

A KIS PERMEABILITÁSÚ TALAJOKON MEGKÖTÖDÖTT SZENNYEZŐANYAGOK ADSZORPCIÓS VISZONYAINAK JELLEMZÉSE, TOVÁBBÁ A DESZORPCIÓ FOKOZÁSÁRA IRÁNYULÓ KORÁBBAN ELVÉGZETT KÍSÉRLETEK BEMUTATÁSA (Szakirodalmi összegzés)

Bacsó Tamás 

PhD hallgató, Miskolci Egyetem, Környezetgazdálkodási Intézet, Hidrogeológia-Mérnökgeológia Tanszék
3515 Miskolc, Miskolc-Egyetemváros, e-mail: tamas.bacso@outlook.com

Absztrakt

Az elmúlt évtizedek sokszor gondatlan ipari tevékenységeiből adódóan napjainkra a talajba jelentős mennyiségű szénhidrogén eredetű szennyező került, melynek eredményes kármentesítése különösen a kis átteresztőképességű iszapos-agyagos talajokban rendkívül nehéz, több tényezőtől függő feladat. Hazai és nemzetközi szakirodalmi kutatásaim értékelése alapján az adszorpciót leginkább befolyásoló tényezők a talajközeg szervesanyag tartalma, kolloid ásványi részeinek aránya (agyagásványtartalom és oxidok) továbbá a talajközeg pH-értéke, kationcsere kapacitása és hőmérséklete, valamint a szennyezőkomponensek vízdoldhatósága és kora. Számos kísérletet végeztek extrém talajsavanyításra, adalékanyagok lehetséges alkalmazására, levegő-fluidum injektálással és elektrokinetikus kezeléssel, továbbá hőmérséklet emeléssel történő deszorpció fokozásának lehetőségének vizsgálatára.

Egyes kutatási eredmények gyakorlati szempontból sikeresek és érdekesek, ugyanakkor az alkalmazott extrém terhelésből (sav, hőmérséklet, felszabaduló gázok) adódó kockázat miatt ezek a módszerek kizárólag szabályozott ex-situ környezetben, talajkitermelést követően alkalmazhatóak.

Folyamatban lévő kutatásom alapján azt gondolom, hogy a deszorpció fokozásához szükséges feltételeket meg kell teremteni az egyes módszerek együttes, módosított alkalmazásával, továbbá egyéb eljárások és anyagcsoportok felhasználásával lehet gyorsítani az agyagos-iszapos talajokban. A kutatás következő szakaszában a vizsgált iszapos-agyagos talajminták adszorpciós képességét fogom meghatározni, melyet deszorpciós tesztek követnek. Kezdetben oxidálószeres adagolását, közegsavanyítást (enyhe vagy mérsékelt) és a közeg hőmérséklet-emelését (+5°C és +50°C közötti intervallumban) fogom megvalósítani, mely elsavanyítást és hőmérsékletemelést kizárólag olyan mértékben fogom alkalmazni, mely nem eredményez jelentősebb környezetrombolást, így a kutatás végeztével in-situ módon is alkalmazható lesz. Majd a kutatás második szakaszában elektrokinetikus kezelést és gáz/levegő-fluidum besajtolást is tervezek alkalmazni, melyhez szükséges mintatartó edényzet kidolgozása folyamatban van. Az említett gyenge átteresztő képességű üledékekben lévő szennyezőanyagok oldatba juttatását (deszorpcióját), majd eredményes kármentesítését a kutatás első és második szakaszában elvégzett kísérleti és mérési eredmények fogják kijelölni.

Kulcsszavak: permeabilitás, adszorpció, deszorpció, kármentesítési eljárások

Abstract

Up to this day significant amount of hydrocarbon contaminants has fallen into the soil due to the careless industrial activities. The effective remediation is extremely difficult and complex, especially in low-permeability soils (eg. clay, silt). Based on my research, the factors which are mostly influenced to adsorption: the organic matter content, the proportion of colloidal minerals, pH, cation exchange capacity, temperature, water solubility and age of contaminants. Numerous researches have been conducted to extreme soil-acidification, batching of oxidants, air-fluidum injection and electrokinetic treatment. Some results were successful and interesting but due to the risk from extreme loads (acid, temperature, released gases), these methods can only be used in solely controlled ex-situ environment. Based on the presented researches, I reckon that the enhancement of desorption in low-permeability soils could be determined by the combined and modified of methods, circumstances and other adjectives.

In the next phase of the research I am going to determine the adsorption capacity of the examined soil samples, which will be followed by desorption tests, where dosage of oxidizings, acidification and temperature increasing (in the interval between +5°C and +50°C) will be applied. In the second phase, I am trying to use electrokinetic treatment and gas/air-fluid injection, furthermore the necessary sample-container is being developed. In my opinion the results of the experiments and measurements carried out in the first and second stages of the research will determine the dissolution of the pollutants in the mentioned low-permeability sediments and their effective remediation.

