettős kötés.¹⁹⁰



A H-atom addíciós reakciói szintén eredményeznek fenolbomlást, ami valószínűleg gyűrűfelnyláshoz vezet. (Az O₂ addíciót követheti a fenolt visszatermelő •OOH elimináció is).

Nagyon csábító magyarázatokhoz vezethet az a tapasztalt tény, hogy a dihidroxi benzolok az UV besugárzás hatására elbomlott fenolhoz viszonyított, felhalmozódó mennyisége gyakor-latilag megegyezett az UV/VUV besugárzásnál mérttel (3.7.ábra). Első közelítésben ez jelentheti azt is, hogy a dihidroxibenzolok mindkét esetben hasonló úton képződnek.

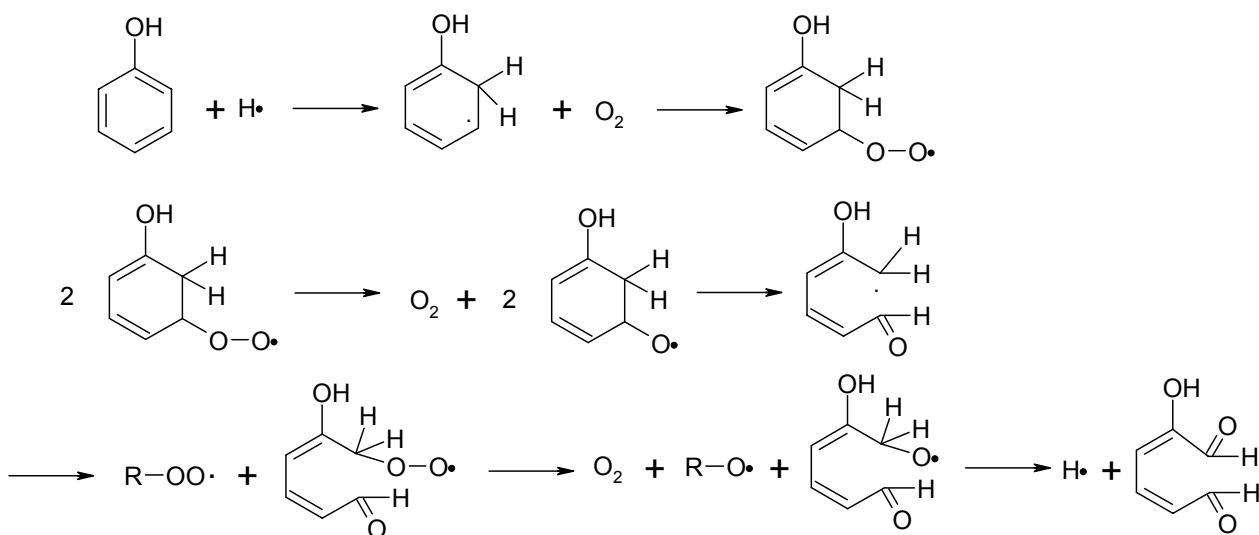
UV besugárzás hatására a gyökök képződésének valószínű útja a fenol fotoionizációja, ami valószínűleg egy kétfotonos gerjesztéssel megy végbe. Összhangban van ezzel annak a mérés-sorozatunknak az eredménye, amelyben a fenol kezdeti bomlásebességének fényintenzitástól való változására kvadratikus összefüggést mértünk ki. A gerjesztett fenolból egyesek szerint egy gyökion és egy elektron jön létre. A gyökion protonra és fenoxigyökre esik szét, míg az elektron például protonnal reagálva •H-gyököt eredményez. Elvben elképzelhető egy olyan átalakulás is, ahol a gerjesztett fenolmolekula és a víz adduktja úgy esik szét, hogy egy dihidroxi-ciklohexadienil-gyök és egy •H-atom keletkezik.



Ez megfelel az iménti, •OH-gyök addíciójával létrejövő állapotnak, ahonnét az átalakulások hasonló csatornákon futnak, mint a gyökiniciált bomlás. Erre azonban semmilyen közvetlen bizonyítékunk nincs azon a tényen kívül, hogy „kísértetiesen csábító” az egybeesés a dihidroxibenzolok viszonylagos mennyiségének képződésére mindkét fajta besugárzás esetén (3.7. ábra). Kísérletes szakmával foglalkozóként a „véletlen egybeeséseket” mindig gyanakodva fogadja az ember. A legszigorúbb ellenérv az iménti feltételezésre, hogy mások nem jutottak ilyen következtetésre, továbbá fejlett mérési technikákkal ilyen esetekben mindig kimutatták fenoxigyök létezését. Természetesen a

dihidroxi-ciklohexadienil-gyök képződésére vonatkozó feltételezésünk nem zárja ki a fenoxi-gyök kialakulásához vezető fotoionizáció párhuzamos lejátszódását.

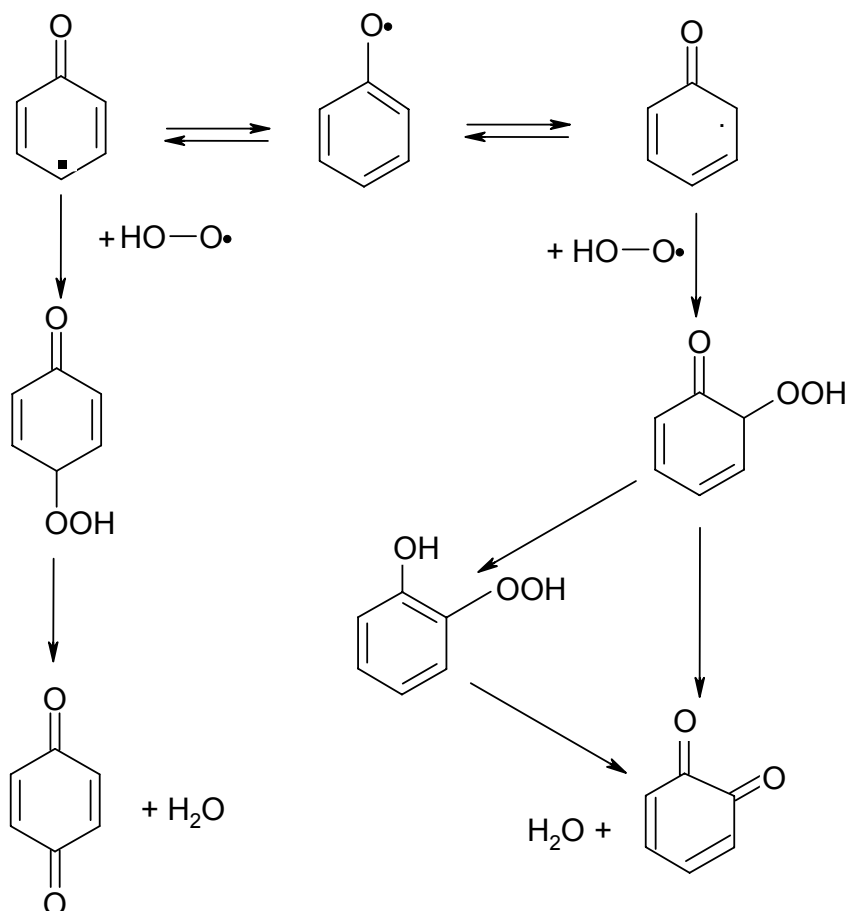
Mind az UV mind a VUV besugárzás során képződő $\text{H}\cdot$ atom reakciói közül nagyobb valószínűsége van a $\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot$ ($k = 1.2 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) reakciónak⁴⁸, mint a fenolra való $\text{H}\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$ hidroxil-ciklo-hexadienil-gyök addíciójának⁴⁸ ($k = 1.7 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Különösen annak figyelembevételével, hogy az alkalmazott kísérleti feltételeinknél az oldott oxigén koncentrációja a vizsgált hőmérsékleten oxigénnel telített oldatban $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a fenol kezdeti koncentrációja vizsgálataink során $0,1\text{--}2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ volt. Érdekes talán még azt is megjegyezni, hogy oxigéntartalmú oldatban a fenolra való $\cdot\text{H}$ -addíció (a 3.9. ábrán bemutatott reakcióséma analógiájára) visszatermeli a fenolt $\text{HO}_2\cdot$ -gyök eliminációjával, tehát a végeredményt tekintve nincs eltérés a két reakciósatorna között. Természetesen a $\cdot\text{H}$ -gyök reakciói kapcsán sem szabad megfeleldkezni az aromás gyűrű esetleges felnyílásáról (3.11. ábra).



3.11. ábra. A fenol $\cdot\text{H}$ atommal iniciálta, gyűrűfelnyíláshoz vezető lehetséges reakciósémája

Többször is kihangsúlyoztam már, hogy néhány szerző^{176,191} fenoxigyök keletkezését feltételezi a fenol UV fotolízise során. Számunkra meggyőző kísérleti bizonyítékokat erre vonatkozóan a közlemények nem tartalmaznak. Másfelől ennek ismeretében itt és más fenolbontásra vonatkozó vizsgálataink során kitartóan kerestük a fenoxigyök létezésére utaló termékeket, vagy az ezt alátámasztó reakciókinetikai változásokat, de eredménytelenül. Ennek ellenére azonban nem zárhatók ki olyan reakciósatornák sem, amelyekben fenoxigyök révén származtathatjuk a fenol UV fotolízise során mért termékeinket. A fenoxigyök molekuláris oxigénnel való reakciója gyakorlatilag nem

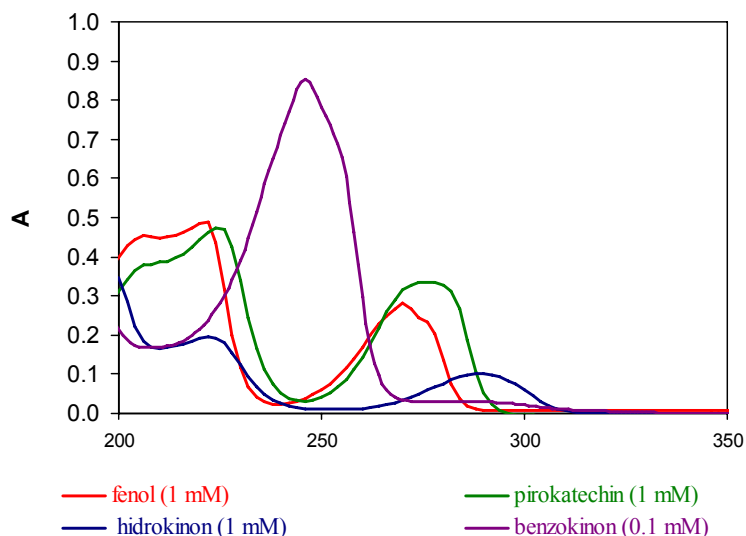
játszódik le,¹⁹² azonban például a szabad elektron révén keletkező hidroxil-gyökkel ($\bullet\text{HO}_2$) rekombinációs reakcióba léphet (3.12. ábra).



3.12. ábra A fenoxigyök átalakulásának egy lehetséges vázlata

A keletkező fenil-hidroxid azonban többféleképpen széteshet¹⁹³ és a keletkező fenil-hidroxid akár fotokémiai, akár termikus reakcióban elbomolhat a bemutatott reakcióséma szerint, és akkor víz kilépésével benzokinon keletkezik. *Skokov és munkatársai*¹⁹³ kvantumkémiai számításokkal arra a következtetésre jutottak, hogy a fenoxi-hidroxidok vízkilépéssel lejátszódó (az ábrán bemutatott) kinonokhoz vezető átalakulásainak a valószínűsége sokkal nagyobb, mint a gyűrű felnyílásához vezető reakcióutaknak. Nem kizárható azonban annak a lehetősége sem, hogy a fenoxi-hidroxidok (nem túl nagy energiaközlésre) gyökökre esnek szét és reaktív $\bullet\text{OH}$ -gyök keletkezik, ami például indíthat a fentiekben vázolt és dihidroxi-benzolokhoz vezető folyamatokat. A reakcióelegyekben ugyan nem találtunk kinonokat, azonban elvégzett méréseink szerint az UV-fénnyel megvilágított benzokinon nagyon rövid idő alatt elfogy a rendszerből és kb. fele olyan mennyiségű hidrokinont termel, akár tartalmaz oldott oxigént a rendszer, akár nem. A kérdéses anyagok elnyelési spektrumainak ismeretében (3.13. ábra) joggal feltételezhető,

hogy a benzokinon nagy moláris abszorbanciájának köszönhetően olyan gyorsan elfogy a rendszerből, hogy kimutatható mennyiségben nincs jelen reakcióelegyeinkben.



3.13. ábra A fenol és a belőle keletkező anyagok elnyelési spektruma a 200-350 nm hullámhosszúság tartományban

Oxigénmentes oldatokban lejátszódó folyamatok kémiájára vonatkozóan – a rendelkezésünkre álló meglehetősen szegényes analitikai információk alapján – olyan részletességű állításokra, mint amilyeneket az imént tettünk oxigéntartalmú oldatokra vonatkozóan, merészség lenne vállalkozni. A vizsgálatokból egyértelműen kiderül, hogy oxigénmentes oldatokban is bomlik a fenol. Ezen tény, továbbá az, hogy az oxigéntartalmú oldatokkal kapcsolatban bemutatottaknál sincs egyetlen olyan folyamatindító lépés, amiben szerepe lenne a molekuláris oxigénnek, azt valószínűsíti, hogy ugyanolyan (vagy azokhoz hasonló) folyamatindító lépések mennek végbe oxigénmentes oldatokban is. Méréseink szerint, az ugyanolyan mennyiségű elbomlott fenolból képződő dihidroxibenzolok mennyisége közel egy nagyságrenddel kisebb a nitrogénnel átbuborékolgatott oldatokban, mint ugyanolyan feltételekkel besugárzott oxigéntartalmú oldatban. Ebben persze semmi meglepő nincs azon egyszerű kémiai alaptörvényszerűségnek (axiómának) a figyelembevételével, hogy egy anyag oxidációjának feltétele egy másik anyag redukciója. Márpedig a vizsgált oxigénmentes oldatban egy fenolmolekula oxidációja csak egy másik fenolmolekula redukciója révén mehet végbe. Ez esetenként akár nemkívánatos anyagok képződéséhez is vezet, tehát oxigénmentes rendszerekben elvégzett vizsgálatokkal nem a gyakorlati alkalmazhatóság, kizárólag csak a folyamatok alaposabb megismerése a célunk. Egy másik szempont, ami miatt nem kívánom részletesen elemezni az oxigénmentes oldatokban lejátszódó folyamatokat, az az általános cél, hogy „rávegyük” az oxigént, hogy nagyon kicsiny koncentrációban, szobahőmérsékleten, sokszor a „víz alatt égesse el”

(oxidálja) az eltávolítandó, az esetek zömében szintén nagyon kicsiny koncentrációban jelenlévő célvegyületet. Visszatérve a kérdésre, hogy mi történik a fenollal oxigénmentes, UV vagy UV/VUV lámpákkal besugárzott oldatokban, kellő biztonsággal állítható, hogy oligomerizációs termékekké alakul át (hasonlóan a 2. fejezetben tárgyalt gázfázisú vizsgálatokban tapasztaltakhoz). Erre utaló jel, hogy egy-egy kinetikai mérésorozat végén a reaktor és a lámpát védő búra falán szerves oldószerben is nehezen oldható lerakódás volt észlelhető, ami nyilvánvalóan csak a fenol átalakulásából származhat.

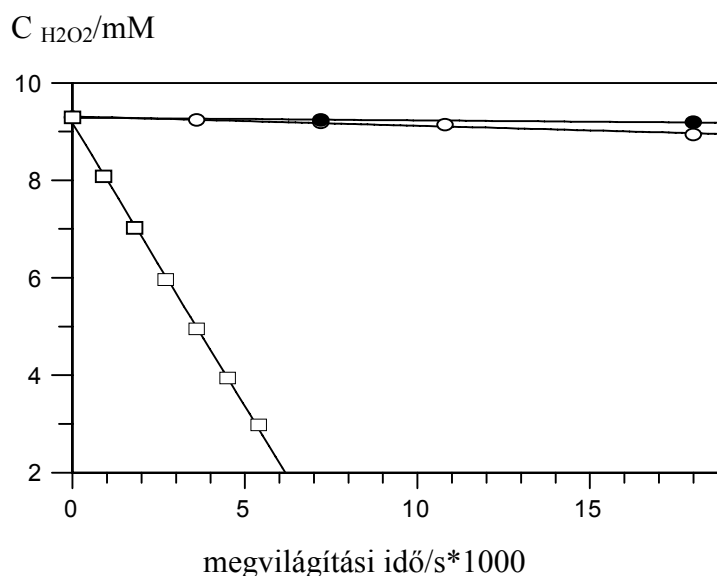
3.3. Fenol lebontása heterogén fotokatalízissel

A heterogén fotokatalízis a környezetszennyezők kémiai lebontását célzó eljárások közül talán ez tekinthető a legkiterjedtebben vizsgált területnek. A katalízis során lejátszódó folyamatokkal már a korábbi fejezetekben is foglalkoztam, monográfiákban¹⁹⁴ [B1] és számos publikációban erről azonban többet olvashatunk. A katalizátor úgy fogható szennyező átalakítására, ha gondoskodunk arról, hogy a megvilágított félvezető által szétválasztott töltések (hőfejlődés közben) ne rekombinálódjanak hanem az ott lévő anyagok csapdázzák azokat. A leggyakrabban használt elektronbefogó az oxigén, amiből reaktív köztitermékek ($\bullet\text{OH}_2$, $\bullet\text{OH}$) képződhetnek^{195,196}. A pozitív töltésű hibahely befogása a legtöbbek által hangoztatott felfogás szerint a vízről, vagy OH^- -ionról való elektronátlépés, ami $\bullet\text{OH}$ -gyök képződését eredményezi, és ez lép reakcióba a lebontandó szennyezővel^{197,198}. Kevesebben^{199,200} azon a véleményen vannak, hogy a pozitív töltésű hibahelyre a felületen adszorbeált anyagról (átalakítandó szennyezőről) lép át elektron, és az így keletkező gyökion az átalakulási folyamatok indítója.