Keywords: permeability, adsorption, desorption, remediation

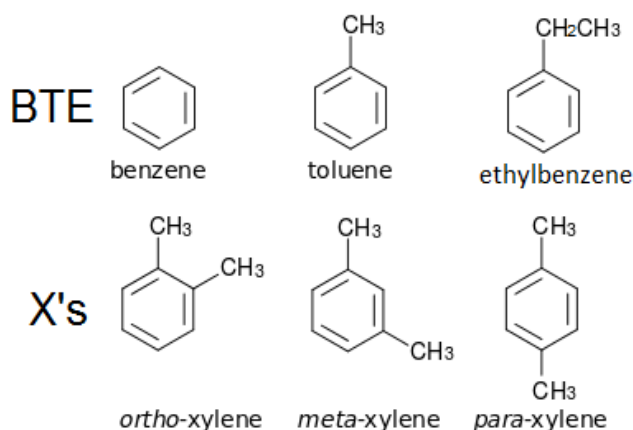
1. Bevezetés

Az elmúlt években számos kármentesítéssel érintett területen találkoztam azzal a problémával, hogy a kis átteresztőképességű iszapos-agyagos talajokban lévő szénhidrogén eredetű és nehézfém szennyeződés esetén az ismert mentesítési technológiák gyenge hatásfokúak. A jelenség egyik fő oka az adszorpció, mely szennyezőanyagok a talajszemcse felületén történő reverzibilis megkötődését jelenti, ami folyamatos szennyezőanyag utánpótlást biztosít rediffúzió révén a talajvíznek. Kutatásom célja annak meghatározása, hogy milyen módon lehetne a talajfelületen adszorbeálódott szennyezőanyagot oldatba juttatni, továbbá a deszorpció mértékét fokozni. A talajt elszennyező anyagok eltérő forrásokból kerülhetnek a talajközegbe, melyek többnyire antropogén eredetű (olajipar, vegyipar, nehézipar) tevékenységből származnak. A szerves eredetű (szénhidrogén származékok) szennyezők mellett, a nehézfémeket tekinthetjük a másik fő szennyezőcsoportnak, mely napjaink kármentesítési problémái közé tartozik (Filep et al., 2002). Napjainkra a talajba került szénhidrogén származékok rendkívül kockázatos környezetszennyezők, melynek egyes komponensei különösen mérgező tulajdonságúak. Ezek a szénhidrogén származékok többnyire közvetlenül – kiömlés, tárolás, szállítás következtében – kerültek a környezetbe. Egyes finomított kőolaj származékok, mint az üzemanyagok is, különféle potenciálisan toxikus elemeket, nehézfémeket tartalmaznak. Akpoveta és Osakwe (2014) tanulmányában kimutatta, hogy napjainkban használatos üzemanyagok milyen mennyiségű és minőségű nehézfémeket tartalmaznak, melyet az alábbiakban részletezek (Akpoveta and Osakwe, 2014).

2. Vizsgált szennyezőanyag csoportok

Kutatásom fókuszában lévő illékony szerves vegyületek (VOC) olyan anyagcsoportot alkotnak, melyek gőznyomása magas, környezeti (légköri) nyomáson és hőmérsékleten pedig gázokká alakulhatnak. Ezen

komponenskör egyik meghatározó csoportja a BTEX vegyületek, mely a benzol-toluol-etilbenzol és xilolok komponenseket foglalja magába.



1. ábra. BTEX vegyületei

A BTEX illékony vegyületei a kőolajban, így az üzemanyagokban is megtalálhatók. A benzol elsődleges felhasználása más vegyi anyagok, köztük az etil-benzol, kumul, ciklohexán, nitrobenzol és az alkil-benzol gyártása során szükséges. A benzol továbbá megtalálható fenolban, a gyantákhoz és ragasztókhöz használt acetonokban, nejlóban, gumikban, kenőanyagokban, színezékekben, tisztítószerekben, gyógyszeripari származékokban, robbanóanyagokban és a peszticidekben egyaránt. Az etil-benzol komponens a petrokémia egyik fontos összetevője, mely a műanyaggyártás (polisztirol, EPS) egyik legfontosabb alkotóeleme. Egyéb felhasználási lehetőségek közé tartozik, hogy a benzolban kopogásgátló szerként alkalmazzák, amely csökkenti a motor kopogását és növeli az oktánszámot. A toluolt többnyire ipari alapanyagként és oldószerként alkalmazzák festékekhez, hígítókhöz, szilikon tömítőanyagokhoz, gumikhoz, festékekhez, ragasztókhöz és lakkokhoz, továbbá rendkívül gyúlékony vegyi anyag. A toluolt továbbá szintén a benzolban használják oktánszámnövelőként a belső égésű motorokhoz, üzemanyagként két- és négyütemű motorokhoz, sugárhajtómű-üzemanyag-helyettesítő keverékekhez. A xilolok komponenseit pedig többnyire műanyag palackok és poliészter ruházat gyártásához, illetve oldószerként hasznosítják.

A benzol (C_6H_6) áttetsző, színtelen, édeskés-benzinszerű szagú, gyúlékony folyadék, mely gyakori az ólommentes üzemanyagokban, ahol az ólom helyettesítőjeként adagolják az üzemanyaghoz. Az üzemanyagokban a benzol koncentrációja egykoron elérte a 20%-ot, mely mára több országban nem lehet több 1%-nál extrém egészségkárosító hatása miatt. A WHO és a Nemzetközi Rákkutató Ügynökség a benzolt a legkarcinogénebb anyagok közt tartja számon. A toluol (C_7H_8) más néven metilbenzol, szintén színtelen, erősszagú folyadék. Előállítás egyszerű és olcsó, így az ipari folyamatokban széles körben alkalmazott oldószer. Az etilbenzol ($C_6H_5CH_2CH_3$) színtelen, benzinszagra hasonlító aromájú folyadék. A xilolok (C_8H_{10}) kifejezés a dimetil-benzol három izomerjének leírására szolgál, melyek m-xilol, p-xilol és o-xilol. Általában ezek együttes koncentrációját összes xilolként határozzák meg. A xilolt nyersolajból finomítják, mely áttetsző, zsíros-olajos tapintású folyadék. A BTEX komponensek fontosabb transzport tulajdonságait az 1. táblázatban részletezem.

1. táblázat. BTEX komponensek fontosabb transzport tulajdonságai

Komponens	mol-tömeg	gőznyomás (atms)	vízoldhatóság (mg/l)	Henry-állandó (-)	K _{ow} (víz-szén) megoszlási együttható	Diffúziós állandó (cm ² /s)	
						levegőben	vízben
benzol (C ₆ H ₆)	78	0.10	1790	0.23	146	0.090	10 ⁻⁵
etil-benzol (C ₈ H ₁₀)	106	0.10	169	0.32	446	0.068	8.5*10 ⁻⁶
toluol (C ₇ H ₆)	92	0.04	526	0.27	234	0.078	9.2*10 ⁻⁶
xilol (C ₈ H ₁₀)	106	0.01	161	0.29	375	0.068	8.4*10 ⁻⁶

A 2. és 3. táblázatokban Akpoveta és Osakwe (2014) mérései alapján összegezve mutatom be az üzemanyagok átlagos BTEX és nehézfém szennyezők tartalmát (Akpoveta and Osakwe, 2014).

2. táblázat. A BTEX részaránya az üzemanyagokban

Komponens	benzin ²	gázolaj ³
benzol	0.1-3.6 %	0.003-0.1 %
etil-benzol	0.1-3.0 %	0.007-0.2 %
toluol	1-25 %	0.007-0.7 %
xilol	1-15 %	0.02-0.5 %

3. táblázat. Üzemanyagok nehézfém tartalma

Üzemanyag típus	Zn	Cu	Cr	Pb	Cd
	(mg/l)				
benzin	1.43	1.74	0.54	0.24	1.68
kerozin	2.63	1.98	0.33	0.41	1.33
gázolaj	2.87	1.77	0.86	1.01	1.50

3. Elmélet

3.1. Talajalkotók

A talaj különböző minőségű és méretű alkotórészekből, három fázisból álló (szilárd, folyékony és légnemű) heterogén, polidiszperz rendszert alkot. A talaj és szennyezőanyag kölcsönhatásának megértése szempontjából a legfontosabb tulajdonságok a talaj pH, talajkolloidok minősége és mennyisége, talaj szerkezete és permeabilitása, valamint a talajvízszint mélysége és ingadozása (Filep et al., 2002). További kutatási eredmények alapján nagyon lényeges paraméter a kationcsere-kapacitás (CEC), redoxpotenciál, az agyagásványok mennyisége és minősége, nedvességtartalom, a talaj szervesanyag tartalma és a fajlagos felülete, melyek együttesen befolyásolják az adszorbeálódott szennyezőanyag eltávolíthatóságának lehetőségeit (Tóth, 2009).

A kationok megkötésében a talaj felülete és azon elhelyezkedő, aktív helyek játszanak nagyon fontos szerepet. Az adszorpció, mint a szennyezőanyag megkötődésének jelensége elsősorban a szilárd anyag kristályainak csúcspontjaiban következik be, melyeket aktív helyeknek nevezünk. A talajfelületének

növelésével nő az aktív helyek száma, mellyel nő az adszorbens megkötő képessége is. A talajok külső felülete a talajszemcsék összes felületét jelenti, míg belső felülete a humuszanyagok molekulái által körbefogott belső üregeket és a talajásványok kristályrácsára jellemző, kristálysíkok közötti, talajoldat és talajgázok számára átjárható üregek térrészt jelenti.

A felület tekintetében az ásványi alkotók mellett kiemelt jelentőséggel bírnak a kolloidális mérettartományba eső talajalkotók, mint a humuszfrakció, az Fe-Al-Mn-(oxi)-hidroxidok és szilikát agyagásványok. A talaj alkotórészeinek több, mint 95%-át ásványi anyag alkotja, melynek összetétele, fizikai és kémiai tulajdonságai igen különbözőek. Szilárdásványainak szemcsemérete szerint a 0,002 mm-nél kisebb szemcséket agyag gyűjtőnévvel foglaljuk össze, mely főként amorf agyagásványokból, $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ból és $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ból, illetve kovasavakból valamint kristályos Fe-, Al-, Mn-oxid-hidroxidokból áll össze. Sekély földtani, talajtani szempontból a kloridok, szulfidok, szulfátok, nitrátok, foszfátok, karbonátok, oxidok, hidroxidok és szilikátok ásványcsoportoknak van a legnagyobb jelentőségük. A szilikátok közül az SiO_4 tetraéderek összekapcsolódásával sziget-lánc-szalag-térrács-és rétegszilikátok jöhetnek létre. A talaj agyagos része nem csak az agyagásványokból áll, hanem más kristályos vagy amorf ásványi részekből is. Az agyagásványok tulajdonságait a tetraéder-és oktaéder hálóból felépülő rétegek egymástól való távolsága, az összeköttetést biztosító erők és a rétegek között kialakuló esetleges felületek határozzák meg, melyet tovább bonyolít az izomorf szubsztitúció (helyettesítés) ahol az Al^{3+} -iont Mg^{2+} vagy Fe^{2+} -ion, a Si^{4+} -iont Al^{3+} -ion helyettesítheti, mely által negatív töltésfelesleg alakulhat ki a kristályrácsban, melyet a kicserélhető kationok kompenzálnak. Az agyagásványok és oxidok zömében a talaj kolloid frakciójában találhatóak, melyek a talaj fizikai és kémiai állapotát nagymértékben befolyásolják. Jelentős a szerepük van az ionadszorpció és ioncsere folyamatban, továbbá a talaj szervesanyag adszorpciójában egyaránt (Ertli, 2005).

A talaj szerves alkotóinak környezetvédelmi szerepe a szorpciós képességben, míg a nehézfémek esetében a kelátképzésben nyilvánul meg, mely miatt mennyisége és minősége rendkívül fontos az adszorpció tekintetében, mely növényi és állati eredetű anyagokból fizikai, kémiai és mikrobiológiai átalakulások során az ún. humifikációs folyamat során jön létre. A talaj összes szervesanyag-tartalmát (TOC) a talaj humusztartalmának nevezzük. A könnyen bontható szerves anyagok gyorsan mineralizálódnak, míg a nehezen bontható vegyületek jelentős része polimerizálódva bonyolult szerkezetű, humuszanyaggá alakul át. A humuszanyagok döntő szerepet játszanak a talajok szerkezetének kialakításában, melynek különböző komponensei nem egyforma erővel kötődnek a talaj ásványi részeihez (Ertli, 2005).

A talajkolloidok a talaj legaktívabb és legreaktívabb komponensei, melyek 0,002 mm-nél kisebb mérettartományba tartoznak. Kolloidális ásványi részecskék (oxidok, agyagásványok) a felületükhöz adszorbeálódó humuszanyaggal együttesen alkotják az ún. agyag-humusz komplexumot. A talajkolloidok nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, illetve határfelületi szorpciós jelenségek meghatározó paraméterei. Az agyagásványok és humuszanyagok töltése többnyire negatív, így rajtuk a kationadszorpció az uralkodó folyamat. Ásványi kolloidok közé tartoznak az agyagásványok, a vas-mangán, alumínium-hidroxidok és oxil-hidroxidok, valamint a kolloid méretű ásványtörmelékek. A talajban gyakori pH-értékek mellett a kolloidok negatív töltésűek. Az asszociációs kolloidok, a kolloidok azon csoportját jelentik, amelyben az amfifil (apoláros és egyben poláros is) molekulák az oldatban önrendeződéssel micellákat alkotnak. A micellába zárt szerves szennyező oldhatósága növekszik, azaz szolubilizálódik, így stabilizálja a szennyezőket, segítheti transzportjukat (Ertli, 2005).