A heterogén fotokatalízis során lejátszódó folyamatok behatóbb megismerése céljából az esetek nagyobb hányadában szintén a fenolt használtuk modellvegyületként, esetenként azonban klórfenolokat és más vegyületeket is vizsgáltunk. Kísérleteinket döntően az 1. fejezetben (1.25. ábrán) bemutatott, házilag épített reaktorban hajtottuk végre 365 nm-en sugárzó lámpával megvilágított szuszpenziókban.

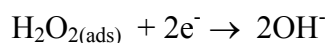
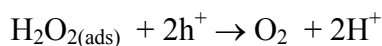
Fenton ide vonatkozó közlése²⁰¹ nyomán a hidrogénperoxidot már a múlt század eleje óta²⁰² előszeretettel használják fotokatalitikus reakciókban. A vasionok által katalizált folyamatban (*Fenton*-reakció) $\bullet\text{OH}$ -gyök képződik. A folyamat egyszerűen és könnyen kézben tartható, a hidrogénperoxid adagolása egyszerűen kivitelezhető, így kisebb kapacitásigényű vízkezelésben nagyon gazdaságosan és hatékonyan használható. TiO_2 -on

alapuló fotokatalízis során beszámoltak arról,²⁰³ hogy H₂O₂ megjelenését nyomokban észlelték, sőt adagolásával nagyobb hatékonyságot értek el heterogén fotokatalízis során.²⁰⁴ Vizsgálatainkkal megállapítottuk [P7,D2], hogy a hidrogén-peroxid számottevően csak megvilágított fotokatalizátor jelenlétében bomlik (3.14. ábra).

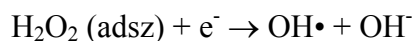
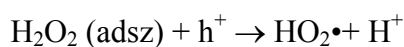


3.14. ábra. A hidrogén-peroxid koncentrációjának változása eltérő kísérleti körülmények között (○): UV = 8,7·10⁻⁶ einstein dm⁻³ s⁻¹; (●): TiO₂ = 1 g dm⁻³; (□): UV és TiO₂ (8,7·10⁻⁶ einstein dm⁻³ s⁻¹ és 1 g dm⁻³)

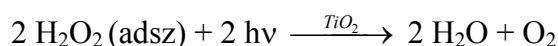
A fotokatalizált bomlás valamilyen adszorpciós (*Freundlich*-modell) kinetikával leírható a kezdeti H₂O₂ koncentrációját tekintve. Erre vonatkozóan olvashatunk az irodalomban²⁰⁵ hasonló tapasztalatokról. Az átalakulás kezdeti sebessége arányos a megvilágítás intenzitásával. Az átalakulás sebességét az oldat oldott oxigén koncentrációja nem változtatta meg. Metanol, mint gyökfogó adagolása nem volt hatással a hidrogén peroxid átalakulásának sebességére. Az átalakulások során a (nem pufferolt) oldat pH-ja nem változott meg. Mindezek alapján nagy valószínűséggel állíthatjuk, hogy a lejátszódó folyamatok az alábbi lépésekkel leírhatók:



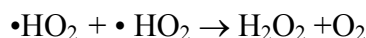
Megjegyzendő, hogy ezeket a reakciókat nem tekintjük elemi lépéseknek. Az átalakulást valószínűleg a



töltésátadási lépések indítják,⁵³ amiket követnek újabb töltésátadások. A



bruttó sztöchiometriának megfelelő folyamatban kicsiny a valószínűsége, hogy az oldat-fázisban gyökös reakciók számottevő mennyiségben lejátsszódjanak (a valószínű



rekombináció is bizonyára a katalizátor felületén megy végbe). Méréseink során ugyanis azt tapasztaltuk, hogy a hidrogénperoxid átalakulásának sebességére nincs hatással sem a gyökfogó metanol, sem az oldott oxigén (mint pl. a H-gyök befogója). Az esetlegesen képződő töltéssel rendelkező köztitermékek diffúziójának valószínűsíthetően kisebb a sebessége, mint a végtermékekhez vezető ismételt töltésátadásnak, így az átalakulás valószínűleg közvetlen töltésátadással és nem gyökös folyamatok közvetítésével játszódik le a megvilágított katalizátor felületén.

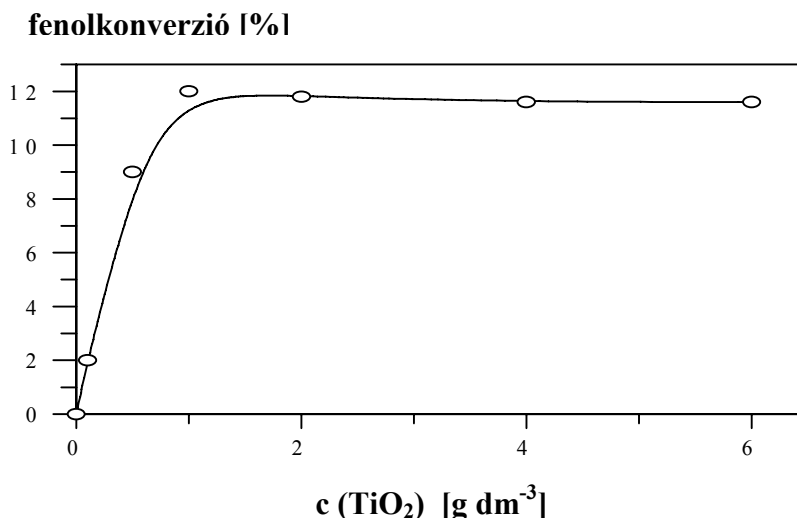
A fenol bontása során [P8,P9,C2,D2] megállapítottuk, hogy az átalakulás kezdeti szakasza leírható a

$$r_{0,c} = r_{\infty} \frac{K_{\text{O}_2} c_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{O}_2} c_{\text{O}_2}} \frac{K_s c_s}{1 + K_s c_s}$$

alakú *Langmuir-Hinshelwood* modellel, ahol $r_{0,c}$ az átalakulás kezdeti sebessége adott koncentráció(k)nál, r_{∞} a határsebesség kellően nagy O_2 , illetve szubsztrátum (jelen esetben a fenol) koncentrációknál, K_{O_2} , K_s , c_{O_2} és c_s az anyagok adszorpciós együtthatói, illetve oldatfázisbeli koncentrációi. Külön-külön megvizsgáltuk az oldott oxigén- és a kezdeti fenol-koncentráció hatását az átalakulás sebességére. A kezdeti fenol koncentrációtól való függésre a mérési adatainkra illesztett görbék alapján megállapított paraméterek: r_{∞} és K_s értékek rendre $(7,7 \pm 0,4) \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ -nek és $(2,0 \pm 0,1) \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ -nek adódtak. Az oxigénkoncentráció változtatásával meghatározott kinetikai paraméterek a következők: $r_{\infty} = (8,1 \pm 0,5) \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ és $K_{\text{O}_2} = (1,9 \pm 0,1) \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$. A határsebességekre a független mérésekből megállapított értékek jó egyezése a kinetikai kezelés helytállóságát és a mérések megbízhatóságát erősíti meg.

A vizsgálandó oldatban szuszpendált katalizátor mennyiségének növelése (3.15. ábra) szintén telítési görbét eredményezett a fenol bomlássebességére vonatkozóan. A bemutatott kísérleti adatokból úgy tűnik, hogy a telítési érték (kb. 1 g katalizátor 1 dm^3 oldatban) elérése után már a bomlássebesség enyhén csökken. Aktinometriás méréssel megállapítottuk, hogy a 360 nm-nél kisebb hullámhosszúságú fényt a dm^3 -enként 1 g TiO_2 -ot tartalmazó szuszpenzió kb. 3 mm-es rétege elnyeli. Ebből az a gyakorlati alkalmazás szempontjából is megszívlelendő megállapítás következik, hogy ennél vastagabb rétegű

szuszpenzióban csak nagyon intenzív keveréssel lehet elérni ugyanolyan mértékű bomlást, mint egy vékony rétegben.

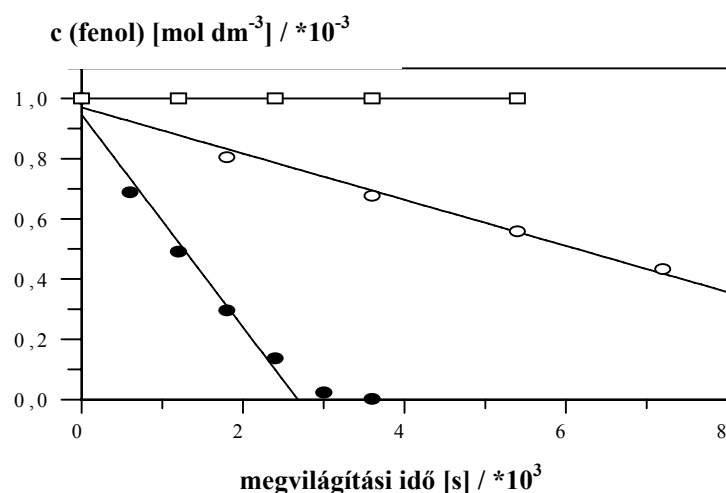


3.15. ábra A TiO₂ adagolásának hatása a fenol konverziójára 1 órás megvilágítás után

A molekuláris oldott oxigén mellett megpróbálkoztunk más elektronbefogó alkalmazásával is bontani a fenolt. Ebből a szempontból érdekesnek ígérkezett az Ag⁺-ion, amit elektron-befogóként már mások is alkalmaztak^{206,207}. Ennek kapcsán érdemes azt is megjegyezni, hogy a TiO₂ katalizátor felületére leválasztott fémmezüst sok esetben hatékonyabbá teszi a katalizátor működését. *Horváth Attila és munkatársai*²⁰⁸ nagyon plauzibilis és meggyőző értelmezése szerint a fémmezüst által közvetített elektronbefogás sokkal hatékonyabb, mint a nem kezelt katalizátor felületen. Az elektronbefogás révén keletkező szuperoxid-gyökion ($\bullet\text{O}_2^-$) ismételt elektronbefogással peroxid ionná (O_2^{2-}) alakul, ami disszociál $\bullet\text{O}^-$ ionná. Ez elektront ad át a lyuknak és nagyon reaktív O* atom (esetleg nevezhető biradikálisnak, $\bullet\text{O}\bullet$?) keletkezik, ami vagy vízzel reagálva $\bullet\text{OH}$ -gyököt eredményez, vagy közvetlenül reagál a felületen adszorbeálódott szerves anyaggal.

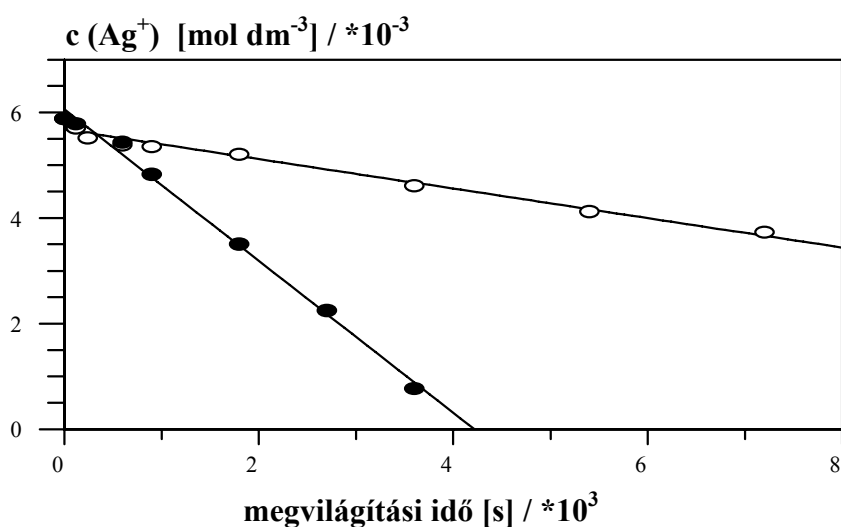
A nitrogén átbuborékolatásával oxigénmentesített, szuszpendált TiO₂-ot tartalmazó, megvilágított oldatban fenol átalakulás nem volt mérhető [P9,P10] mindaddig, amíg az oldathoz Ag⁺-iont nem adtunk (3.16. ábra). Az ábrán összehasonlításuképpen megadtuk a levegő átbuborékolatásával mérhető fenol átalakulást is, ami jóval kisebb (kb. fele) sebességű, mint ami ezüst-ion adagolásával oxigénmentes közegben mérhető. Érdemes megjegyezni továbbá azt is, hogy ha az Ag⁺-iont kellően kicsiny (a fenol oxidációjához szükséges mennyiségnél kisebb) koncentrációban adagoltuk, akkor a fenol átalakulás leállt, és csak újabb részlet adagolásával indult újra. Érdemes továbbá azt is megjegyezni, hogy az ezüstion-tartalmú oldatban az átalakulás kinetikáját nem változtatta meg lényegesen az, ha

az oldat tartalmazott oldott oxigént.



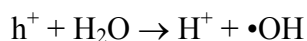
3.16. ábra. A fenolátalakulást leíró kinetikai görbék (—○— : levegő, —□— : N₂, —●— : AgNO₃ és N₂ jelenlétében)

Természetesen megvizsgáltuk azt is, hogy mi történik az ezüst-ionnal, ha az oldatba nem teszünk fenolt. A bemutatott eredményből (3.17. ábra) is látszik, hogy az ezüst akkor is redukálódik, csak jelentősen kisebb sebességgel.



3.17. ábra. Ag⁺ redukciója fenolt tartalmazó(—●—) és nem tartalmazó(—○—) szuszpenzióban

A redukálódott ezüstionnal ekvivalens mennyiségű H⁺-ion keletkezett a fenolt nem tartalmazó oldatban. Fenol távollétében valószínűleg a $e^- + Ag^+ \rightarrow Ag^0$

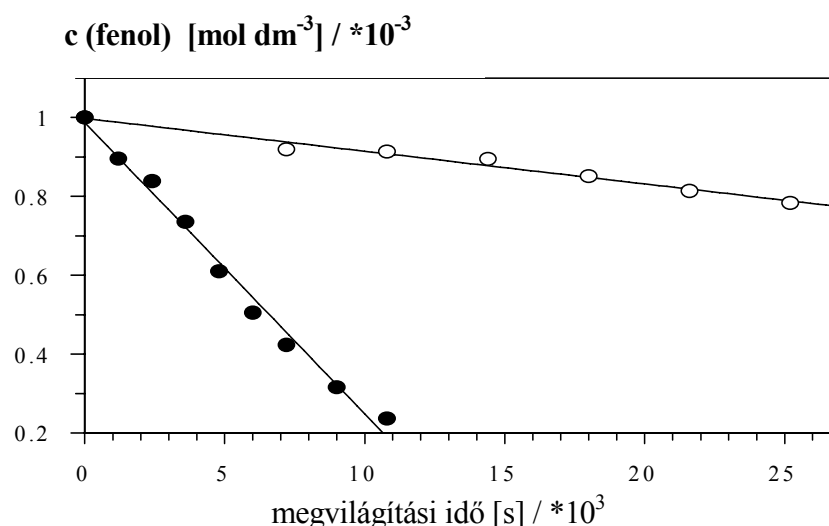


folyamatok mentek végbe^{249,250}.

Hidrogénperoxid adagolásánál a fenolátalakulás kezdeti sebessége $(8,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, míg a hidrogén-peroxidé $(8,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ volt abban az esetben, ha a fenol

kezdeti koncentrációját $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ -re és a hidrogén-peroxidét $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ -re állítottuk be. Kisebb kezdeti H_2O_2 /fenol molaránynál a H_2O_2 a fenol teljes átalakulása előtt elfogyott a rendszerből. Érdekes megjegyezni, hogy a H_2O_2 adagolással mért fenolbomlási sebesség éppen az oldott oxigén hatásának vizsgálatánál, a *Langmuir-Hinshelwood* reprezentációval kapott határsebességgel egyezik meg. Változtatva a H_2O_2 koncentrációját a $0,01$ - $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ tartományban azt tapasztaltuk, hogy a fenol fotooxidációjának sebessége gyakorlatilag nem változott. A H_2O_2 bomlása azonban fenol jelenlétében szignifikánsan lassabban megy végbe ($r = (8,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$), mint fenol távollétében ($r = (12,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$).

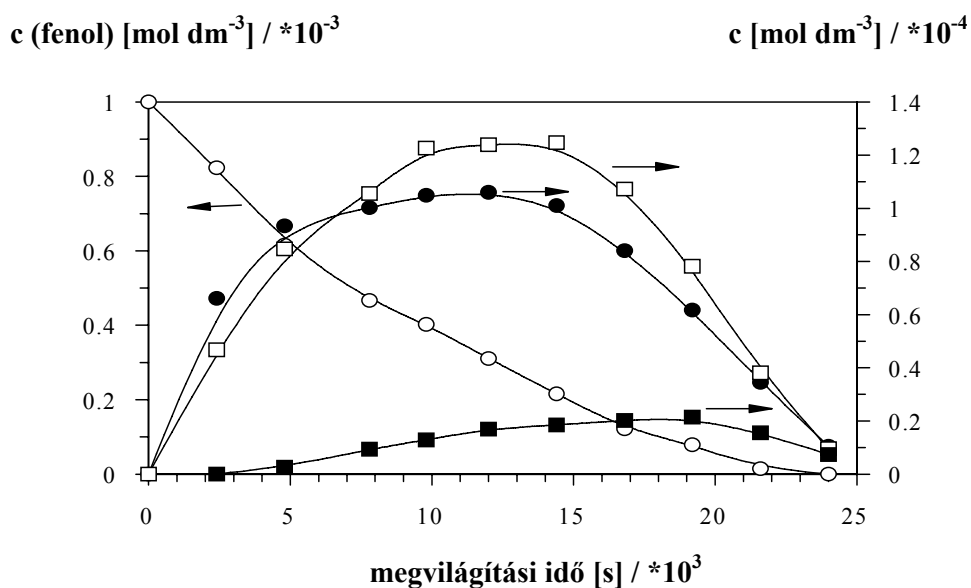
Metanol adagolása jelentősen lecsökkentette a fenol bomlásának sebességét, ha elektronbefogóként oxigént használtunk (3.18. ábra), viszont gyakorlatilag nem változott meg akkor, ha ezüstion, vagy hidrogénperoxid volt az elektronbefogó.