3.2. Talajszennyezők

A perzisztens szerves szennyezőanyagok egyáltalán nem bomlanak, vagy csak részlegesen. Szervetlen szennyezőanyagok előfordulhatnak atom-és molekularácsba épülve, oxidok és hidroxidok alapján. Az oxidokban és hidroxidokban a Fe és az Al helyettesítőiként fordulnak elő, melyek a talaj savanyodásakor mobilizálódnak. Ionos fémformában lehetnek talajvízben vagy a talajnedvességben oldva, illetve a talajkolloidok (agyagásványok, humusz) felületén ionosan megkötődve. A fémformák közül az ionos és komplex kötésben lévő komponensek mozgékonyak, vízdoldhatóak, kicserélhetőek. Az oxidok-hidroxidokban kötött fémek közepesen, a molekula és atomrácsban lévők nehezen hozzáférhetőek. Az egyes fémformák elsősorban a pH, a redoxpotenciál és a nedvességtartalom függvényében megoszlanak a talaj egyes fázisai között. A szilárd formák kialakulásában fontos szerepe van az adszorpciónak és a kemisorpciónak, melyek agyagásványok, vas-, mangán-hidroxidok, szervesanyagok felületén következik be. A fémek tulajdonságaikból adódóan előre nem meghatározható ideig megmaradhatnak egyik, vagy másik formában a talajban, továbbá lehetséges átalakulásuk miatt bármikor megjelenhetnek a környezetre és élőlényekre káros formában. A fém szennyezők környezetükben való mozgását főként az oldhatóságuk, ionerősség, közeg kémhatása és az oxidációs-redukciós viszonyok határozzák meg. Meg kell említenem, hogy a fém komponensek oldhatósága egyenesen arányos környezeti károsításuk mértékével, ugyanis az oldhatatlan fém forma biológiailag inaktív, így nincs káros hatással környezetére. Általánosságban viszont elmondható, hogy a nehézfémek talajból való eltávolításának folyamata nehéz, mivel a fémek biológiailag nem lebonthatóak, illetve vízben nem oldódnak (kivéve a higany és szelén) (Königné, 2014; Rétháti, 2018; Gruiz, 2009; Velde, 1992; Giles et al., 1960; Alloway, 2013).

3.3. Az adszorpció

A szennyezőanyag a talajközeg felületén történő reverzibilis megkötődését adszorpciónak nevezzük (Kovács and Szanyi, 2004). Az adszorpció során a fázishatáron egyidejűleg több határfelületi egyensúlyi folyamat zajlik, melynek eredőjeként anyagfelhalmozódás jelentkezik. A talaj felületén elhelyezkedő atomok-molekulák saját részecskéikkel egy oldalon érintkeznek, míg az ellenkező oldalon a szennyezőfázis részecskéivel kerülnek kapcsolatba. Az adszorbeált és deszorbeált anyagmennyiségek egyensúlyát az alábbi matematikai egyenlőség írja le:

$$\Theta \cdot dV \frac{\partial C}{\partial t} = -\rho_b \cdot dV \frac{\partial C_c}{\partial t} \quad (1)$$

ahol C a porusfolyadék koncentrációja (M/L^3), C_c a szennyezőanyag koncentrációja a talajban (M/M száraz talaj), ρ_b a talajközeg testsűrűsége (M/L^3), Θ térfogatszázalékban kifejezett víztartalom (-), mely telített közeg esetén egyenlő a hézagterfoggal és V a teljes vizsgált térfogat. Amennyiben a kémiai egyensúly kialakult, a megkötött anyag koncentrációja az alábbi összefüggéssel számítható ki:

$$C_c = K_d \cdot C \quad (2)$$

ahol K_d az egyensúlyi folyamat megoszlási együtthatója.

Matematikailag a koncentráció egy adott összetevő tömegének (M) az aránya a teljes elegy térfogatához (V) képest. A koncentrációk dimenziója ebben az esetben (M/L^3), mely a leggyakoribb mértékegységekkel kifejezve (pl. mg/l , kg/m^3) lehet. Az (1) egyenletben szereplő negatív előjel megmutatja, hogy miközben a porusfolyadék koncentrációja növekszik, addig a szorpciós folyamat miatt szennyezőanyag távozik el a rendszerből.

A (2) egyenlet alapján látható a pórufolyadék és szennyezőanyag koncentrációja közötti összefüggés, melyet egy szorpciós izoterma határoz meg, mely egyenlet a koncentrációkon kívül a hőmérséklettől is jelentősen függ, így annak érdekében, hogy a hőmérséklet-függést kizárjuk a pórufolyadék és az adszorptívum koncentrációja közötti összefüggést állandó hőmérsékleten vesszük fel, melyet szorpciós izoterma függvénynek nevezünk (Kovács and Szanyi, 2004).

Az oldatból történő adszorpciót befolyásolja az adszorbens és adszorbeátum mennyiségi aránya is. Kroeker összefüggése szerint adott térfogatú és koncentrációjú oldatban egységnyi tömegű adszorbens által megkötött oldott anyag mennyisége, tehát a fajlagos adszorbeált mennyiség csökken az adszorbens tömegének növekedésével. Az oldat és szilárd adszorbens érintkezése esetén, kellően hosszú idő után, beáll az adszorpciós egyensúly. Az egyensúly eléréséhez szükséges idő függ az adszorbens és az adszorptívum minőségétől, továbbá az adszorbens szerkezetétől. Az egyensúly beállása után az adszorbens elkülöníthető az oldattól, majd megfelelően kiválasztott módszerrel mérhető az oldat egyensúlyi koncentrációja (Königné, 2014; Giles et al., 1960; Lengyel, 2020).

Ha feltételezzük, hogy az adszorbeált anyag mennyisége és a pórufolyadék egyensúlyi koncentrációja egyenesen arányos egymással – az adszorpció lineáris (Henry izoterma) – akkor a már említett K_d egyensúlyi folyamat megoszlási együtthatóját állandónak tekinthetjük (amennyiben nem vesszük figyelembe a hőmérséklet függést).