3.18. ábra. Metanol hatása a fenol átalakulására levegővel telített szuszpenzióban (●metanol nélkül, ○ metanol adagolásával)

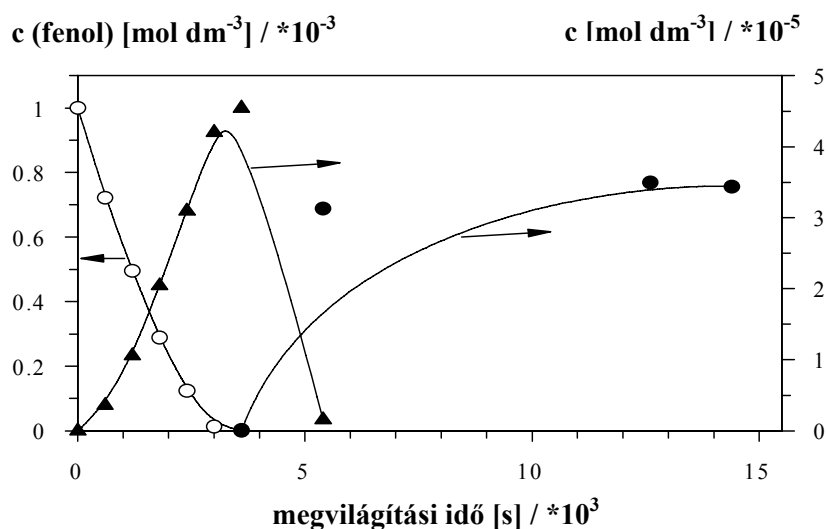
A bomlásban aromás közttermékként dihidroxibenzolokat (hidrokinont és pirokatehint) analizáltunk és nyomokban trihidroxi-benzolokat tudtunk kimutatni, ha elektronbefogóként oldott oxigént, vagy hidrogén-peroxidot használtunk (3.19. ábra).

Ezüstion tartalmú szuszpenzióban viszont közttermékként benzokinon jelent meg, ráadásul közel egy nagyságrenddel kisebb koncentrációban, mint levegővel telített oldatokban a dihidroxibenzolok.



3.19. ábra. Termékképződési görbék a levegővel egyensúlyban levő szuszpenzióban (—○— : fenol; —●— : hidrokinon; —□— : katekol; —■— : 1,2,4-trihidroxibenzol)

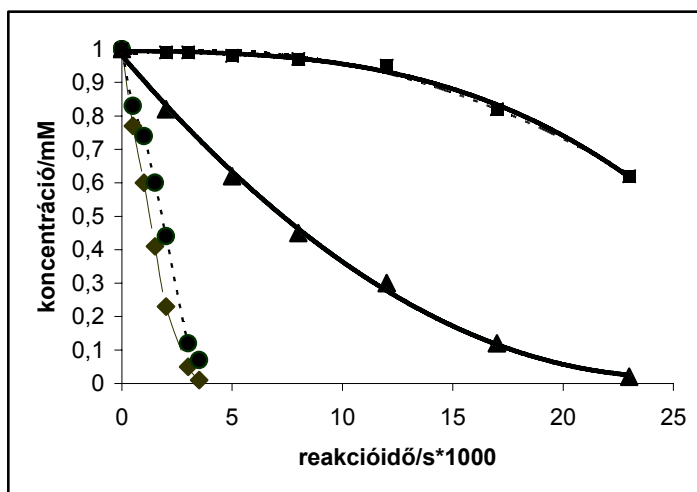
Maximális koncentrációját a fenol eltűnésekor érte el, majd fogyásával hidrokinon halmozódott fel (3.20. ábra). (Emlékeztetőül, benzokinin UV fotolízise során is hidrokinon képződik, lásd fent).



3.20. ábra. Termékképződési görbék Ag^+ -ion tartalmú szuszpenzióban (—○— : fenol; —▲— : 1,4-benzokinin; —●— : hidrokinon)

Nagyon érdekesen változott a megvilágított szuszpenzió összes szerves széntartalma (TOC). Oxigént, mint elektronbefogót tartalmazó oldatban a TOC csak azután kezdett el csökkenni, miután a fenol gyakorlatilag teljes egészében elbomlott, míg ezüst-ion használatánál a TOC párhuzamosan csökkent a fenol koncentrációjával (3.21. ábra). Ez utóbbi esetben nem volt

mérhető eltérés ha a katalizátortartalmú szuszpenzió vagy a katalizátortmentes szűrt oldat TOC tartalmát mértük meg.



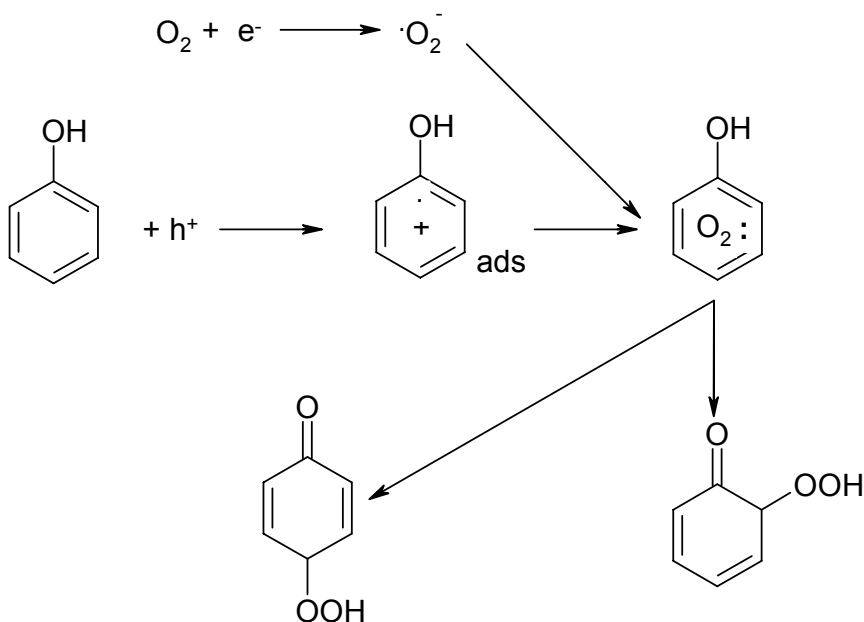
3.21.ábra. A fenol bomlása és az ezzel egyenértékű TOC változása oxigén (▲, ■) és Ag⁺ (◆, ●) elektronbefogó alkalmazásával

A fenol fotokatalitikus bomlására elvégzett kísérleteink eredményeiből – figyelembe véve az UV és UV/VUV fotolízisnél elmondottakat és az irodalmi tapasztalatokat – az alábbi megállapítások tehetők az átalakulás kémiáját illetően.

Minden kétséget kizáróan igazolódott az, hogy a fenol átalakulása csak elektronbefogó jelenlétében indul meg. Elektronbefogó lehet az oldott oxigén, de minden olyan más anyag is (esetünkben ezüst-ion, hidrogénperoxid), ami az adott körülmények között redukálódni képes. Az ezüstionnal szerzett tapasztalataink alapján nagy biztonsággal kizárhatjuk, hogy elektronbefogóként való alkalmazásánál •OH-gyökkel való reakcióval indul a fenol átalakulása, hiszen a gyökbefogónak nincs inhibíciós hatása és nem képződnek a fenol dihidroxi származékai. Nagy valószínűséggel közvetlen töltésátadás játszódik le a fenolra és a keletkező gyökion hidrogénleadással stabilizálódik fenoxigyökké. A fenoxigyök a katalizátor felületén valószínűleg megkötődik, és ott további átalakulásokon (gyűrűfelnnyílás, rekombinálódás, oligomerizáció, oxidáció) megy át és az oldatba csak nyomokba kerül vissza valamilyen szerves bomlástermék. Ezzel az állítással úgy tűnik, hogy *kísérleti tényekre alapuló következtetéssel cáfoljuk azt az általánosan elfogadott nézetet, hogy vizes oldatokban a lyukon való •OH-gyök generálásával indul a szennyező lebontása.*

Nehezen található elfogadható magyarázat arra, hogy a molekuláris oxigén, mint elektronbefogó használatakor miért képződik/képződne a megvilágított katalizátor felületén generált pozitív hibahelyen (a „lyukon”, h⁺) hidroxilgyök, amikor az gyakorlatilag olyan állapotnak felel meg, mint amit ezüst-ionnal való elektronbefogással érünk el. Kézenfekvőnek tűnik, hogy ebben az esetben is a fenolra való közvetlen töltésátmenet játszódik le (3.22.ábra). Egy

lehetséges magyarázat, mint amit az ezüst-ionnal való elektronbefogásnál is feltételeztünk, hogy a gyökionból protonleadással fenoxi-gyök keletkezik. Az oxigén, mint elektronbefogó alkalmazásakor azonban jelentősen megnövekedett a dihidroxibenzolok képződése, hasonlóan az UV- és UV/VUV fotolízisnél tapasztaltakhoz. A dihidroxibenzolok képződésének egy lehetséges útja, hogy a fenolból képződő gyökion és a dioxigénből keletkező szuperoxid-gyökion még a felületen elreagál egymással és szolgáltatja a fenoxi-hidroperoxidot.



3.22. ábra. A fenol fotokatalitikus átalakulásának indító lépései O_2 elektronbefogó alkalmazása esetén

Ennek az anyagnak a keletkezését a fenol UV-fotolízise során is joggal feltételeztünk (3.12. ábra). Ez a következtetésünk összhangban van a klóretének gázfázisú fotokatalitikus bomlásának indító lépéseire tett megállapításainkkal. A szuperoxid-gyökion és a fenol gyökion felületi reakciójával értelmezni tudjuk azt a kísérleti tapasztalatunkat is, hogy a metanol inhibálja a fenol bontását akkor, ha az oldatban az elektronbefogó a molekuláris oxigén. Metanol adagolása esetén az abból kialakuló gyökionok kompetícióban vannak a fenolból kialakuló gyökionokkal, és a metanol koncentrációjának növelésével a szuperoxid-gyökionok egyre nagyobb hányada nem a fenil-gyökionnal reagál. Ennek még feltétele az is, hogy nagy szubsztrátum koncentráció (fenol és metanol) esetében az oxigén általi elektronbefogás a sebesség-meghatározó lépés.

Ezzel az értelmezéssel konzisztens képet alakítottunk ki a fenol heterogén fotokatalitikus valamint UV, UV/VUV és VUV sugárzás hatására bekövetkező bomlása során lejátszódó elemi kémiai folyamatokról, továbbá a gáz- és folyadékfázisú heterogén fotokatalitikus átalakulások folyamatindító reakcióira is egységes értelmezést adtunk.

3.4. Klórfenol lebontása fotolízissel és heterogén fotokatalízissel

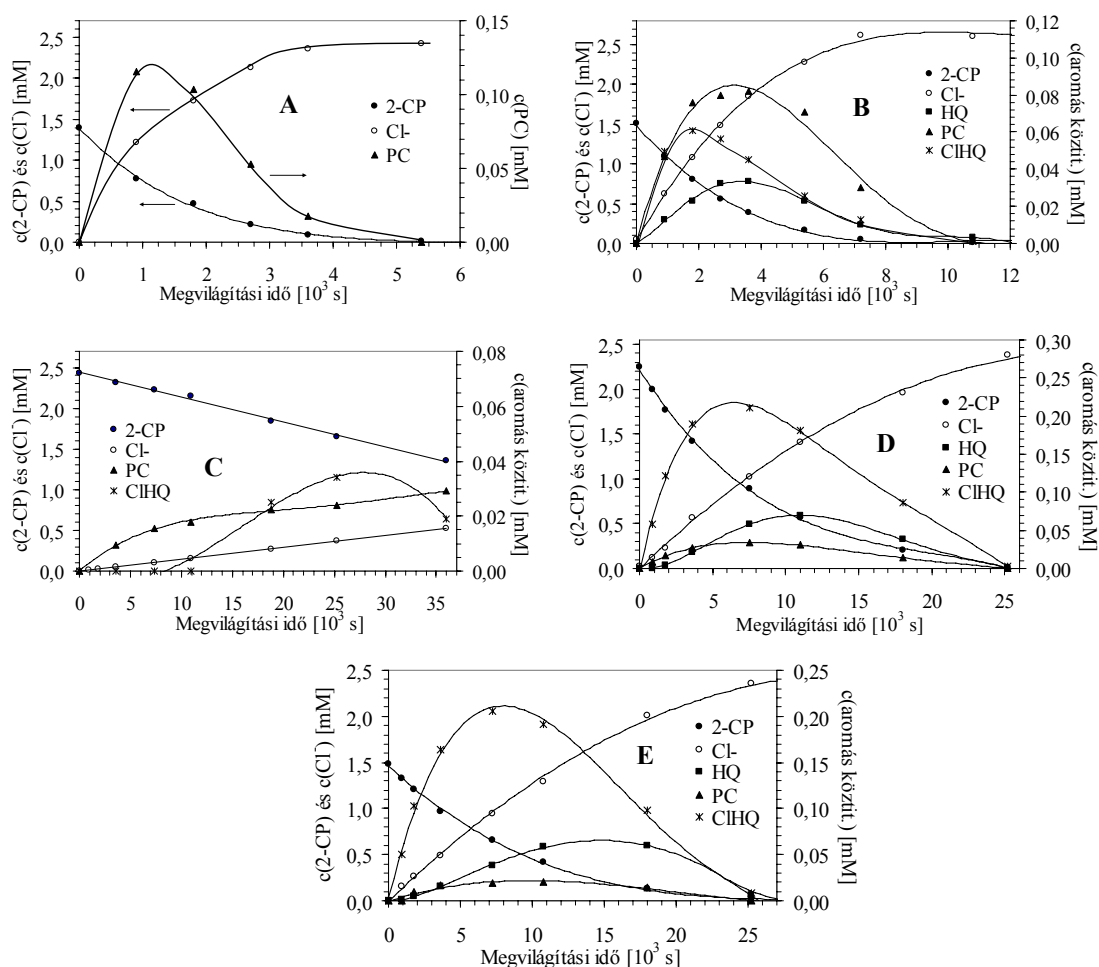
A dolgozatban már korábban bemutatam (1.5. fejezet), hogy a heterogén fotokatalízis terén végzett munkánk egy jelentős része alkalmas fotokatalizátorok előállítására fókuszálódott. Ennek a munkának részét képezte az az elképzelés is, hogy a szennyezők megkötésére alkalmas adszorbenseket állítunk elő, majd az adszorbenst heterogén fotokatalízissel regeneráljuk (1.34. ábra). Egyik ilyen anyag volt a hexadecil-piridinium-kloriddal organofilizált montmorillonit (későbbiekben HDPM), ami nagyon jó adszorbense a szerves anyagoknak [P16, P23], például az általunk modellként választott 2-klórfenolnak.

Az irodalomban közölt adatok szerint a fenol klórszármazékai könnyebben lebonthatók, mint maga a fenol. Mind a 254 nm-es besugárzással²⁰⁹, mind kisebb energiájú megvilágítás hatására²¹⁰ aromás (pl. pirokatehin, hidrokinon, klór-hidrokinon) köztitermékek képződnek. Klórfenolok heterogén fotokatalízisét is nagy gyakorisággal vizsgálják és egyesek²¹¹ az aromás köztitermékek mellett fenoxigyök dimerizációs termékeit is kimutatták. Előszeretettel használják a klórfenolokat modellanyagként a látható fénnel kellő hatékonysággal gerjeszthető, nemfémes elemekkel adalékolt (dopolt) fotokatalizátorok minősítésénél, különösen az utóbbi időben.^{212,213}

A vizsgálatainkat HERAUS fotoreaktorban végeztük (ld.1.26. ábra). A reaktor szerkezete olyan, hogy a lámpát a reaktortól elválasztó, hűthető köpeny kvarcból és üvegből is rendelkezésre áll így az alkalmazott Hg ívlámpa 310 nm alatti sugárzása kiszűrhető üvegköpeny használatával (későbbiekben UV-II). Természetesen, ha kvarcköpenyt használunk (UV-I), akkor a lámpa teljes spektruma eléri a reaktort. A lámpa 254; 265; 302; 313 és 366 nm-es emissziójának intenzitása rendre 8,3; 3,1;4,7;11,4;és 19,7 x10⁻⁶ einstein·s⁻¹. A vizsgálatokat úgy végeztük, hogy a reaktorba adagoltuk a klórfenolt közvetlenül, vagy organofilizált anyagásványra adszorbeáltatva (CP/HDPM). A reaktorba közvetlenül, vagy közvetve adagolt klórfenol mennyisége gyakorlatilag ugyanakkora volt. Végrehajtottuk a fotolízist közvetlenül, vagy TiO₂ adagolásával (1 g/dm³). A legfontosabb megállapításaink az alábbiakban foglalható össze;

- Az elbomlott klórfenollal ekvivalens mennyiségű kloridiont mértünk minden esetben.
- A lámpa teljes spektrumával (UV-I) megvilágított oldatokban/szuszpenziókban a bomlás sokkal gyorsabb, mint a csak $\lambda > 350$ nm (UV-II) sugárzás hatására.

- A teljes spektrumú fénnel megvilágított rendszerekben a fotokatalizátornak nincs folyamatgyorsító hatása. Összhangban a korábbiakkal, a fotokatalizátort tartalmazó szuszpenzió elnyeli a fényt és azáltal csökkenhet a fotolízis sebessége.
- Az UV-II jelű rendszerekben viszont a heterogén fotokatalízissal elvégzett klórfenol bontás sokkal gyorsabb, mint a katalizátor nélküli, csak fotolitikus átalakítás.
- Aromás köztitermékként az UV-I fotolízis során csak pirokatechint találtunk, az UV-II fotolízis során megjelent a 2-klór-hidrokinon, míg az összes többi esetben a felsoroltakon kívül hidrokinon (HQ) is volt a köztitermékek sorában.



3.23. ábra Klórfenol lebontása fotolízissel és heterogén fotokatalízissal (A: UVI, B: UVI+TiO₂, C: UVII, D: UVII+TiO₂, CP/HDMP, E: UVII+TiO₂, klórfenol oldata)

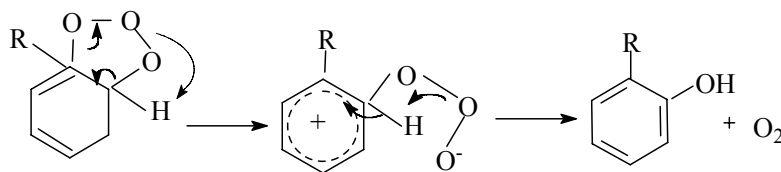
A kinetikai vizsgálatok jellegzetes eredményeit mutatjuk be a 3.23. ábrán. Ezen kísérleti eredményeink jól értelmezhetők a fenol UV fotolízise és heterogén fotokatalitikus lebontása kapcsán részletesen kifejtett következtetéseinkkel, és megerősítik azokat.

3.5. A fenol lebontása ózonolízissel

Az ózon kémiai szerkezetét illetően egy rezonancia-stabilizált, kétfunkciós gyöknek²¹⁴ tekinthető, és elektronszerkezete négy kanonikus határhelyzettel adható meg²¹⁵.

Szerves anyagokkal való reakcióiban 1,3-dipólként, elektrofil és nukleofil partnerként egyaránt szerepelhet. Nagy oxidációs potenciálja ($E_0=2,08$ V) miatt a szerves anyagok jelentős részét oxidálja, noha esetenként nagyon eltérő sebességgel.

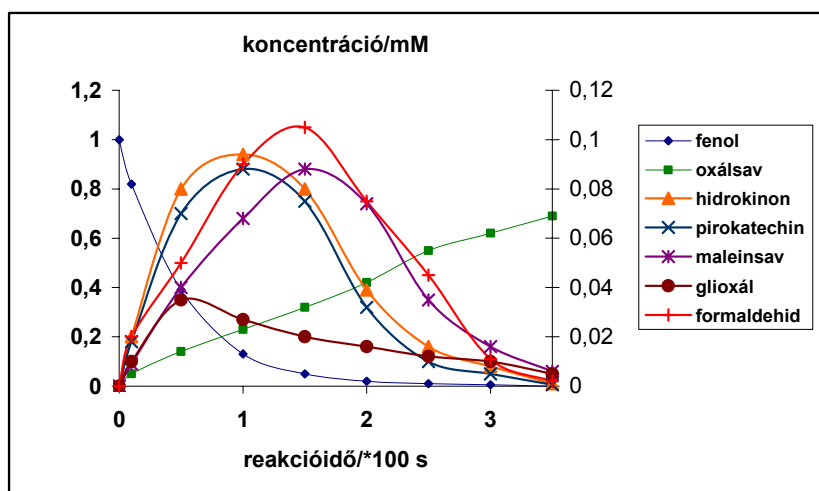
Az ózon és a szerves vegyületek zömének oxigénatom-transzferrel, vagy közvetlen töltésátmenettel végbemenő, oldatfázisú bimolekuláris reakcióinak sebességi együtthatói széles (10^{-3} - 10^5 mol⁻¹dm³s⁻¹) tartományt ölel fel, amint azt *Hoigné*, *Haag*^{216,217,218,219} valamint *Neta és munkatársai*²²⁰ összefoglaló munkáikban bemutatják. Az ózon aromás vegyületekkel való reakcióiban döntően gyűrűfelnyílással alifás aldehideket, ketonokat és savakat eredményez^{221,222}, de esetenként polihidroxi-származékok (hidrokinon, katekol) is keletkezhetnek²²³ az alábbi mechanizmus szerint



Az ózon molekuláris reakciói mellett nem szabad megfeledkezni a gyökös reakcióutakról sem, hiszen vízben oldott ózomból mindig keletkeznek szabad gyökök, mint ahogy azt már a korábbiakban (1.fejezet) részletesen kifejtettem.

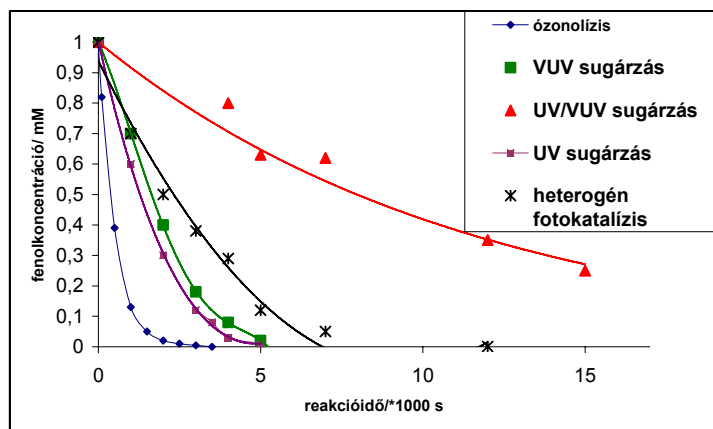
A fenol ózonolízisét 0,1 M összkoncentrációjú foszfát pufferrel állítottuk be pH=7 értékre, tekintettel arra, hogy az ózon vizes oldatának gyökös reakciócsatornáit jól lehet hangolni az ózontartalmú oldat pH-jával. Ózon átbuborékolatásával állítottuk be az oldat oldott ózonkoncentrációját, fenolt nem tartalmazó oldatokban 4×10^{-4} M értékre. Fenoltartalmú oldatokban az oldott ózon koncentrációja természetesen változott, noha a betáplálás (elnyeletés) stacionárius volt. Érdeemes megjegyezni azt, hogy az oldott ózon koncentrációja a fenol fogyásával növekedett, és maximumát a fenol elfogyásával érte el. Ezután azonban ismét rohamosan csökkent és stacionárius koncentrációja csak az összes szerves anyag (TOC) elfogyásával állt be.

A fenol bomlása során átmeneti termékként jelentős mennyiségben gyűrűnyílási termékek (maleinsav, oxálsav és kisebb mennyiségben formaldehid, glioxál) keletkezett, de mellettük megjelentek aromás köztiterméként a dihidroxibenzolok is (3.24. ábra).



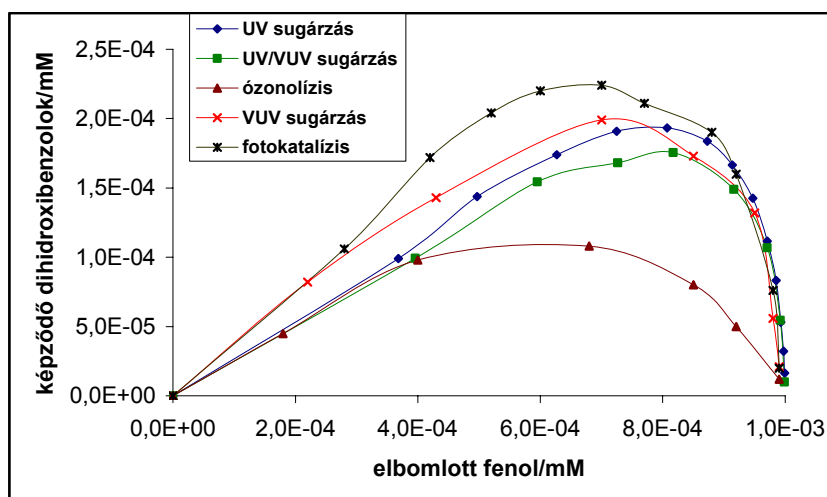
3.24. ábra. A fenol ózonolízise során képződő termékek változása a kezelés idejének függvényében (a fenol és az oxálsav koncentrációja a baloldali, a többi anyagé a jobboldali skálán van ábrázolva)

Összehasonlítva a fenol bomlására vonatkozó kísérleteink eredményeit megállapíthatjuk, hogy a fenol mindegyik módszerrel elbontható, akkor különösen hatékonyan, ha az oldatban oxigén is van jelen. Az átalakításhoz szükséges berendezés beruházási és működtetési költségigénye nagyon változó lehet, ennek a munkának azonban nem célja ennek részletes elemzése. Az általunk alkalmazott körülmények között a fenol eltávolításához szükséges kezelési idő (3.26. ábra) nagyon eltérő volt. Lényegesen szélesebb az időskála, ha a szennyezők teljes mineralizációjához (a TOC teljes lecsökkenéséhez) szükséges kezelési időt tekintjük.



3.25. ábra. A fenol elbomlásának változása az általunk alkalmazott módszerekkel

Érdekes összehasonlítani, hogy a különböző módszerekkel hogyan változik az aromás köztitermékek (dihidroxibenzolok) koncentrációja a fenol bomlásának előrehaladtával (3.26. ábra). Az ábra azt a már részletesen kifejtett véleményünket támasztja alá, hogy az általunk alkalmazott nagyhatékonyságú oxidációs módszerekkel való fenolbontásnál az aromás köztitermékek képződésének nagyon hasonló reakciócsatornái vannak.



3.26.ábra. A dihidroxibenzolok koncentrációjának változása a fenol különböző módszerekkel való lebontása során

Vizek nyomszennyezőinek nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal való lebontása terén végzett és itt bemutatott tevékenységünk és **új tudományos eredményeink** összefoglalása 3/1, Maleinsav, fenol, hexaciano-ferrátok átalakításával, illetve oxigénnel telített vízben hidrogénperoxid VUV sugárzás hatására bekövetkező felhalmozódásának mérésével valószínűsítettük, hogy

- a folyamat első lépésében egy primer gyökpár keletkezik az oldószerkalitkában, amely vagy azonnal visszaalakul a kiindulási molekulává, vagy komponensei az oldószerkalitkából szétdiffundálhatnak, illetve reagálhatnak az oldatban lévő gyökfogó vegyületekkel; a „kalitka-effektus”, magyarázhatja a kísérletek során tapasztalt kvantumhasznosítási tényező egynél jóval kisebb értékét.

3/2, Fenol UV és UV/VUV fotolízisével megállapítottuk:

- A víz nagyon vékony rétege által elnyelt 185 nm-es sugárzás hatására képződő $\bullet\text{OH}$ - és $\bullet\text{H}$ -gyökök indítják egyrészt a dihidroxibenzolok képződéséhez, másrészt a gyűrűnyíláshoz vezető bomlási folyamatokat, ha a víz oldott oxigént tartalmaz.
- A 254 nm-es sugárzás hatására gerjesztett fenolmolekula révén képződő fenoxigyökök oxigén jelenlétében kinonná oxidálódik, ami gyors fotokémiai reakcióban részben dihidroxibenzolokká részben gyűrűnyílási termékekké alakul át.
- Az oldott oxigén hiányában a lényegesen kisebb bomlásebbesség az átalakulási láncok rövidüléséhez és zömében gyökletörési termékek felhalmozódásához vezet.

3/3, Fenol és klórfenolok heterogén fotokatalitikus átalakításának vizsgálatánál az alábbi következtetésekre jutottunk:

- A csak megvilágított félvezető felületén és elektronbefogót is tartalmazó oldatokban végbemenő átalakulások döntően adszorpció kinetikával jellemezhetők. Elektronbefogónak a gyakorlati alkalmazás szempontjából egyedül szóba jöhető oxigén mellett használhatók más anyagok (pl. ezüstion, hidrogénperoxid) is.
- A csak hidrogénperoxid tartalmú vízben annak egyidejű oxidációja és redukciója megy végbe.
- **Ezüst elektronbefogó valamint metanol gyökfogó alkalmazásával igazoltuk, hogy a heterogén fotokatalitikus átalakulások ebben az esetben is az elektronbefogóra és az átalakítandó szennyezőre (fenolra) való közvetlen töltésátmenettel indulnak, és a keletkező gyökionok közötti felületi reakciók viszik tovább a bomlást.**
- **Ezüst elektronbefogó alkalmazásával a valószínűsíthetően keletkező fenoxigyök katalizátoron adszorbeálódó rekombinációs termékei gyorsan elbomlanak a felületen és ezáltal a mineralizáció rövidebb idő alatt válik teljessé.**
- A klórfenol fotolízissel és heterogén fotokatalízissel a fenolhoz hasonló kémiai mechanizmus szerint bomlik el.
- *A fenol ózonnal való reakciójában részben molekuláris, részben gyökös úton bomlik és elérhető vele a fenol teljes mineralizációja.*

Összefoglalás

Levegő és vizek szerves nyomszennyezőinek lebontására alkalmas több nagyhatékonyságú oxidációs eljárást és vizsgálati módszert kifejlesztettünk, megterveztük és megépítettük a szüksége eszközök egy részét, valamint fotokatalizátorokat állítottunk elő a SZTE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék környezetkémiai kutatócsoportjában. Ezeket az eljárásokat, módszereket és katalizátorokat vizsgáltuk és alkalmaztuk környezeti szennyezők lebontására. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közül a heterogén fotokatalízist, az ultraibolya (UV) és vákuum-ultraibolya (VUV) fotolízist és az ózon hidrogénperoxid és/vagy UV sugárzás iniciálta gyökös átalakulásait használtuk, továbbá részletesen vizsgáltuk és alkalmaztuk az ózontermelésre használatos csendes elektromos kisülést nemcsak ózongenerálásra, hanem légszennyezők lebontására is.

A vizsgálatokhoz célvegyületként gázfázisban szénhidrogének halogénszármazékait, vizekben zömében fenolt használtunk modellvegyületnek, de esetenként más anyagokat (pl. klórfenolok, szerves savak, hexaciano-ferrátok) is vizsgáltunk.

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások fejlesztése terén elért eredményeink közül, az ezzel foglalkozó fejezet végén megadott összefoglaláson túl azt érdemes kiemelni, hogy az ismert elvekre alapítva építettünk számos olyan berendezést (pl. gáz- és folyadékfázisú vizsgálatokra alkalmas fotoreaktorokat, ózongenerátorokat), amiket kimondottan vizsgálataink céljaihoz igazítottunk. Építettünk továbbá olyan berendezéseket (pl. Xe-excimer VUV lámpát, *in situ* mérésekre alkalmas fotoreaktort) amelyeknek nem voltak előzményei az irodalomban. Mind ebbe, mind az előbbi kategóriába tartozó eszközök esetén minősítettük azokat, és esetenként ezek a minősítési módszerek mások számára is használható információkat szolgáltatnak (mint pl. a VUV sugárzás teljesítményének mérésére alkalmas ózon, vagy hidrogén-peroxid aktinometria, reakciókinetikai modellezés inhomogén rendszerekre). A fejlesztések kategóriájába tartozónak tekintjük az újfajta, titándioxid- alapú fotokatalizátorok előállítására vonatkozó munkánkat is. Ennek fontosabb eredményei, hogy eljárást dolgoztunk ki pórusos szerkezetű katalizátorok előállítására, amelyek vagy csak tisztán titán-dioxidból állnak, vagy mezopórusos szerkezetű szilikát-hordozóra építettük rá a katalizátort. Más kutatócsoportokkal együttműködésben, az általuk kifejlesztett, a szennyezők megkötésére kellő hatékonysággal alkalmazható adszorbensek regenerálására fotokatalitikus módszereket dolgoztunk ki. Volt ennek a munkának a jelen disszertációban eddig nem említett olyan hozadéka is, hogy hidrogén peroxid és szerves hidroperoxidok egymás melletti analízisére – vizsgálati igényeinkből fakadóan – analitikai módszert dolgoztunk ki [P29].

Munkánk fő vonulatának és legfontosabb céljának azonban mindig a vizsgált nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal végrehajtott szennyező lebontások (ha lehet elemi lépésekre lebontott) kémiai mechanizmusának felderítését és reakciókinetikai jellemzését tartottuk és tartjuk. Ezen alaputatásnak számító tevékenységnek az a nem titkolt célja, hogy ezeke az ismereteket a gyakorlatban felhasználandó eljárások tervezése, kifejlesztése és üzemeltetése során is hasznosítsuk, illetve az, hogy ennek mások is hasznát vegyék. A dolgozatból reményeim szerint kiderül, hogy az élővilágnak az a mindennapi, létfeltételeit biztosító tevékenységeinek, folyamatainak megvalósítása, amit akár egy fűszál, vagy baktérium is minden további nélkül (csak úgy „természetesen”) megtesz, amivel környezeti körülmények között oxigént aktivál és szerves anyagokat éget el, mesterséges körülmények között mennyire nehézkes körülményes dolog. A szennyezők nagy részét (amelyek persze „hagyják magukat”) persze most is földi társaink, a mikroorganizmusok segítségével takarítjuk el, csak éppen magunknak tulajdonítva a dicsőséget, biotechnológiának nevezzük az eljárást. A mikroorganizmusokon kifogó hulladékaink eltakarítását célzó eljárások vizsgálata során szerzett tapasztalataink közül az illetékes fejezetek végén megadott összefoglaláson túl a következőket tartjuk kiemelésre érdemesnek. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal a szerves szennyezők teljes mineralizációja csak oxigéntartalmú reakcióközegben (levegőben, oldott oxigént tartalmazó vizekben) érhető el. Oxigén kizárásával is elérhető a szennyezők átalakulása, de az többnyire a szerves anyagok oligomerizációjához vezet. A vizsgált eljárások közös jellemzője, hogy alkalmazásuk során a szennyező-átalakítási folyamatok gyökös úton játszódnak le. Ezen folyamatok kémiája csak részben függ az eljárás típusától, kinetikai lefolyását azonban ez döntően befolyásolja. Fontos eredménynek tartom, hogy a heterogén fotokatalitikus folyamatokra vonatkozóan az általunk vizsgált gáz- és folyadékfázisú átalakulásokra vonatkozóan határozottan állíthatjuk, hogy a szennyezők lebontását nem a katalizátor felületén elsődlegesen keletkező OH gyökök indítják, hanem a töltésátadási folyamatokban a lebontandó szennyezőből és az oxigénből képződő gyökionok.