Az ipari gyakorlatban előforduló esetek nagy részében (nagy szennyezettségi koncentrációk esetében) ez a feltétel nem teljesül, azaz a pórufolyadék egyensúlyi koncentrációja nem lesz egyenesen arányos a megkötött anyagmennyiséggel, mely esetekben a megkötődő anyagok mennyiségét nem-lineáris adszorpciós izotermák segítségével jellemezhetjük. A vizsgált komponensnek a pórufolyadékban, a megkötődő felületen való megoszlási viszonyát egyensúlyi helyzetben, állandó hőmérsékleten, egy előre meghatározott intervallumban mérjük. A kapott eredmények adják meg a szorpciós izoterma tapasztalati pontjait, mely pontokra matematikai formában felírható görbéket illesztünk, melyek közül leggyakoribb a Freundlich és Langmuir izoterma illesztések.

A Freundlich izoterma esetén az emelkedő koncentrációval exponenciálisan növekszik az adszorbeálódó anyagmennyiség:

$$C_c = A + K \cdot C^N \quad (3)$$

ahol K , koncentrációtól függően változó megoszlási hányados, továbbá az 'A' és 'N' Freundlich-állandók. A Freundlich izoterma alkalmazása akkor pontosabb, illetve akkor írja le jellemzőbben a szorpciós folyamatot amikor uralkodóan ionkicserélődési folyamatról van szó, azaz a megkötődött felületen nagy számban kötődtek meg [A] ionok, melyek egy [B] ion koncentrációjának függvényében részben [B] ionokra cserélődnek ki. Így a koncentráció növekedésével fokozatosan nő a megkötött [A]-ról [B]-re kicserélt ionok száma, melyet jól leír ezen izoterma folyamatosan emelkedő, nem egy határértékhez tartó görbéje.

Míg a Langmuir izoterma esetében azt vesszük figyelembe, hogy a megkötő felület véges és ezen meghatározott mennyiségű adszorpcióra alkalmas belépési pont található, így a megkötődő szennyezőanyag mennyisége egy telítési határértékhez közelítő. Ebben az esetben a megkötött anyagmennyiség hiperbolikusan közelít a telítési határértékhez a koncentráció emelkedésével:

$$C_c = C_{c_{max}} \cdot \frac{KC}{1 + KC} \quad (4)$$

ahol K állandó.

A Langmuir izoterma inkább az üres szorpciós helyek feltöltése esetén alkalmazható, avagy akkor, ha elhanyagoljuk a deszorbeált anyag koncentráció változását. A valóságban mindkét folyamat jelen van, ezért ezen bemutatott két folyamat aránya határozza meg azt, hogy melyik izoterma írja le jobban az adott rendszer viselkedését (Czinkota nyomán, 1994) (Kovács and Szanyi, 2004).

Az adszorpció jelensége történhet gáz-szilárd fázis, gáz-folyadék, illetve szilárd-folyadék határfelületen. Jelen kutatás során kizárólag a szilárd-folyadék határfelületen végbemenő adszorpcióval foglalkozom, melyen a felületi helyekért az adszorbens és adszorptívum között egyfajta verseny zajlik, melyből adódó kölcsönhatás erőssége alapján megkülönböztetünk fiziszorpciót és kemiszorpciót. Kemiszorpciónál az adszorbens felületével való kölcsönhatáskor az adszorptívum kötési viszonyai megváltoznak, új kémiai kötések alakulnak ki. Jellemzően fakadóan mindig csak monomolekulás adszorpciós réteg kialakulásához vezethet. Ezen adszorpció típus esetén az adszorbeátum deszorpciójához is energia szükséges, míg a fiziszorpció önként lejátszódó exoterm, hőfelszabadulással járó kémiai folyamat. Az adszorpció és deszorpció között idővel dinamikus egyensúly áll be. A gyakorlatban az oldott anyag mellett legtöbbször számolni kell az oldószer, illetve kétkomponensű elegy esetén, széles koncentrációtartományban mindkét komponens megkötődésének lehetőségével (Ertli, 2005). Ezen esetben mindkét komponens részt vesz a felületi réteg felépítésében. Ha valamely komponens feldúsul a határrétegben, akkor létrejön az ún. Gibbs-féle felületi többlet, tehát a komponensből a felületi rétegben nagyobb anyagmennyiség lesz, mint az oldat ugyanakkora térrészében, melyet a komponens pozitív adszorpciójának nevezünk.

3.3.1. Adszorpciót befolyásoló paraméterek

Az adszorpciót számos befolyásoló külső tényező szabályozza. Az ionerősség hatása a talaj kation megkötésére többoldalú, mely hatással van a megkötődő kation aktivitására és a felület töltésére is. Weng és Huang (2004) kutatásai során arra jutottak, hogy egy negatívan töltött felületen a kation megkötés csökken az oldat ionerősségének növekedésével, mely csökkenti az adszorptívum kation aktivitását. Az ionerősség a felületre gyakorolt hatását tekintve, pH és ásványos összetétel függő. Edmeades (1985) kutatásai során arra jutott, hogy a talajok ionerőssége évszaktól, talajtulajdonságtól függően változik a 0,003-0,016 mol/l között, melyet Dolling és Ritchie (1985) kutatásai során pontosított, így az ionerősség többnyire 0,005 mol/l alatti (Gruiz, 2009).

A magasabb hőmérsékleti tartomány megnöveli azon részecskék hányadát melyek megfelelő energiával rendelkeznek ahhoz, hogy a szorpciós folyamatokhoz szükséges aktiválási energia gátat legyőzzék, továbbá a növekvő hőmérséklettel növekszik az ionok mobilitása is. Fick I. törvénye (1855) értelmében egy anyag fluxusa (diffúziója) arányos a rendszer hőmérséklet gradiensevel, mely rendkívül fontos tényező, hiszen az adszorpció az esetek többségében diffúzió kontrollált folyamat.

A szennyező komponensek oldhatóságát, melyek a talajban különböző oxidációs állapotban fordulnak elő, erősen befolyásolhatja a redoxpotenciál mértéke. Vas, mangán-oxid-hidroxid felületekre is jelentős hatással van a redukzív környezet, hiszen redukálódva a Fe^{2+} és Mn^{2+} oldhatóvá válik, mellyel csökkentve ezzel egyrészt a szilárd fázis felületét, másrészt pedig az oldatba kationként kompetícióba lépve a negatív kötőhelyekért, az esetlegesen toxikusabb kationok megkötődését gátolják.

Továbbá az idő, mint adszorpció tényező szintén jelentősen befolyásolja a megkötött adszorptívum mennyiségét (Gruiz, 2009).

A talaj pH kémhatása szintén lényegesen befolyásolja a szorpciós tulajdonságokat. Savanyú közegben csökken a kation-adszorpció mértéke, megnőhet a talajoldatban lévő toxikus nehézfémek és szerves szénhidrogén szennyezők koncentrációja (Filep, 2002). A talaj folyadékfázisának kémhatása az egyik legváltozóbb tulajdonság, mely függ a talaj nedvességtartalmától, a talajoldat ionkoncentrációjától

és ionösszetételétől, továbbá a hőmérséklettől. A talaj pH-ja általában 4,5-9,0 között változik, gyengén savastól enyhén lúgosig. Ugyanakkor meg kell említenem, hogy a talajban kétféle savanyúságot különböztetünk meg. Az egyik a pH-val jellemezhető, amely csak minőségi értékmérő, szemben a sokkal informatívabb potenciális savanyúsággal, amely a talajkolloidokon adszorbeált H^+ - és Al^{3+} -ionokat és a disszociációra képes protonok mennyiségét jelenti. A két savanyúsági mérőszám dinamikus egyensúlyban van egymással. A pH az adszorbeált H^+ - és Al^{3+} -ionok, valamint a kicserélhető kationok (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) arányától függő. Amikor az adszorbeált H^+ - és Al^{3+} -ionok vannak túlsúlyban, akkor a talajoldat savanyú. A talajban uralkodó kémhatás jelentősen befolyásolja a szerves és szervesetlen szennyezők megjelenési formáit oldat fázisban, továbbá hatással van a szilárd fázis kationmegkötés szempontjából fontos aktív helyekre. Általában a talaj pH csökkenésével nő a kationok koncentrációja a talajoldatban, mivel a növekvő H^+ mennyiség reakcióba lép a kationokkal az aktív, negatív töltésű kötőhelyekért. A talaj szilárd fázisában a pH-függő töltések (szerves anyag/humuszvegyületek, oxid-hidroxid típusú vegyületek, szilikátok törésfelületein kialakult OH csoportok) a pH növekedésével deprotonálódnak, mely lehetővé teszi a kationok megkötődését ezen helyeken (Ertli, 2005).

A kationcsere kapacitás (CEC) az agyagok egyik legfontosabb tulajdonsága, melynek mérése két fontos paramétert, a fajlagos felületet és töltést határozza meg. Egyik a tetraédes-oktaédes izomorf szubsztitúció, mely negatív töltéshez vezet, míg a másik eredete az élek alumínol csoportjainak disszociációja. Tóth J. (2019) kutatásai nyomán az agyagrétegek esetében a folyadékfázistól való távolság függvényében változnak az értékek, folyamatos átmenetet mutatva a legrövidebb és a leghosszabb töltetek között. Mindez szintén jól megfelel a szorbeált szénhidrogén tartalom és a kation csere kapacitás közötti fordított arányosságú kapcsolatnak (Tóth, 2009; Lars, 2003).

Az agyagásványok közül a kaolinitnek van legkisebb CEC értéke és legkisebb fajlagos felülete, míg a szmektitnek a legnagyobb. Az illit ezek között helyezkedik el, melyből adódóan a talaj szmektit és illit tartalma járul hozzá leginkább a kation kicserélő képességhez és a fajlagos felülethez (Droge and Goss, 2013; Kabata-Pendias, 1995). A szerves molekulák az agyagok szerkezetében lévő tetraéderek oxigénjeihez kapcsolódnak többnyire van der Waals erővel (vagy hidrogénkötéssel). Velde (1992) szerint a hosszabb szénláncú szerves molekulák közvetlenül képesek beépülni az agyagásványok rétegek közötti szerkezetébe, rétegek közötti kation nélkül (Velde, 1992). A hosszabb láncú alifás molekulák egy vagy két orientációt adoptálnak az agyagokban, párhuzamosan valamelyik szmektit réteggel. Míg az elágazó láncú molekulák és az aromás alkotók egyéb orientációkat vesznek fel, attól függően, hogy a labilis hidrogének hol helyezkednek el. A kisebb láncú szerves molekulák is beépülhetnek az agyagok rétegek közötti tereibe, ugyanakkor csak a felületeket érintik a folyamatok, a rétegek közötti tereket nem. Az agyagásványok szorpciós kapacitása erősen függ a vegyületek számára való elérhetőségtől, mivel a belső felületek közel egy nagyságrenddel nagyobbak a külső felületnél. Cheng és Huang (2004) vizsgálatai alapján egy kisebb fajlagos felületű szerves anyag sokkal több szénhidrogént adszorbeál, mint a nagyobb fajlagos felületű agyagok. Más agyag felületéhez viszonyítva, különösen az illitéhez, a kaolinitnek nagyobb affinitása van a szerves vegyületek megkötődéséhez (Velde, 1992).

A talaj szerves frakciója (SOM) magába foglalja az élő, élettelen vagy a lebomlás valamely fázisában lévő szerves anyagot. A SOM kiemelt jelentőséggel bír környezetvédelmi szempontból, melynek hátterében kiváló szorpciós képessége áll, mely sok esetben felülmúlja a talaj ásványi frakciójának anyagvisszatartásban betöltött szerepét. A talaj szerves anyaga nem egységes, hanem sok különböző kémiai összetételű és fizikai viselkedésű szerves anyag keveréke. A szerves anyag különböző méretű molekuláinak funkciós csoportjai és a kationok között kialakult kölcsönhatások fontos szerepet játszanak a kationok megkötésében. A talaj ásványi frakciójának nagy részét primer szilikát, míg a fennmaradó rész magába foglalja az talaj szorpciós viselkedésében jelentős szerepet játszó agyag

frakciót, Fe-, Al-, Mn- oxid-hidroxiid típusú vegyületeket, foszfátokat és karbonátokat. A primer szilikátok a talajképző kőzet fizikai mállása során képződik, mely jelentős hányadát teszi ki a talaj szilárd fázisának, azonban a szorpciós kölcsönhatásokban csekély szerep tulajdonítható ezen ásványi csoportnak. Míg az agyagásványok a primer szilikátok átalakulásával képződött szekunder ásványok, a talaj agyagfrakciójának legfontosabb alkotórésze, mely adszorpciós és ioncserélő képességük folytán jelentős szerepük van az adszorpcióban. Mérsékelt égővi talajok esetén a legjelentősebb talajalkotó agyagásványok az illit, montmorillonit és vermikulit illetve szmektit melyek többsége rétegszilikát. A talajok Si-, Fe-, Al- és Mn-oxid-, oxid-hidroxiid és hidroxiid típusú vegyületeinek kiemelten fontos szerepe van a talajban zajló kémiai folyamatok és a talaj szorpciós tulajdonságainak kialakításában (Gruiz, 2009).