Végezetül érdemes leszögezni azt, hogy a terület még számos megoldatlan problémát rejt. Túljutottunk bizonyos részproblémák megoldásán és kijelöltük azokat (a mások által is felismert) irányokat, amivel érdemes a tématerületen foglalkozni. Ezek közül legfontosabbnak a költség- és energiafelhasználást célzó fejlesztéseket tartom, gondolok itt például a napsugárzás energiáját jobban hasznosító katalizátorok fejlesztésére, vagy az eljárások kombinálására és annak hatásaira koncentrálni.

A disszertáció témájából megjelent publikációk

Folyóiratcikkek

- [P1] Gál, G*, Kiss, É., Földes, J. **Dombi, A.**: Disinfection of regenerated dialyzers with ozone
Int. J. Artif. Organ. 15, 405 (1992)
 Impact factor: 0,868 Független hivatkozások: 3
- [P2] Sipos-Nagy, G., **Dombi, A.***: Gas reactions in silent electric discharges. Part I.: Exact calculations of the charge passed through the discharge chamber and the electric field using the electrical parameters of circuit
Ozone Sci. Eng. 18, 127 (1996)
 Impact factor: 0,722 Független hivatkozások: 8
- [P3] Sipos-Nagy, G., **Dombi, A.***: Gas reactions in silent electric discharges. Part II.: Chemical reactions involving electron-molecule collisions on oxygen
Ozone Sci. Eng. 18, 141 (1996)
 Impact factor: 0,722 Független hivatkozások: 8
- [P4] Sipos-Nagy, G., Horváth, D., **Dombi, A.***: Gas reactions in silent electric discharges. Part III.: Investigations of chemical reactions involving electron-molecule collisions in various gaseous mixtures of O₂ with Ar, N₂ or CO
Ozone Sci. Eng. 18, 159 (1996)
 Impact factor: 0,722 Független hivatkozások: 2
- [P5] **Dombi, A.***, Ilisz, I., Wittmann, Gy.: Gyökgenerálási eljárások a vízkezelésben alkalmazott nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokhoz
Erdélyi Múzeumi Füzetek, 6, 59-67 (1997)
 Impact factor: nincs Független hivatkozások: nincs
- [P6] **Dombi, A.**: Calculation and Evaluation of Electron-molecule Collision Reactions in a Silent Electric Discharge
ACH- Models in Chemistry 135, 663-675 (1998)
 Impact factor: 0,534 Független hivatkozások: nincs
- [P7] Ilisz, I., Foglein, K., **Dombi, A.***: The Photochemical Behavior of Hydrogen Peroxide in Near UV-irradiated Aqueous TiO₂ Suspensions
J. Molecular Catalysis A: Chemical, 135(1) 55-61 (1998)
 Impact factor: 1,657 Független hivatkozások: 14
- [P8] László Zs., Ilisz, I., Peintler, G., **Dombi, A.***: VUV Intensity Measurement for a 172 nm by means of Oxygen Actinometry”
Ozone Sci. Eng. 20, 421-432 (1998)
 Impact factor: 1,028 Független hivatkozások: 4
- [P9] Ilisz, I. László, Zs. **Dombi, A.***: Investigation of the Photochemical Decomposition of Phenol in near-UV Irradiated Aqueous TiO₂ Suspension. I. Effect on Charge Trapping Species on the Degradation Kinetics
Applied Catalysis A: General 180, 25-33 (1999)
 Impact factor: 1,557 Független hivatkozások: 44
- [P10] Ilisz, I., **Dombi, A.***: Investigation of the Photochemical Decomposition of Phenol in near-UV Irradiated Aqueous TiO₂ Suspension. II. Effect of Charge Trapping Species on the Product Distribution
Applied Catalysis A: General 180, 34-45 (1999)
 Impact factor: 1,557 Független hivatkozások: 30
- [P11] **Dombi, A.***, Fekete, Z. A., Kiricsi, I.: In situ photocatalytic reactor with FT-IR analysis for heterogeneous catalytic studies
Applied Catalysis A: General 193, L5 (2000)
 Impact factor: 1,576 Független hivatkozások: 2
- [P12] **Dombi, A.** "Disinfection and disinfection byproducts formation in water treatment"
Centr. Eur. J. Occup. Environ. Med. 6, 109-114 (2000)
 Impact factor: nincs Független hivatkozások: nincs
- [P13] Hegedüs, M., **Dombi, A.***, Kiricsi, I.: Photocatalytic decomposition of tetrachloroethylene in gas phase with titanium dioxide as catalyst
React. Kinet. Catal. Lett. 74, 209-215, (2001)
 Impact factor: 0,475 Független hivatkozások: 2

- [P14] **Dombi, A.***, Ilisz, I., László, Zs., Wittmann, Gy.: Comparison of ozone based and other (VUV and TiO₂/UV) radical generation methods in phenol decomposition
Ozone Sci. Eng. 24, 49-54 (2002)
Impact factor: 0,683 Független hivatkozások: 6
- [P15] Ilisz, I., **Dombi, A.***, Mogyorósi, K., Farkas, A., Dékány, I.: Removal of 2-chlorophenol from water by adsorption combined with TiO₂ photocatalysis
Applied Catal.B. Environ. 39, 247-256 (2002)
Impact factor: 2,866 Független hivatkozások: 19
- [P16] Mogyorósi, K., Farkas, A., Dékány, I.*, Ilisz I., **Dombi, A.**: TiO₂ based photocatalytic degradation of 2-chlorophenol adsorbed on hydrophobic clay
Environ. Sci. Technol. 36, 3618-3624 (2002)
Impact factor: 3,123 Független hivatkozások: 23
- [P17] László, Zs., **Dombi, A.***: Oxidation of [Fe(CN)₆]⁴⁻ and reduction of [Fe(CN)₆]³⁻ in VUV-irradiated aqueous solution
Chemosphere 46, 491-494, (2002)
Impact factor: 1,461 Független hivatkozások: 8
- [P18] **Dombi A.**: VUV sugárforrás fénytjeljesítményének meghatározása kémiai aktinometriával
Magy. Kém. Foly., 108, 67-71, (2002)
Impact factor: 0,207 Független hivatkozások: nincs
- [P19] Wittmann, Gy., Horváth, I. **Dombi, A.***: „UV-induced decomposition of ozone and hydrogen peroxide in the aqueous phase at pH 2-7”
Ozone Sci. Eng. 24, 281-290. (2002)
Impact factor: 0,683 Független hivatkozások: 3
- [P20] Föglein, K.A., Szépvölgyi, J., **Dombi A.***: Decomposition of halogenated methanes in oxygen- free gas mixtures by the use of a silent electric discharge
Chemosphere, 50, 9-13. (2003)
Impact factor: 1,904 Független hivatkozások: 1
- [P21] Farkas, A., Mogyorósi K., Dékány I.*, Ilisz, I., **Dombi A.** „Hidrofób montmorilloniton adszorbeált 2-klórfehol heterogén fotokatalitikus lebontása TiO₂ szuszpenzióban
Magy. Kém. Foly., 108, 501-507, (2002)
Impact factor: 0,207 Független hivatkozások: nincs
- [P22] Gere, E.P., Berczi B., Simandi P., Wittmann G., **Dombi A.***: Simultaneous determination of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides in water
Int. J. Environ. Anal. Chem. 82, 443-450 (2002)
Impact factor: 0,797 Független hivatkozások: 1
- [P23] Ilisz, I., **Dombi, A.**, Mogyorósi, K., Dékány I.*: Photocatalytic water treatment with different TiO₂ nanoparticles and hydrophilic/hydrophobic layer silicate adsorbents
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 230 (2003) 89-97
Impact factor: 1,586 Független hivatkozások: 13
- [P24] Föglein, K.A. Szabó, P.T **Dombi, A.** Szépvölgyi, J*: „Comparative study of the decomposition of CCl₄ in cold and thermal plasma
Plasma Chem. Plasma P. 23 (2003) 651-664
Impact factor: 1,611 Független hivatkozások: 21
- [P25] Ilisz, I., Bokros, A., **Dombi, A.***: TiO₂ based heterogeneous photocatalytic water treatment combined with Ozonation
Ozone Sci. Eng. 26 (6): 585-594 (2004)
Impact factor: 0,826 Független hivatkozások: 2
- [P26] Hegedüs, M., **Dombi A.***: Comparative study of heterogeneous photocatalytic decomposition of tetrachloroethene and dichloroethene in the gas phase
Appl. Catal. A.General, 271 (2004) 177-184
Impact factor: 2,378 Független hivatkozások: 2
- [P27] Hegedüs, M., **Dombi, A.***: Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of chlorinated ethenes over titanium-dioxide: perchloroethene
Appl. Catal. B.Environmental, 53 (2004) 141-151
Impact factor: 4,042 Független hivatkozások: 2

- [P28] Wittmann, Gy., Demeestere, K., **Dombi, A.**, Dewulf J*, Van Langenhove H.: Preparation, structural characterization and photocatalytic activity of mesoporous Ti-silicates
Appl. Catal. B. Environmental 61,47-57, 2005
 Impact factor: 4,042 Független hivatkozások: 3
- [P29] Alapi, T., Sipos, P., Ilisz, I., Wittmann, Gy., Ambrus, Z., Kiricsi, I., Mogyorósi, K., **Dombi, A.***. :
 Synthesis and characterization of titania photocatalysts: The influence of pretreatment on the activity
Appl. Catal. A: General, 303, 1-8, 2006,
 Impact factor: 2,378 Független hivatkozások: nincs
- [P30] Alapi, T., Van Craeynest, K., Van Langenhoeve, H., **Dombi, A.*** UV photolysis of the binary mixtures of VOCs in dry nitrogen stream”
Reac.Kinet. Catal. Lett. 87, 255-267, 2006,
 Impact factor: 0,618 Független hivatkozások: nincs
- [P31] Alapi, T., Van Craeynest, K., Van Langenhoeve, H., Dewulf, J., **Dombi A*:** Direct VUV photolysis of chlorinated methanes and their mixtures in nitrogen stream
Chemosphere (nyomtatás alatt)
 Impact factor: 2,359 Független hivatkozások: nincs
- [P32] Alapi, T., **Dombi, A.*:** Direct VUV photolysis of chlorinated methanes and their mixtures in oxygen stream”
Chemosphere (közlésre beküldve)
- [P33] Alapi, T., **Dombi A*.** „Comparative study of the UV and UV/VUV photolysis of phenol in aqueous solution”
Water Research (közlésre benyújtva)

Nemzetközi konferenciák kiadványaiban megjelent teljes terjedelmű dolgozatok

- [C1] Beck, M.T., Dinya, Z., **Dombi, A.**, Fetzer, J.C. Kéki, S., Papp, L., Szabó, P., Szépvölgyi, J., Zsuga, M.: Comparative study of carbonization of toluene upon heating, electric discharge, silent electric discharge and radiofrequency plasma.
Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials,
 Proc. Electrochem. Soc. 94-24, 1994 Független hivatkozások: 2
- [C2] Ilisz, I., Wittmann, Gy., **Dombi, A.**, Photodegradation of Phenol as Model Compound in Excited TiO₂ Suspensions
Regional Conference on Ozone, Ultraviolet Light, Advanced Oxidation Processes in Water Treatment,
 Amsterdam, Netherlands, 1996, p. 515-525
- [C3] Wittmann, Gy., Ilisz, I., **Dombi, A.**, Mechanism of Catalysed Ozone Decomposition in Aqueous Solutions.
Regional Conference on Ozone, Ultraviolet Light, Advanced Oxidation Processes in Water Treatment,
 Amsterdam, Netherlands, 1996, p. 411-421 Független hivatkozások: 4
- [C5] Ilisz, I., **Dombi A** Heterogeneous Photocatalysis. A Promising Alternative in Water Treatment
Ozonation and AOPs in Water Treatment: Application and Research, Poitiers, France, 1998, pp 57/1-4
- [C6] László, Zs. **Dombi, A.** : Radical Generation by Xenon Excimer Light Source
Water Treatment: Application and Research, Poitiers, France, 1998, pp 56/1-4
- [C7] László, Zs., Alapi, T., Ilisz, I., **Dombi, A.**: Comparison of the inhibition effect of methanol in different radical generation techniques,
International Conference on Applications of Ozone and also on UV and Related Ozone Technologies,
 Wasser Berlin, 2000. október 23-26, (Proc. of International Conference on Applications of Ozone and also on UV and Related Ozone Technologies, Ed. Maschelein, Published Wasser Berlin, pp. 509-520
- [C8] **Dombi, A.**, Ilisz, I., László, Zs., Wittmann Gy.: Comparison of ozone-based and other (VUV and TiO₂/UV) radical generation methods in phenol decomposition
International Conference on Applications of Ozone and also on UV and Related Ozone Technologies,
 Wasser Berlin, 2000. október 23-26, (Proc. of International Conference on Applications of Ozone and also on UV and Related Ozone Technologies, Ed. Maschelein, Published Wasser Berlin, pp. 509-520)
- [C9] Ónody, R., Wittmann, Gy. Kiss, É., Gál, Gy., **Dombi, A.**: Regeneration of hemo dialisers with ozone
15th Ozone Word Congress and Medical Therapy Conference, London, United Kingdom, 2001,
- [C10] Ilisz, I., Bokros, A., **Dombi A.**: TiO₂-based heterogeneous photocatalytic water treatment combined with ozonation

International Conference on Ozone in Global Water Sanitation, 2002., Amszterdam, pp. III-2-1-21

[C11] Alapi, T., **Dombi, A.**:Comparative study of the UV and UV/VUV photolysis of phenol in aqueous solution, by using different types of low-pressure mercury lamps”
IOA Conference at Wasser-Berlin 2006, Berlin, Germany, pp 49-55

[C12] Alapi, T., Sipos, P., Ilisz, I., Wittmann, Gy., **Dombi, A.**, Kiricsi, I.: Synthesis and characterization of mesoporous titania photocatalysts.Application of ozone for the removal of the structure forming template,
17th Word Congress; Ozone and Related Oxidants, Innovative and Current Technologies, Strasbourg, France, pp IV.4. -15/1-10 (2005)

[C13] Demešestere, K., Wittmann, Gy., **Dombi, A.**, Dewulf, J., Van Lengenrove H.: Photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene over near-UV irradiated mesoporous Ti-silicates,
17th Word Congress; Ozone and Related Oxidants, Innovative and Current Technologies, Strasbourg, France, pp.VIII.6-1-9 (2005) CD edition

[C14] Alapi, T., **Dombi, A.**, Van Craeynest, K., Van Lengenrove, H., Dewulf J.: UV photolysis of binary mixtures of VOCs on nitrogen and oxygen stream using ozone producing lamp
17th Word Congress; Ozone and Related Oxidants, Innovative and Current Technologies, Strasbourg, France, pp.VIII.7-1-9 (2005) CD edition

[C15] Alapi, T., **Dombi, A.** Comparative study of the UV and UV/VUV photolysis of phenol in aqueous solution, by using different types of low-pressure mercury lamps”
IOA Conference at Wasser-Berlin 2006, Berlin, Germany, CD edition

[C16] **Dombi, A.**,Alapi, T.: Comparision of direct photolysys and heterogeneous photocatalysis of phenol in aqueosu solution
1stEuropean Conference of Environmental Applications of AOPs, Chaina, Greece. 2006 CD edition

[C17] Ambrus, Z., Wittmann, Gy., Sipos, P., **Dombi, A.** Preparation and characterization of doped titanim dioxide catalysts
1stEuropean Conference of Environmental Applications of AOPs, Chaina, Greece. 2006 CD edition

Nemzetközi konferenciákon elhangzott előadások

[IC1] Gál,G.,Kiss,É.,Földes,J.,**Dombi,A.**:Disinfection of regenerated dialyzers with ozone
18.Congr.Eur.Artifical Organ.,Vienna,1991

[IC2]**Dombi,A.**,Ilisz,I.:Advanced oxidation processes in the water treatment
CERECO'94 1st Hungarian-Ukrainian Conference on Carpatian Euroregion Ecologi,Uzhorod,1994

[IC3] **Dombi,A.**,Sipos-Nagy,G.:Chemical reactions in silent electric discharge
CERECO'94 1st Hungarian-Ukrainian Conference on Carpatian Euroregion Ecologi,Uzhorod,1994

[IC4] Föglein, K., Tóth, A., **Dombi, A.**, :Decomposition of Halogenated Hydrocarbons in Silent Elctric Discharge
Inorganic Reaction Mechanism Meeting 97, Debrecen, 1998, p.17

[IC5] Ilisz, I., **Dombi A.**:Role of Electron Scavengers in Heterogeneous Photochemical Reactions Sensitized by TiO₂ in Near UV-Irradiated Aqueous Suspensions
Inorganic Reaction Mechanism Meeting 97, Debrecen, 1998, p.18

[IC6] László, Zs.,**Dombi, A.**, :Radical generation by Xenon Excimer VUV Light Source
Inorganic Reaction Mechanism Meeting 97, Debrecen, 1998, p.19

[IC7] Ilisz, I., **Dombi A.**: „nvestigation of Photocatalytic Reactions in near-UV Irradiated Aqueous Suspension Sensitized by TiO₂
3rd International Symposium Interdisciplinary Regional Research ,Novi Sad, Yugoslavia, 1998. p.242.