3.4. Adszorpciós kísérletek

Jelen fejezetben bemutatom a jelentősebb szakirodalmi kutatások eredményeinek módszertani összegzését egyes nehézfém-és BTEX szennyezők adszorpciójára vonatkozóan. Csillag és társai (2001) a talajba került nehézfém vegyületek mobilizációs viszonyait vizsgálták. Kutatásaik során arra keresték a választ, hogy a nehézfémek hosszú időn múltán is képesek-e megőrizni potenciális mérgező hatásukat, továbbá a környezeti feltételek megváltozása esetén, mint a talaj elsavasodása, száradási-nedvesedési ciklusok a telített és telítetlen zónára vonatkozóan, a redoxpotenciál, hőmérsékletváltozások hogyan hatnak a komponensek mobilizálódására, ugyanis a talajoldatba került nehézfém komponensek (területhasználat jellegétől függően) humánegészségügyi kockázatot jelenthetnek. A nehézfémek mobilizálódása a talajt érő savterhelés következtében fordulhat elő, amikor a pH csökkenésével a talajásványokon, humuszanyagokon való megkötődésük megváltozik, oldhatóságuk megnő. Vizsgálataikat kötött agyagos talaj és homokos talajmintákon végezték, ahol egyes nehézfém (Cd,Cr,Ni,Pb,Zn) komponensekre gyakorolt savas terhelés hatását elemezték laborkörülmények között. A fémoldatokkal elszennyezett talajmintákat növekvő koncentrációjú salétromsav adagolással kezelték, melynek hatására, az így csökkenő pH értékkel párhuzamosan emelkedő nehézfém koncentrációt mutattak ki a talajoldatban (Csillag et al., 2001).

Jing Sun és társai (2020) kutatásai során azt vizsgálták, hogy milyen összefüggés is van valójában a benzol adszorpciója és egyes talajtípusok minősége között. Laborteszteik során iszapos-finomhomok és homokos talajmintákat vizsgáltak, melyet benzinnel szennyeztek el. A tesztsorozatban a talajmintatesteket eltérő kezdeti koncentrációjú benzollal terhelték, majd meghatározták az adszorpciós kapacitás mértékét (Sun et al., 2020).

Bingjie és társai (2020) adszorpciós laborkísérleteiket homokos-agyagtalaj mintákkal végezték melynek elszennyezéséhez benzol és naftalin szennyezőkomponenseket alkalmaztak. Méréseiket 3°C és 25°C közötti hőmérsékleten végezték, mely jól reprezentálhatja a tavaszi és nyári időszakot. Méréseik előtt meghatározták a talajmintatestek minőségét, fizikai és egyéb paramétereit, szervesanyag tartalmát. Felvetésük szerint még mindig vitatott és nem kellően alátámasztott, hogy a hőmérséklet milyen módon befolyásolja a szerves szénhidrogének szorpció és deszorpció reverzibilitását. Továbbá a hőmérsékleti függés mellett, vizsgálták a szorpció agyagásvány tartalom, szerves széntartalom és egyéb fizikai paraméterek függését (Shi et al., 2020).

Rogers és társai (1980) kalcium-és alumínium-ion telített agyagtalajmintákat vizsgáltak, melyet benzollal szennyeztek. A szennyezett talajmintákat centrifugacsőben homogenizálták, majd oszlopkísérleteik során meghatározták különböző talajminták adszorpciós kapacitását (Csillag et al., 2001).

Zytner (1993) szorpciós vizsgálatait három jelentősen eltérő tulajdonságú talajmintán (homokos-agyag, agyag és barna erdőtalaj) végezte, melyeket benzinnel szennyezett el. Szorpciós kísérleteit állandó szobahőmérsékleten végezte. A vizsgálatok előtt meghatározta a talajminták szervesanyagtartalmát, fizikai és kémiai tulajdonágait (Zytner, 1993).

W. R. Roy és társa (1985) kutatásaiban összesen 37 szerves vegyület mobilitását vizsgálta telített talajokban, melyből az adszorpció mértékét és ennek paraméterfüggését kívánták meghatározni laborvizsgálatai során (Roy and Griffin, 1985).

Hansch és társai (1968) kutatásuk során arra a kérdésre keresték a választ, hogy milyen összefüggés van az egyes szerves vegyületek vízdoldhatósága és oktanol-víz megoszlási hányadosa (K_{ow}) között (Hansch et al., 1968).

Nathwani és Phillips (1977) vizsgálataihoz olyan agyagos-iszapos és homokos talajmintákat alkalmaztak, melyeket benzol, toluol és xylol komponensekkel szennyeztek el, ebből pedig a szorpciós viszonyokat határozták meg. Kísérleteikhez mérésenként 10 gr, 110 °C-on kiszáritott talajmintákat alkalmaztak (Nathwani and Phillips, 1977).

Zhang X. (2015) szorpciós laborvizsgálatait különböző szemcseátmérőjű talajmintákon (0,002 mm, 0,002-0,05 mm, 0,05-0,25 mm, 0,25-2 mm) végezte, melyeket BTEX komponensekkel szennyezett. Vizsgálatainak az volt a célja, hogy meghatározza a szorpciós folyamat főbb paraméterfüggését (Zhang, 2015).

Lanfang és társai (2017) kutatásai során egyes nehézfém (Cd, Ni, Zn és Cu, Pb) szennyezők viselkedését vizsgálták modellkísérleteikben, ahol a szorpció paraméterfüggéseit keresték szintén különböző minőségű talajmintákon, különös tekintettel a talaj kémhatására, a talajminta szervesanyag tartalmára és agyagásványos összetételére (Peng et al., 2017).