[IC8] Wittmann, Gy., **Dombi, A.**: Mechanism of Radical Generating Processes Based on Ozone
3rd International Symposium Interdisciplinary Regional Research Novi Sad, Yugoslavia, 1998. p.240

[IC9] László, Zs., **Dombi, A.**: Radical Generation by Xenon Excimer Light Source
3rd International Symposium Interdisciplinary Regional Research Novi Sad, Yugoslavia, 1998. p. 243

[IC10] Föglein,K., **Dombi,A.**: Decomposition of Halogenated Hydrocarbons in Silent Elctric Discharge
3rd International Symposium Interdisciplinary Regional Research Novi Sad, Yugoslavia, 1998. p.241

- [IC11] Ilisz, I., László, Zs., **Dombi, A.**:Decomposition of phenol by heterogeneous photocatalysis and VUV photolysis
Workshop on VOC analysis and Degradation 1999. december 15-16, Gent
- [IC12] **Dombi, A.**, Föglein K.: Decomposition of Halogenated Hydrocarbons in Silent Electric Discharge
Workshop on VOC analysis and Degradation 1999. december 15-16, Gent
- [IC13] Hegedűs, M., Ilisz, I., Fekete, Z.A., **Dombi, A.**: "Decomposition of VOCs by heterogeneous photocatalysis in the gas phase"
Workshop on VOC emission and abatement, Ostend, Belgium, 2000.
- [IC14] Wittmann, Gy., Horváth, I., **Dombi, A.** :Chemical mechanism and reaction kinetics of photocatalytic decomposition of ozone in the aqueous phase
Workshop on VOC emission and abatement, Ostend, Belgium, 2000.
- [IC15] **Dombi, A.**, Ilisz, I., László, Zs., Wittmann, Gy.:Comparison of Ozone-Based and Other (VUV and TiO₂/UV) Radical Generation Methods in Phenol Decomposition
Workshop on VOC emission and abatement , Ostend, Belgium, 2000.
- [IC16]László Zs., Alapi T, Ilisz I.,**Dombi, A.**:Comparison of the inhibition effect of methanol in different radical generation techniques
Workshop on VOC emission and abatement , Ostend, Belgium, 2000.
- [IC17] Wittmann, Gy., **Dombi, A.**, Ilisz, I. , László Zs.:Comparison of ozone-based and other (VUV and TiO₂/UV) radical generation methods in phenol decomposition
CERECO 2000: The 3rd International Conference on Carpathian Euroregion Ecology , 2000, Miskolc-Lillafüred, Hungary,
- [IC18] Hegedűs, M., Fekete, Z. A., Hannus, I., **Dombi, A.**: Decomposition of Halogenated Hydrocarbons in Gas Phase Heterogeneous Photocatalysis
5th Pannonian International Symposium on Catalysis, 2000, Kazimierz Dolny Nad Wisla, Poland,
- [IC19] Ilisz, I., Wittmann, Gy., László, Zs., **Dombi, A.**:Similarities and differences between O₃-based, TiO₂-based, and VUV-based advanced oxidation processes in radical generation"
The Sixth International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation (AOTs-6), The Fifth International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air (TiO₂-5) 2000., London, Ontario, Canada,
- [IC20] Ilisz, I., László, Zs., **Dombi, A.** :Investigation of the inhibition effect of methanol in different radical generation techniques
The Sixth International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation (AOTs-6), The Fifth International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air (TiO₂-5) 2000.London, Ontario, Canada,
- [IC21] László, Zs., **Dombi, A.**:Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous solutions
IVth International Symposium on Regional Multidisciplinary Research, 2000. Timisoara, Romania
- [IC22] Alapi, T., Ilisz, I. , **Dombi, A.**, Méhn, D., Kiricsi, I.: Environmental Decontamination and Solar Energy Utilization Using Heterogeneous Photocatalysis as a Promising Alternative
Young People and Multidisciplinary Research, Temesvár, 2002 november 14-15.
- [IC23] Hegedűs, M., **Dombi, A.**:Decomposition of halogenated hydrocarbons in gas phase over TiO₂ photocatalyst"
ISIRR 2002, Novi Sad, Yugoslavia, 2002
- [IC24] Alapi, T., Ilisz, I., **Dombi, A.** ,Kiricsi I., Mogyorósi K. : Synthesis and Characterization of Mesoporous Titania Photocatalyst
CERECO'2003, The 4thInternational Conference on Carpathian Euroregion Ecology, April 28-30, 2003, Miskolc-Tapolca, Hungary
- [IC25] Hegedűs, M. , **Dombi, A.**:Decomposition of the Chlorinated Organic Compound in the Air Using Titanium Dioxide as Photocatalyst
CERECO'2003, The 4thInternational Conference on Carpathian Euroregion Ecology, April 28-30, 2003, Miskolc-Tapolca, Hungary
- [IC26] Hegedűs, M., **Dombi, A.** :Decomposition of the Chlorinated Organic Compound in the Air Using Titanium Dioxide as Photocatalyst
IOA Conference at Wasser-Berlin 2003,. Berlin, Germany

- [IC27] Wittmann, Gy., Demeestere, K., Ilisz, I., Dewulf, J., Van Langenhove, H., **Dombi A.**: Preparation and characterization of mesoporous Ti-silicates
Workshop of VOC analysis and degradation, Gent, 2004
- [IC28] Alapi, T., **Dombi, A.** Van Craeynest, K. H. Van Langenhove: UV photolysis of binary mixtures of VOCs in dry nitrogen stream
Workshop of VOC analysis and degradation, Gent, 2004
- [IC29] Hegedüs, M., Dombi, A.: Chemical mechanism of photocatalytic decomposition of perchloro- and trichloroethenes in the gas phase
Workshop of VOC analysis and degradation, Gent, 2004
- [IC30] **Dombi, A.**, Hegedüs, M.: Mechanism of photocatalytic decomposition of chlorinated ethylenes in the gas phase
Conf. Perspectives of the photochemistry in the new millennium, 2004, Bad Gastein, Austria
- [IC31] Alapi, T. **Dombi, A.** Van Craeynest, H. Van Langenhove: Decomposition of chlorinated methanes by UV-light in gas stream
Conf. Perspectives of the photochemistry in the new millennium, 2004, Bad Gastein, Austria
- [IC32] Ilisz, I., **Dombi, A.**, Mogyorósi, K., Dékány, I.: Water treatment based on heterogeneous photocatalysis; the application of combined method as promising alternatives
Perspectives of photochemistry in the new millennium, 2004., Badgastein, Austria
- [IC33] Wittmann GY., Alapi, T. **Dombi, A.**: Synthesis and characterization of mesoporous titania-silica photocatalyst
Perspectives of photochemistry in the new millennium, 2004., Badgastein, Austria
- [IC34] Hegedüs, M., Ilisz I., **Dombi, A.**: Study of photocatalytic decomposition of perchloro- and trichloroethenes in gas phase
3rd European Meeting on Solar Chemistry Photocatalysis: Environmental Applications Barcelona, 2004
- [IC35] Ilisz, I., Dombi, A., Mogyorósi, K., Dékány, I.: Water remediation using adsorption combined with photocatalysis. Application of differently prepared layer silicate adsorbents
3rd European Meeting on Solar Chemistry Photocatalysis: Environmental Applications Barcelona, 2004
- [IC35] Alapi, T., **Dombi A.**: Effect of methanol as hydroxyl radical scavenger on the VUV photolysis of phenol in aqueous solutions
The 2nd European Conference on Oxidation and reduction technologies for ex-situ and in-situ treatment of Water, air and soil. Göttingen, Germany, 12-15. 06. 2005.
- [IC36] Alapi, T., **Dombi, A.**, Van Craeynest, K., Van Langenhove, H., Dewulf, J.: UV photolysis of binary mixtures of chlorinated methanes in oxygen and nitrogen stream
The 2nd European Conference on Oxidation and reduction technologies for ex-situ and in-situ treatment of Water, air and soil, Göttingen, Germany, 12-15. 06. 2005.
- [IC37] Alapi, T., **Dombi, A.**: Comparison of the direct photolysis and heterogeneous photocatalysis of phenol
SPEA⁴ Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, Las Palmas Gran Canaria, Spain, 2006
- [IC38] Alapi, T., Sipos, P., Ilisz, I., Wittmann, Gy., Ambrus, Z., Kiricsi, I., Mogyorósi, K., **Dombi, A.** Synthesis and characterization of titania photocatalysts: The influence of pretreatment on the activity
SPEA⁴ Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, Las Palmas Gran Canaria, Spain, 2006
- Hazai konferenciákon elhangzott előadások**
- [HC1] **Dombi, A.**: Ivóvízkezelésben használatos oxidációs és fertőtlenítési eljárások összehasonlítása
MTA SzAB Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsági ülés, Szeged, 1991
- [HC2] **Dombi, A.**, Horváth, D.: Nitrogén-oxidok képződése és hatásuk levegőből való ózon előállításánál
MKE Vegyészkonferencia '92, Szombathely, 1992.

- [HC3] **Dombi, A.**, Farkas-Gáspár, É., Galbács, Z., Papp, Z.: Klórdioxid és származékainak analitikája ivó- és termálvizekben
MKE Vegyészkonferencia '92, Szombathely, 1992.
- [HC4] **Dombi, A.**: Kombinált vízkezelési eljárások
MTA SzAB Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsági ülés, Szeged, 1993
- [HC5] **Dombi, A.**: Vízfertőtlenítési módszerek
1. Veszprémi Környezetvédelmi Konferencia és kiállítás, Veszprém, 1993
- [HC6] **Dombi, A.**, Ujhidy K.: Klórozott szerves vegyületek keletkezése a vízkezelésben
2nd Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, 1996, p. 38-46
- [HC7] Wittmann, Gy., **Dombi, A.**, Ózonon alapuló gyökgenerálási eljárások a vízkezelésben
2nd Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, 1996, p. 47-53
- [HC8] Ilisz, I., **Dombi, A.**, Heterogén fotokatalitikus eljárások a vízkezelésben
2nd Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, 1996, p. 54-59
- [HC9] **Dombi, A.**, Ilisz, I., Wittmann, Gy., Gyökgenerálási eljárások a vízkezelésben alkalmazott nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokhoz
Erdélyi Múzeumi Egyesület Előadói Napok, Kolozsvár (Cluj Napoca) Románia (Rumania) 1996
- [HC10] Wittmann, Gy., Ilisz, I., **Dombi, A.**, Az ózon vízkezelésben végbemenő fotokatalitikus átalakulásának vizsgálata
2. Veszprémi Környezetvédelmi Konferencia és Kiállítás, Veszprém, 1995. p. 102-107
- [HC11] **Dombi, A.**, Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a vízkezelésben
KÉE, SzÉF Szakmai Szimpózium '97, Szeged, 1997
- [HC12] László, Zs., **Dombi, A.**, Xenon excimer vákuum-ultraibolya lámpa alkalmazása gyökgenerálásra
MKE XX: Kémiai Előadónapok, Szeged, 1997, pp. 163-170
- [HC13] Főglein, K., Tóth, A., **Dombi, A.**, Halogéntartalmú szénhidrogének átalakítása csendes elektromos kisülésben
MKE XX: Kémiai Előadói Napok, Szeged, 1997, pp. 183-190
- [HC14] **Dombi, A.**: Modern vízkezelési eljárások
KÉE, SzÉF Szakmai Szimpózium '98, Szeged, 1998
- [HC18] Főglein, K., Tóth, A., **Dombi, A.**: Decomposition of Freons in Silent Electric Discharge
IV. Nemzetközi Környezetvédelmi Szakmai Diákkonferencia, Mezőtúr, 1998
- [HC19] László, Zs. **Dombi, A.**: Radical Generation by Xenon Excimer Light Source”
IV. Nemzetközi Környezetvédelmi Szakmai Diákkonferencia, Mezőtúr, 1998
- [HC20] Főglein K., **Dombi, A.** Halogéntartalmú szénhidrogének vizsgálata csendes elektromos kisülésben
MKE XXI: Kémiai Előadónapok, Szeged, 1998, pp. 71-75
- [HC21] Ilisz, I., **Dombi, A.**: Heterogeneous Photocatalysis for Water decontamination
2nd Internatioanal Conf. And Exh. On Environmental Engineering, Veszprém, Hungary, 1999
- [HC22] Főglein, K., **Dombi, A.**: Decomposition of Halogenated Hydrocarbons in Silent Electric Discharge
2nd Internatioanal Conf. And Exh. On Environmental Engineering, Veszpre, Hungary, 1999
- [HC23] László, Zs., **Dombi, A.**: Degradation of Organic Pollutants by VUV Photolysis of Water
2nd Internatioanal Conf. And Exh. On Environmental Engineering, Veszpre, Hungary, 1999
- [HC24] Főglein K., **Dombi, A.**, Szépvölgyi J.: Halogéntartalmú szénhidrogének átalakulásának vizsgálata csendes elektromos kisülésben
MKE XXII. Kémiai Előadói napok, Szeged, 1999. november 1-3
- [HC25] **Dombi, A.** "Formation and Health Effect of Disinfection Byproducts in Water Treatment
Regional Conference on Environmental and Health 2000, Szeged, Hungary
- [HC26] Wittmann, Gy., Van Langenhove, H., Dewulf, J., **Dombi, A.**, "Karbonsavak vizes közegű származékképzésének vizsgálata ecetsav modellvegyülettel"
MKE Vegyészkonferencia, 2000. Debrecen, Hungary

- [HC27] Wittmann, Gy., Van Langenhove, H., Dewulf, J., **Dombi, A.** :An evaluation of direct water-phase derivatisation for analysis of low-molecular weight carboxylic acids using acetic acid as model compound
4th Euroconference on Environmental Analytical Chemistry, 2000, Visegrád, Hungary,
- [HC28] Hegedüs M., Kónya Z., **Dombi A.**, Hannus I., Kiricsi I.: Heterogén fotokatalitikus reakciók az atmoszférában
IV. Magyar Aeroszol Konferencia, 2000. október 5-6, Szeged, Hungary
- [HC29] Hegedüs M., **Dombi A.**: Tetraklór-etilén gázfázisú lebontása heterogén fotokatalízissal
VII. Nemzetközi Környezetvédelmi Szakmai Diákkonferencia, Mezőtúr, 2001,
- [HC30] Hegedüs M., **Dombi A.**: Gázfázisú szennyezők lebontása heterogén fotokatalízissal
XXIV. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2001
- [HC31] Alapi T., Dombi A., Ilisz I.: Szerves gyökök reakciói metanol és fenol vizes oldatának vákuum-ultraibolya fotolízise során
Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2002
- [HC32] Ilisz, I., **Dombi, A.**, Mogyorósi, K., Dékány, I. :Photocatalytic water treatment with different TiO₂ nanoparticles and hydrophilic/hydrophobic layer silicate adsorbents
The Second International Conference „Interfaces Against Pollution” and NATO Advanced Research Workshop „Role of Interfaces in Environmental Protection” 2002. május 27-30, Miskolc-Lillafüred
- [HC33] Wittmann, Gy., Demeestere, K., **Dombi, A.**, Dewulf, J., VanLangenhove, H.: Structural and photocatalytic properties of mesoporous Ti-silicates
11th Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2004
- [HC34] Balázs, N. Demeestere, K., Sipos, P., **Dombi A.**, Hernádi, K.: Characterization of TiO₂-coated carbon nanotube photocatalysts
XXVIII. Kémiai Előadói Napok Hungary, Szeged, 24-26. 10. 2005.
- [HC35] **Dombi A.** : Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a vízkezelésben
Geotermia és Környezetipar a XXI. században, Kistelek, 2006
- [HC35] Balázs, N., Demeestere, K., Hernádi, K., Korbély, B., Sipos, P., **Dombi A.**: Investigations of photocatalytic activity of TiO₂-coated carbon nanotube samples”
2nd Carpathic Conference on Environmental Science, Hungary, Pécs, 1-3. 06. 2006.
- [HC36] Ilisz, I., Alapi, Gajdáné Schrantz, K., Ambrus, Z. Balázs, N., Sipos, P., Dombi, A.: Advanced Oxidation Processes in Environmental Chemistry
2nd Carpathic Conference on Environmental Science, Hungary, Pécs, 1-3. 06. 2006.

Munkabizottsági üléseken, szakmai fórumokon elhangzott előadás

- [MB1] **Dombi, A.**, Illékony szerves vegyületek felszín alatti vizekben
MTA SzAB Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsági ülés, Szeged, 1993
- [MB2] **Dombi, A.**, Sipos-Nagy, G.: Elektron-molekula ütközéses reakciók sebességi együtthatóinak számolása
MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése Budapest, 1994
- [MB3] **Dombi, A.**, Sipos-Nagy, G.: Kémiai reakciók csendes elektromos kisülésben
MTA Környezetkémia Bizottságának ülése, Szeged, 1994
- [MB4] **Dombi A.** Környezeti szennyezők lebontása nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal
Veszprémi Egyetem, Környezettudományi Doktori Iskola ülése, 2002. február
- [MB5] **Dombi A.** : Heterogén fotokatalizátorok környezeti és környezetvédelmi alkalmazásai
MTA Tudományok Napja rendezvényei, Szeged, 2003. november,
- [MB6] Hegedüs M., **Dombi A.** : Klórozott etilén heterogén fotokatalitikus lebontása
MTA Katalízis Munkabizottságának ülése, Veszprém, 2004
- [MB7] **Dombi A.** “Oxigén aktiválása környezetszennyezők kémiai lebontásánál”
MTA Fizikai Kémia és Szervetlenkémia Bizottságának ülése, Szeged. 2006. május

Könyv, könyvfejezet

[B1] **Dombi A.** Ilisz I. "Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában
A kémia újabb eredményei, sorozat, 86 kötet,
Akadémiai Kiadó, Budapest, 2000

Szabadalmak

[Pat1] **Dombi, A.**, Otoltics, V.: "Eljárás és berendezés felszíni vizek tisztítására"
Magyar Köztársaság 9010.019 számú szabadalom PCT Int. Appl. WO9010.019

[Pat2] **Dombi, A.**, Otoltics, V., Mohácsi, L., Racs, T.,; Mobil víztisztító berendezés Magyar Köztársaság
202.164/90 számú szabadalom. (Hung. Pat. No. 202.164/90)

[Pat3] Dékány I., **Dombi A.**, Farkas A., Ilisz I., Mogyorósi K.: Eljárás vizek szerves szennyezőinek
fotooxidációs lebontására organofil bentonit alkalmazásával"
Találmányi bejelentés, Magyar Szabadalmi Hivatal, Lajstromszám: P 01 04289

A tématerületen született doktori disszertációk

[D1] Siposné Nagy Gabriella: „Gázreakciók csendes elektromos kisülésben”
Egyetemi doktori értekezés, JATE, Szeged, 1995

[D2] Ilisz István „Vizek szerves szennyezőinek katalitikus fotooxidációja”
Egyetemi doktori (PhD) értekezés, JATE, Szeged, 1998

[D3] Wittman Gyula „Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások vizsgálata”
Egyetemi doktori (PhD) értekezés, JATE, Szeged, 1999

[D4] László Zsuzsanna „Vákuum-ultraibolya fotolízis alkalmazhatóságának vizsgálata környezeti
szennyezők lebontására”
Egyetemi doktori (PhD) értekezés, SZTE, Szeged, 2001

[D5] Főglein Katalin „Halogéntartalmú metánszármazékok bontása csendes elektromos kisülésben”
Egyetemi doktori (PhD) értekezés, SZTE, Szeged, 2002

[D6] Hegedüs Márta „Klórozott etilének heterogén fotokatalitikus lebontása”
Egyetemi doktori (PhD) értekezés, SZTE, Szeged, 2004

[D7] Alapi Tünde „Levegő és vizek szerves nyomszennyezőinek lebontása UV/VUV fotolízissel”
Egyetemi doktori (PhD) értekezés, SZTE, Szeged, 2006

Hivatkozott irodalom

- ¹ Chang, M.B., Balbach, J.H., Rood, M.J., Kushner, M.J.: *J.Appl.Phys.* **69**(8), 4409 (1991)
- ² Eliasson, B. Simon, F.G., Egli, W., Brunner, P. : „*Hydrogenation of CO₂ in a silent electric discharge*”, Rapport, de la Réunion d'automne de la SSP **65**, 129 (1992)
- ³ Koegelschatz, U., : „*Advanved Ozone Generation*” in *Process technologies for Water Treatment*, Samuel Stucki, Editor (New York, NY: Plenum Publishing Corporation, 1988) pp.87-120
- ⁴ Simonyi Károly: *Elktronfitika*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1981
- ⁵ Bader, H., Hoigné, J. *Water Resarch*, **15**, 449 (1981)
- ⁶ Masschelein, W.J *Ozone Sci. Eng*, **20**, 489 (1998)
- ⁷ Itikawa, Y, Ichimura, A, Honda, K., Akimoto, K., Takayanagi, K.k, Hatano, Y., Hayashi, M., Isimura, H., Tsiurubuchi, S.,: *J.Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 23 (1989)
- ⁸ Schofield, K.: *J.Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 723 (1979)
- ⁹ Atkinson, R., Baulch, D.L. Cox, R.A., Hampson, jr. R.F., Kerr, J.A., Troe, J., : *J.Phys. Chem. Ref. Data* **21**, 1125 (1992)
- ¹⁰ Tsang, W., Hampson, R.F. : *J.Phys. Chem. Ref. Data* **15**, 1087 (1986)
- ¹¹ Eliasson, B. Kogelschatz, U., : *IEEE Transaction on Plasma Science*, **19**(6) ,1063 (1991)
- ¹² Baulch, D.L., Cox, R. A., Crutzen, P.J., Hampson, jr. R.F. Kerr, J.A. Troe, J., Waxson, R.T. : *J.Phys. Chem. Ref. Data* **11**, 1125 (1982)
- ¹³ Meyer, J.A., Klosterboe, D.H. Sester, D.W. : *J.Chem.Phys.* **55**, 2084 (1971)
- ¹⁴ Peintler, G.: ZITA , *A Comprehensive Program Package for Fitting Parameters Of Chemical Reaction Mechanism, Version 4*, Institute of Physical Chemistry, Szeged University, Hungary, 1994
- ¹⁵ Furst, J.E., Golden, D.E., Mahgerefteh, M, Zhon,J.. Mueller, D. : *Phys.Rev.* **A40**, 5592 (1989)
- ¹⁶ Nahar, S.N. Wadehra, J.M.: *Phys.Rev.* **A43**, 1275 (1991)
- ¹⁷ Itikawa, Y., Hayashi, M., Ichimura, A, Honda, K., Akimoto, K., , Nakamura, M., Isimura, H., Takayanagi, T.: *J.Phys. Chem. Ref. Data* **15**, 985 (1986)
- ¹⁸ Shyn, T.W., Sweeney, C.J., : *Phys.Rev.* **A47**, 1275,(1997)
- ¹⁹ Masschelein, W. J. : *Ultraviolet Ligt in Water and Wastewater Sanitation* Ediited for English R.P. Rice. Lewie Publisher, 2002
- ²⁰ Oppenländer, T.: *Photochemical Purification of Water and Air, Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reactions, Mechanism, Reactor Concepts*. Wiley-VHC Verlag, Weiheim, 2003
- ²¹ Ausloos, P.J., Lias, S.G.: „*Photochemistry in the Far Ultraviolet*”, National Bureau of Standards, Washington DC, (1971)
- ²² McGlynn, S.P., Findley, G.L., Huebner, R.H. (eds.):„*Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet*”, NATO ASI Series, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, (1985)
- ²³ Heit, G., Braun, A.M.; *J. Inf. Recording*, **22**, 543 (1996)
- ²⁴ Heit, G., Braun, A.M.; *Wat. Sci. Technol.*, **35**(4), 25 (1997)
- ²⁵ Watanabe, K., Zelikoff, M.; *J. Opt. Soc. Am.*, **43**, 753 (1953)
- ²⁶ Weeks, J.L., Meaburn, A.C., Gordon, S.; *Radiat. Res.*, **19**, 559 (1963)
- ²⁷ Getoff, N. Z., Schenck, G.O.; *Photochem. Photobiol.*, **8**, 167 (1968)
- ²⁸ Heit, G., Neuner, A., Saugy, P-Y., Braun, A.M.; *J. Phys.Chem.* **102**, 5551 (1998)
- ²⁹ Shirafuji, T., Tachibana, K.; *Appl. Surf. Sci.*, **80**, 117 (1994)
- ³⁰ Bergonzo, P., Patel, P., Boyd, I.W., Kogelschatz, U.; *Appl. Surf. Sci.*, **54**, 424 (1992)
- ³¹ Bergonzo, P., Kogelschatz, U., Boyd, I.W.; *Appl. Surf. Sci.*, **69**, 393. (1993)
- ³² Gonzalez, M.C., Braun, A.M.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **93**, 7 (1996)
- ³³ Gonzalez, M.C., Braun, A.M.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **95**,67 (1996)
- ³⁴ Grichetschkina, M.V., Zaitsev, N.K., Braun, A.M.; *Toxicol. Environ. Chem.*, **53**, 143 (1996)
- ³⁵ Oppenländer, T.; *Chem. Eng. Techol.*, 21. 502. (1998)
- ³⁶ Oppenländer, T., Baum, G., Egle, W., Hennig, T.; *Proc. Indian. Acad. Sci. Chem. Sci.*, **107**, 621 (1995)
- ³⁷ Wörner, M., Schnabel, C., Hashem, T.M., Zegenhagen, F., Gieser, J., Braun, A.M.; *J. Inf. Recording*, **24**, 455 (1998)
- ³⁸ Eliasson, B., Kogelschatz, U.; *Appl. Phys. B.*, **46**, 299 (1988)

- ³⁹ Gellert, B., Kogelschatz, U.; *Appl. Phys. B.*, **52**, 14 (1991)
- ⁴⁰ Eliasson, B., Kogelschatz, U.; *IEEE Transactions on Plasma Science*, **19**, 309 (1991)
- ⁴¹ Zelikoff, M., Aschenbrand, L.M.; *J. Chem. Phys.*, **22**, 1685 (1954)
- ⁴² Glasgow, L.C., Potzinger, P.; *J. Phys. Chem.*, **76**, 138 (1972)
- ⁴³ Inn, E.C.Y.; *J. Geophys. Res.*, **77**, 1991 (1972)
- ⁴⁴ Discroll, J.N., Warneck, P.; *Photochem. Photobiol.*, **13**, 283. (1971)
- ⁴⁵ Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Jr. Hampson, R.F., Kerr, J.A, Rossi, M.J., Troe, J.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26(3)**, 547 (1997)
- ⁴⁶ Eliasson, B., Kogelschatz, U.; *Ozone Sci. Eng.*, **13(3)**, 365. (1991)
- ⁴⁷ Peintler, G.; "ZITA, A Comprehensive Program Package for Fitting Parameters of Chemical Reaction Mechanisms, Version 4.0" (1989-1994)
- ⁴⁸ Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17(2)**, 513 (1988)
- ⁴⁹ Bielski, B.H.J., Cabelli, D.E., Arudi, R.L., Ross, A.B.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14(4)**, 1041 (1985)
- ⁵⁰ Weis, J. : *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 668 (1935)
- ⁵¹ Taube, H. , Bray, W.C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3357 (1940)
- ⁵² Alder, G. , Hill, R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1884 (1950)
- ⁵³ Gurol, M.D. , Singer, E.: *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 377 (1982)
- ⁵⁴ Yurteri, C. , Gurol, M.D. : *Ozone Sci. Eng.*, **10**, 277 (1989)
- ⁵⁵ Nadezhdin, A.S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 548 (1988)
- ⁵⁶ Forni, L. , Bahnmann, D. , Hart, E.J.: *J. Phys. Chem.*, **86**, 255, (1982)
- ⁵⁷ Holcman, J. - Sehested, K. - Hart, E.J.: *Radiat. Res., Proc. Int. Congr.*, 7th, 1983, pp.2-12
- ⁵⁸ Sehested, K. , Holcman, J. , Bjergbakke, E. , Hart, E.J.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **101**, 239, 1986
- ⁵⁹ Tomiyasu, H. , Fukutomi, H. , Gordon, G.: *Inorg. Chem.*, **24**, 2962 (1985)
- ⁶⁰ Staehelin, J. , Hoigné, J. : *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676 (1982)
- ⁶¹ Bühler, R.E. , Staehelin, J. , Hoigné, J. : *J. Phys. Chem.*, **88**, 2560 (1984)
- ⁶² Bühler, R.E. , Staehelin, J. , Hoigné, J.: *J. Phys. Chem.*, **88**, 5450 (1984)
- ⁶³ Chelkowska, K. , Grasso, D. , Fábián, I. , Gordon, G. : *Ozone Sci. Eng.*, **14**, 33 (1992)
- ⁶⁴ Fábián, I.: *Prog. Nucl. Energy*, **29**, 167 (1995)
- ⁶⁵ Nemes A., Fábián I. Gilbert G.: *Ozone Sci. Eng.* **22**, 287 (2000).
- ⁶⁶ Forni L., Bahnmann D., Hart E.J.: *J. Phys. Chem.* **86**, 255 (1982)
- ⁶⁷ Sauer M.L.Jr., Brown W.G., Hart E.J.: *J. Phys. Chem.* **88**, 1398 (1984)
- ⁶⁸ Bielski H., Cabelli D.E., Arudi R.L., Ross A.B.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 1041 (1985)
- ⁶⁹ Sehested K., Holcman J., Bjergbakke E. Hart E.J. : *J. Phys. Chem.* **88**, 4144 (1984)
- ⁷⁰ Christensen H., Sehested K. , Corfitzen H. J.: *Phys. Chem.* **86**, 1588-1590 (1982)
- ⁷¹ Sehested K., Holcman J., Bjergbakke E. Hart E.J.: *J. Phys. Chem.* **88**, 269 (1984)
- ⁷² Pagsberg P., Christensen H., Rabani J., Nilsson G., Fenger J., Nielsen, S.O., *J. Phys. Chem.* **73**, 1029 (1969)
- ⁷³ Bielski B.H.J., Allen A.O.: *J. Phys. Chem.* **81**, 1048 (1977)
- ⁷⁴ Sehested K., Rasmussen O. L. and Fricke H. J.: *J. Phys. Chem.* **72**, 626 (1968)
- ⁷⁵ Nakareseisoon S. , Gordon G.: *Ozone Sci. Eng.* **11**, 49 (1989)
- ⁷⁶ Subhani M.S., Kauser Z., *Rev. Roum. Chim.* **23**, 1129 (1978)
- ⁷⁷ Gurol M.D. , Akata A. : *AIChE Journal* **42(11)**, 3283 (1996)
- ⁷⁸ Taube H.: *Trans. Faraday Soc.* **53**, 656 (1957).
- ⁷⁹ Elovitz M.S.. von Gunten U.: *Ozone Sci. Eng.* **21**, 239 (1999)
- ⁸⁰ A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **37** (1972) 238
- ⁸¹ Fujishima, A., Rao T.N., Tryk, D.A.: *J. Photochem. Photobiol., C: Review*, **1**, 1 (2000)
- ⁸² Fox, M.A., Dulay, M.T.: *Chem. Rev.*, **93** 341 (1993)
- ⁸³ H.P. Boehm, *Disc. Faraday Soc.*, **52** 264 (1971)
- ⁸⁴ Serpone, N., Pelizzetti, E.: *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, Willey & Sons, New York, 342 p. (1989)

- ⁸⁵ Micic, O.I., Zhang, Y., Cromac, K.R., Trifunac, A.D., Thurnauer, M.C.: *J. Phys. Chem.*, **97** 7277 (1993)
- ⁸⁶ Turchi, C.S., Ollis, D.F.: *J. Catal.*, **122**, 178 (1990)
- ⁸⁷ Kim, S.B., . Hong, S.C : *Appl. Catal. B. Environ.*, **35** (2002) 305
- ⁸⁸ Chen, H.J. , Zahara, O., Bouchy, M., Thomas, F., Bottero, J.Y.: *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **85** 179 (1995)
- ⁸⁹ Hager, S., Bauer, R.: *Chemosphere*, **38**, 1549 (1999)
- ⁹⁰ Yamazaki, S., Tanimura, T. , Yoshida, A., Hori, K.: *J. Phys. Chem. A*, **108**, 5183 (2004)
- ⁹¹ Kresge, C. T. , Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S.: *Nature* **359**, 710 (1992)
- ⁹² Antonelli, D.M.: *Micropor. Mesopor. Mat.* **33** , 209 (1999)
- ⁹³ Yang, P., Zhao, D. , Margolese, D. I., Chmelka, B. F., Stucky, G. D.: *Chem. Mater.* **11**, 2813 (1999)
- ⁹⁴ Antonelli, D. M.: *Micropor. Mesopor. Mat.* **28**, 505 (1999)
- ⁹⁵ Yin, S., Inoue, Y., Uchida, S., Fujishiro, Y., Sato, T.: *J. Mater. Res.* **13** , 844(1998)
- ⁹⁶ Suresh, C., Biju, V., Mukudan, P., Warriar, K. G. K.: *Polyhedron* **17**, 3131 (1998)
- ⁹⁷ Zhang, Y., Weidenkaff, A., Reller A.: *Materials Letters* 3429 (2001)
- ⁹⁸ Tahiri, H., Serpone, N., Van Mao, R. L., *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* **93**, 199 (1996)
- ⁹⁹ Colon, G., Hidalgo, M. C., Navio, J. A.: *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* **138**, 79 (2001)
- ¹⁰⁰ Kresge, C.T. Leonowicz, M.E.. Roth, W.J Vartuli, J.C..Beck, J.S *Nature* **359**, 710 (1992)
- ¹⁰¹ Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B., Schlenker, J.L.: *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834 (1992)
- ¹⁰² Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F, Stucky, G.D.: *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 602 (1998)
- ¹⁰³ Wiersma, A., van de Sandt, E.J.A,X., Makee, M., van Bekkum, H. Moulijn, J.A. : *Current Topic Catal.* **1**, 73 (1997)
- ¹⁰⁴ Ueno, H., Iwasaki, Y., Tatsuichi, S., Soufoku, M.: *J. Air Waste Manag. Assoc.* **47**, 1220 (1997)
- ¹⁰⁵ Wang, H.P. Liao, S.H., Huang, Y.J. Wang, H.C.: *J. Hazard. Mater.* **58**, 221 (1998)
- ¹⁰⁶ Takima, M., Niawa, M., Fujii, Y., Koinuma, Y., Aizawa, R., Kushiya, S., Kobayashi, S., Mizuno, K., Ohuchi, H.: *Appl. Catal.-Environ.* **12**, 263 (1997)
- ¹⁰⁷ Takita, Y., Ninomiya, M., Matsuzaki, R., Wakamatsu, H., Nisiguchi, H., Ishara, T.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2367 (1999)
- ¹⁰⁸ Hannus, I., Kónya, Z., Kollár, T., Kiyozumi, Y., Mizukami, F., Lentz, P., Nagy, J.B. : *Stud. Surf. Sci. Catal.* **125**, 245 (1999)
- ¹⁰⁹ Penetrante, B.M., Hsiao, M.C. Bardsley, J.N., Merrit, B.T., Vogtlin, G.E., Kuthi, A., Burkhart, C.P., Bayless, J.R. : *Plasma Sources Sci. Technol.* **6**, 251 (1997)
- ¹¹⁰ Rosocha, L.A., Korzekwa, R.A. : *J. Adv. Oxid. Technol.* **4**, 247 (1999)
- ¹¹¹ Spiess, F.J., Chen, X., Brock, S.L., Suib, S.L. HAYashy, Y., Matsumoto, H. : *J. Phys. Chem. A*, **104**, 11111(2000)
- ¹¹² Sekiguchi, H., Yamagata, K: *Thin Solid Films* **457**, 37 (2004)
- ¹¹³ Wang, Y.F., Lee, W.J., Chen, C.H., Wu, Y.P.G., Chang-Chien, G.P. : *Plasma Chem. Plasma Process.* **20**, 469 (2000)
- ¹¹⁴ Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F., Kerr J. A., Rossi M. J., Troe J.: *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **26**, 521 (1997)
- ¹¹⁵ Kondratyav V. N.: Konsztantü Szkoroszyi Gazofaznük Reakcii. *Nauka Kiadó, Moszkva*, (1971)
- ¹¹⁶ Herron J. T.: *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **17**, 976-1022. (1988)
- ¹¹⁷ Feiyan, C., Pehkonen, S.O., Ray, M.B., *Water Res.* **36**, 4203 (2002)
- ¹¹⁸ Hubrich, C., Stuhl, F., *J. Photochem.* **12**, 93 (1980)
- ¹¹⁹ Atkinson, R., Baulich, D.L., Cox, R.A., Crowley, J. N., Hampson, R.F., Kerr, J.A., Rossi, M. J., Troe, J., Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. Web Version. 1 (2001)
- ¹²⁰ Huybrechts, G., Narmon, M., Van Mele, B., *Int. J. Chem. Kinet.* **28**, 27 (1996)
- ¹²¹ Yoshino, K., Esmond, J.R., Cheung, A.S.-C., Freeman, D.E., Parkinson, W.H., 1992. *Planet. Space Sci.* **40**, 185 (1992)
- ¹²² Halmann, M.,A., Hunt, J., Spath, D.: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **26** 1 (1992)

- ¹²³ Mao, Y., C. Schoneich, K.D. Asmus, *J.Phys.Chem.*, **95** 10080 (1991)
- ¹²⁴ Kormann, C. , Bahnemann, D.W., Hoffmann, M.R.: *Environ.Sci.Technol.*, **25** 494 (1991)
- ¹²⁵ Phillips, L.A., Raupp, G.B.: *J.Mol.Catal.*, **77**, 297 (1992)
- ¹²⁶ Martra, G., Coluccia, S., Marchese, L., Argugliano, V., Loddo, V., Palmisano, L. , Schiavello, M.: *Catal.Today*, **53**, 695 (1999)
- ¹²⁷ Yamazaki-Nishida, S., Cevera-March, S., Nagano, K.J., Anderson, M. A., Hori, K.: *J. Phys. Chem.*, **99** 15814 (1995)
- ¹²⁸ Argügliaro, V., Coluccia, S., Loddo, V., Marchese, L., Martra, G., Palmisano, L., Schiavello, M. : *Appl Catal. B. Environ.*, **20** 15 (1999)
- ¹²⁹ Tichenor, L.B. , Graham, J.L. , Yamada, T., Taylor, P.H., Peng, J., Hu, X., Marshall P.: *J.Phys.Chem.A*. **104** 1700 (2000)
- ¹³⁰ Ibusuki, T., Takeuchi, K., *Atmos. Environ.* **20** 1711 (1986)
- ¹³¹ Maira, A.J., Yeung, K.L., Soria, J., Coronado, J.M., Belver, C., Lee, C.Y., Argugliano, V. : *Appl. Catal.B. Environ.*, **29** 327 (2001)
- ¹³² Wang, K.H., Tsai, H.H., Hsieh, Y.H.: *Appl.Catal.B.Environ.*, **17** 313 (1998)
- ¹³³ Linsenberger, A. , Lu, G., Yates, J.T.: *Chem.Rev.*, **95** 735 (1995)
- ¹³⁴ Holden, W., Marcellino, A., Valic, D., Weedon, A. C. In *Photocatalytic Purification and Treatment of Air*, Ollis, D.F., Al-Ekabi, H. Eds.; Elsevier Science Publisher, New York, (1993) 393.
- ¹³⁵ Fan, J., Yates, J.Y.: *J.Am.Chem.Soc.*, **118**, 4686 (1996)
- ¹³⁶ Hwang, S., Petrucci, C., Raftery, D.: *J.Am.Chem.Soc.*, **119** , 7877 (1997)
- ¹³⁷ Kutsuna, S., Ebihara, Y., Nakamura, K., Ibusuki, T.: *Atmos.Environ.* **27A** 599 (1993)
- ¹³⁸ Driessen, M. D., Goodman, A.L., Miller, T.M., Zaharias, G.A., Grassian, V.H. : *J.Phys.Chem.B*, **102** 549 (1998)
- ¹³⁹ Lu, G., Linsebigler, A., Yates, J.T.: *J.Chem.Phys.*, **102** ,4657 (1995)
- ¹⁴⁰ Yamazaki-Nishida, S., Fu, X., Anderson, M.A., Hori, K.: *J.Photochem.Photobiol.A.Chem.*, **97**, 175 (1996)
- ¹⁴¹ Avila, P., Bahamonde, A., Blanco, J., Sanchez, B., Cordona, A., Romero, I M.: *Appl.Catal.B.Environ.* **17**, 75 (1998)
- ¹⁴² Sanchez, B., Cardona, A.I., Romero, M., Avila, P., Bahamonde, A.: *Cat. Today*, **54** 369 (1999)
- ¹⁴³ Hung, C.H., Marinas, B.J. : *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1440 (1997)
- ¹⁴⁴ Itoh, N., Kutsuna, S., Ibusuki, T.: *Chemosphere*, **28**, 2029 (1994)
- ¹⁴⁵ Kirchner, K., Helf, D., Ott, P., Vogt, S.: *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **94**, 77(1990)
- ¹⁴⁶ Nimlos, M.R., Jacoby, W.A., Blake, D.M., Noble, R.D., Koval, C.A.: *Environ.Sci.Technol.* **27**, 732 (1993)
- ¹⁴⁷ Liu, H.L., Cheng, S. , Zhang, J., Cao, C., Jiang, W.: *Chemosphere*, **35**, 2881 (1997)
- ¹⁴⁸ Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 309 (1938)
- ¹⁴⁹ Kim, S.B., Hong, S.C., *Appl.Catal.B.Environ.*, **35** , 305(2002)
- ¹⁵⁰ Amama, P.B., Itoh, K., Murabayashi, M.: *J.Mol.Catal.A*, **176**, 165 (2001)
- ¹⁵¹ Demeestere, K., Dewulf, J. Van Langenhove, H., Secru, B., *Chem. Eng. Sci.* **58**, 2255 (2003)
- ¹⁵² Von Sonntag, C. , Schuchmann, H.P.: *Angev Chem. Int. Ed. Engl.* **30**. 1229 (1991)
- ¹⁵³ Fang, X., Pan, X., Rahmann, A., Schuchmann, H.P., Von Sonntag, C.: *Chem. Eur. J.* **1**, 423 (1995)
- ¹⁵⁴ Yamazaki-Nishida, S. , Cevera-March, S., Nagano, K.J. , Anderson, M. A., Hori, K.: *J. Phys. Chem.*, **99** 15814 (1995)
- ¹⁵⁵ Yamazaki-Nishida, S., Fu, X., Anderson, M.A., Hori, K.: *J.Photochem.Photobiol.A.Chem.*, **97**, 175.(1996)
- ¹⁵⁶ Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17(2)** 513 (1988)
- ¹⁵⁷ Bielski, B.H.J., Cabelli, D.E., Arudi, R.L., Ross, A.B.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14(4)** 1041 (1985)
- ¹⁵⁸ Zehavi, D., Rabani, J.: *J. Phys. Chem.*, **78(14)**, 1368 (1974)
- ¹⁵⁹ Frank, J., Rabinowitch, E.: *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 120 (1934)
- ¹⁶⁰ Frank, J., Rabinowitch, E.: *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1381 (1936)
- ¹⁶¹ Noyes, R.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2042 (1954)
- ¹⁶² Noyes, R.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5486 (1956)
- ¹⁶³ Parson, S.: *Advanced oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, (2004)

- ¹⁶⁴ Dulin, D., Drossman, H., Mill, T.: *Environ. Sci. Technol.* **20**, 72 (1986)
- ¹⁶⁵ Audureau, J., Filiol, C., Boule, P., Lemaire, J.: *J. Chim. Phys.* **73**(6), 513 (1976)
- ¹⁶⁶ Hayashi, D., Hoeben, W., Doods, G., von Veldhuizen, E., Rutgers, W., Kroesen, G.: *Appl. Optics* **40**(6), 986 (2001)
- ¹⁶⁷ Hermann, R., Mahalaxmi, G.R., Jochum, T., Naumov, T., Brede, O.: *J. Phys. Chem. A* **106**, 2379 (2002)
- ¹⁶⁸ Bussandri, A., Von Willigen, H.: *J. Phys. Chem. A* **106**, 1524 (2002)
- ¹⁶⁹ Du, H., Fuh, R.A., Li, J., Corkan, A., Lindsey, J.S.: *Photochemistry and Photobiology*, **68**, 141 (1998)
- ¹⁷⁰ Madhavan, D., Pitchumani, K.: *J. Photochem. Photobiol. A* **153**(1), 205 (2002)
- ¹⁷¹ Gerdes, R., Wöhrle, D., Spiller, W., Schneider, G., Schnurpfeil, G., Schulz-Ekloff, G.: *J. Photochem. Photobiol. A* **111**, 65 (1997)
- ¹⁷² Tratnyek, P.G., Hoigne, J.: *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1596 (1991)
- ¹⁷³ Gerdes, R., Wöhrle, D., Spiller, W., Schneider, G., Schnurpfeil, G., Schulz-Ekloff, G.: *J. Photochem. Photobiol. A* **111**, 65 (1997)
- ¹⁷⁴ Jortner, J., Ottolenghi, M., Stein, G.: *J. Am. Chem. Soc.* **85**(18), 2712 (1963)
- ¹⁷⁵ Joschek, H.I., Miller, S.I.: *J. Am. Chem. Soc.* **88**(14), 3273 (1966)
- ¹⁷⁶ Siuzdak G., North S., BelBruno, J.J.: *J. Phys. Chem.*, **95**(13), 5186 (1991)
- ¹⁷⁷ Berde, O., David, F., Steeken, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 23, 1995
- ¹⁷⁸ Berd, O., Orthner, H., Zubarec, V., Hermann, R.: *J. Phys. Chem.* **100**, 7097 (1996)
- ¹⁷⁹ Gonzalez, M.G., Oliveros, E., Wörner, M., Braun, A.M.: *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **5**, 225-246. (2004)
- ¹⁸⁰ Dulin, D., Drossman, H., Mill, T.: *Environ. Sci. Technol.* **20**, 72 (1986)
- ¹⁸¹ Hayashi, D., Hoeben, W., Doods, G., Von Veldhuizen, E., Rutgers, W., Kroesen, G.: *Appl. Optics* **40**(6), 986 (2001).
- ¹⁸² Hermann, R., Mahalaxmi, G.R., Jochum, T., Naumov, T., Brede, O.: *J. Phys. Chem. A* **106**(11), 2379 (2002).
- ¹⁸³ Gonzalez, M.G., Oliveros, E., Wörner, M., Braun A.M.: *J. of Photochem. Photobiol. A. Chem*, **5**, 225 (2004)
- ¹⁸⁴ Lundquist, M.J., Eriksson, L.A.: *J. Phys. Chem. B* **104**, 848 (2000)
- ¹⁸⁵ Anbar, M., Meyerstein, D., Neta, P.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 742 (1966)
- ¹⁸⁶ Raghavan, N.V., Steeken, S. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3495 (1980)
- ¹⁸⁷ Mvula, E., Schushmann, M.N. , Von Sonntag, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 264 (2001)
- ¹⁸⁸ Von Sonntag, C. Schuchmann, H.P. „*Peroxis radicals in Aqueous Solution*” in Peroxis Radicals, ed. Alfasi Z.B, John Wiley & Sons, 1997
- ¹⁸⁹ Russel, G.A. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3871 (1957)
- ¹⁹⁰ Pan, X.M. Schuchmann, M.N., Von Sonntag, C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, 289 (1993)
- ¹⁹¹ Joschek, H.-I., Miller, S.I. *J. Am. Chem. Soc.* **88**(14), 3273 (1966)
- ¹⁹² Jin, F., Leitech, J. Von Sonntag, C.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, 1853 (1993)
- ¹⁹³ Skokov, S., Kazakov, A., Dryer, F.L. *A theoretical study of oxidation of phenoxyl and benzyl radicals by HO₂*. The 4th Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute, Philadelphia, Drexel University (2005. marc. 22.)
- ¹⁹⁴ Serpone, N., Pelizzetti, E., Hidaka, H. in „*Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*” eds. Ollis, D.F., El-Akani, H. Elsevier, Amsterdam 1993
- ¹⁹⁵ Matthews, R.W.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1**, **80**, 457 (1984)
- ¹⁹⁶ Izumi, I. , Fan, F.-R.F., Bard, A.J.: *J. Phys. Chem.*, **85**, 218 (1981)
- ¹⁹⁷ Izumi, I., Dunn, W.W., Wilbourn, K.O. , Fan, F., R.F., Bard, A.J.: *J. Phys. Chem.*, **84**, 3207 (1980)
- ¹⁹⁸ Sato, S. , White, J.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7206 (1980)
- ¹⁹⁹ Barton, R.B. , Fox, M.A.: *Langmuir*, **6**, 1396 (1990)
- ²⁰⁰ Mao, Y., Schöneich, C. , Asmus, K.D.: *J. Phys. Chem.*, **95**, 10080 (1991)
- ²⁰¹ Fenton, , H.J.H.: *J. Chem. Soc.* **65**, 899 (1894)
- ²⁰² Urey, H.C., Dawsey, L.H., Rice, F.O. *K. Am. Chem. Soc.* **51**, 1371 (1929)
- ²⁰³ Haarstrick, A., Kut, O.M., Heinze, E.: *Environ. Sci. Technol.* **30**, 817, (1996)

-
- ²⁰⁴ Augugliaro, V., Daví, E., Palmisano, L., Schiavello, M., Sciafani, A.: *Appl. Catal.* **65**, 101 (1990)
- ²⁰⁵ Al-Ekabi, H., deMayo, P. *J. Phys. Chem.* **89**, 5815 (1985)
- ²⁰⁶ Nishimoto, S.-I., Ohtani, B., Kajiwar, H., Kagiya, T.: *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. I.*, **79**, 2685 (1983)
- ²⁰⁷ Ohtani, B., Zhang, S., Handa, J., Kajiwar, H., Nishimoto, S., Kagiya, T.: *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **64**, 223 (1992)
- ²⁰⁸ Szabó-Bárdos, E., Czils, H., Horváth, A. *J. Photochem. Photobiol. A.: Chem.* **154**, 195 (2003)
- ²⁰⁹ Bolule, P., Guyon, C. Lemaire, J. *Chemosphere* **11**, 1179 (1971)
- ²¹⁰ Lipczynska-Kochany, E., Bolton, J.R. *Environ. Svi. Technol.* **26**, 2524 (1992)
- ²¹¹ Rao, N. N., Dubey, A. K., Mohanty, S., Khare, P., Jain R. Kaul S. N. *J. Hazard. Mat.* **101**, 301 (2003)
- ²¹² Xu, C., Killmeyer, R., Gray, M.L., Khan. S.U.M *Appl. Catal. B. Environ.* **64**, 312 (2006)
- ²¹³ Ho, W., Yu, J. C., Lee, S. *J. Solid State Chem.* **179**, 1171 (2006)
- ²¹⁴ Wadt, W.R. - Goddard, W.A.: *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3004 (1975)
- ²¹⁵ Trambarulo, R. - Ghosh, S.N. - Burrus, Jr., C.A. - Gordy, W.: *J. Chem. Phys.*, **21**, 851 (1953)
- ²¹⁶ Hoigné, J., Bader, H.: *Water Res.*, **17**, 185 (1985)
- ²¹⁷ Hoigné, J., Bader, H., Haag, W.R., Staehelin, J.: *Water Res.*, **19**, 993 (1985)
- ²¹⁸ Hoigné, J., Bader, H.: *Water Res.*, **17**, 173 (1983)
- ²¹⁹ Yao, C.C., Haag, W.R.: *Water Res.*, **25**, 761 (1991)
- ²²⁰ Neta, P., Huie, R.E., Ross, A.B. : *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 1027 (1988)
- ²²¹ Legube, B., Langlais, B., Doré, M.: *Ozone Sci. Eng.*, **5**, 151 (1983)
- ²²² Yamamoto, Y., Niki, E., Shiokawa, H., Kamiya, Y. : *J. Org. Chem.*, **44**, 2137 (1979)
- ²²³ Gould, J.P., Weber, W.J.: *J. Water Pollut. Control Fed.*, **48**, 47 (1976)

Köszönetnyilvánítás

Jó sorsom olyan kiváló emberek és tudósok környezetébe vezérelt, mint *Papp Sándor*, *Inczédy János*, *Gegus Ernő*†, *Hunh Péter* †és *Burger Kálmán* †professzor urak, akiktől emberséget, szakmát, szakmaszeretet tanulhattam. Hálás vagyok Nekik.

Jó sorsom olyan kiváló fiatal munkatársakat vezérelt környezetembe, mint *Siposné, Nagy Gabriella*, *Ilisz István*, *Wittmann Gyula*, *László Zsuzsanna*, *Föglein Katalin*, *Hegedűs Márta* és *Alapi Tünde*, akikkel együtt tanultunk szakmát, szakmaszeretet és emberséget. Köszönöm munkájukat és társaságukat.

Kortársaimat és kollégáimat (mint például *Dékány Imre*, *Hlavay József*†, *Kiricsi Imre*, *Kiss Tamás*, *Mogyorósi Károly*, *Pálinkó István*, *Peintler Gábor*, *Sipos Pál*, vagy a külföldiek közül *Hermann Van Langenhove*, *Jo Dewulf*, *Thomas Oppenländer*) név szerint nem sorolom fel, mert félek kihagyni bárkit is, akivel közösen tevékenykedtünk a szakmában vagy az oktatásban. Köszönöm az együttműködésüket, barátságukat, segítségüket.

Köszönöm Családomnak mindazt, amit értem és ez „ügy” sikere érdekében tettek.

Köszönettel tartozom mindazon szervezeteknek, akik erkölcsi támogatásukat anyagi hozzájárulásukkal is nyomatékosították kutatásaink végzéséhez.

Szeged, 2006. szeptember 18.