Abdel-M és társai (2012) kutatásait négy eltérő szemcseátmérőjű talajmintán (homok - agyag) végezte, ahol egyes BTEX származékok deszorpcióját vizsgálták. Továbbá kísérleteik során magasnyomáson történő levegőinjektálási módszert (airsparging), majd folyadék besajtolást is alkalmaztak, mellyel a deszorpció elősegítését próbálták elérni. A vizsgálat előtt és a mérési sorozatot követően is meghatározták a talajminták főbb fizikai paramétereit (Th. Abdel-M. et al., 2012).

Kastanek és társai (2015) kizárólag agyagtalajokon végezték adszorpciós kísérleteiket, mely minták agyagtartalma meghaladta >60%-ot. A talajmintatesteket motorolajjal szennyezték el. A kísérlet során a talajmintákat közel 360°C-ra hevítették, továbbá vizsgálták, hogy a szorpciós folyamatra milyen hatással lehet oxidálószer (benzoyl-peroxide) adagolása, melynek célja, hogy a szerves szennyezők deszorpcióját meggyorsítsa (Kastanek et al., 2015).

Falciglia és társai (2010) agyagos-iszapos és homokos talajmintákat gázolajjal szennyeztek el, melyet alacsony hőmérsékletű termikus módszer kezeltek és vizsgáltak a deszorpciós jelenséget. Laborvizsgálatuk során a talajmintákat hélium gázzal hevítettek 5-30 percig, 100-300°C hőmérséklet közé (az alkalmazott hőmérsékleti sáv intervallum megfelel az alacsony hőmérsékletű termikus módszernek). A kezelés előtt pontosan meghatározták a mintákon adszorbeálódott szennyezőanyag mennyiségét, majd a termikus kezelést követően a szennyezőanyag koncentrációját gázkromatográfiás módszerrel határozták meg Falciglia et al., 2010).

Li Xiang (2012) kutatása során egyes BTEX komponensekkel elszennyezett talajok kármentesítési lehetőségeit vizsgálta, szintén alacsony hőmérsékletű termikus módszerrel. A vizsgálathoz fokozatosan növekvő (100°C és 300°C) hőmérsékletet alkalmazott, majd a kezelést követően meghatározta a deszorpció mértékét (Xingian, 2012). S. J. Croat és társai (2020) kísérletei során szintén az alacsony hőmérsékletű termikus deszorpció hatását vizsgálták, melyhez a szénhidrogén származékkal elszennyezett talajmintákat 100°C és 400°C közötti hőmérsékletre hevítették. A kezelést követően pedig

meghatározták a talajminták ásványos összetételét, ennek hőmérsékletre való változását (Croat et al., 2020).

S. S. Kim és társai (2005) olajjal szennyezett, gyenge áteresztőképességű talajok esetében vizsgálták az elektrokinetikus (EK) kármentesítési módszer lehetőségét. A szennyezett közegbe két elektróda közötti változtatható egyenáram alkalmazásával vizsgálták a szorpciós folyamatot (Xingian, 2012). Mahdi K. és Shahad A. (2018) szintén az EK módszert vizsgálta ólomnitráttal elszennyezett agyagos közegben, melyből a deszorpció mértékét határozta meg (Mahdi and Shahad, 2019).

Tóth M. (2018) kutatásai során a rekultiválatlan bánya meddőhányok nehézfém szennyezőinek környezetbe való jutását vizsgálta. Kioldási oszlopkísérletei során a csapadék hatására kioldódó nehézfém szennyezőket vizsgálta a telített és telített közegekben (Tóth, 2018).

Goss szerint (1996) a szerves eredetű vegyületek megkötődése szempontjából a víztartalom pontos ismerete is rendkívül fontos tényező, továbbá a szorpciós vizsgálatoknál különbséget kell tenni a különböző nedvességi tartományok között. Thibaud (1993) kimutatta, hogy a szerves vegyületek (klórbenzolt és toluolt vizsgálva) agyagtalajok általi megkötése csökken a nedvességtartalom növekedésével. Ezen esetekben a talaj szerves anyagain való felvétel a dominánsabb tényező, ugyanakkor az alacsony szerves anyag tartalmú üledékekben már az agyagásványok irányítják a szorpciós interakciókat (Thibaud, 1993).

4. Adszorpciós kísérletek eredményei

Az alábbi fejezetben összegzem és röviden bemutatom az egyes kutatók által elvégzett tesztkísérletek eredményeit. Csillag és társai (2001) kísérleti eredményeiből felállítottak egy nehézfém kioldási sorrendet, mely a következő volt: $Cd < Ni < Cr = Pb < Zn$. Laborkísérleteiket többszöri alkalommal elvégezték fokozatosan csökkenő pH beállítása mellett, miszerint pH 4 értéknél a Cd, Ni és Zn 20–35 %-a, míg a Cr és Pb kevesebb, mint 1 %-a került oldott koncentrációba. Majd tovább növelték a talajminták savtartalmát pH 1-ig, ahol a mozgékonyabb elemek visszanyerési hányada az agyagos talajokban közel 45%, míg a homokos talajban 70–75 % volt, továbbá a közel immobilisnak is tekinthető króm közel 35%-a deszorbeálódott az extrém nagy savterhelés hatására (Alloway, 2013).

Jing Sun és társai (2020) adszorpciós tesztjei során megállapították, hogy a kezdeti koncentráció terhelés (5mg/l) hatására emelkedő adszorpciós kapacitást mértek, mely mikor elérte a 20mg/l koncentrációt, akkor megállt az emelkedés majd beállt az adszorpciós egyensúly. A jelenség oka, hogy a benzol kezdeti koncentrációjának növekedése az oldatban olyan hajtóerőt biztosít a folyadék és a szilárd fázis közötti ellenállás leküzdéséhez, mely elegendő ahhoz, hogy a benzol molekulái bejussanak talaj pórusaiba, számos korábbi kutatással ellentétben, melyek szerint a benzol molekulái nem képesek a pórustérbe bejutni (Sun et al., 2020).

Bingjie és társai (2020) szorpciós laborkísérleteiket négy különböző agyagos-iszapos és homokos talajmintán végezték, melyek fizikai paramétereit és szerves széntartalmát előzetesen meghatározták. A talajmintákat benzol és naftalin komponensekkel szennyezték, melynek szorpciós viszonyait három eltérő hőmérsékleten (3°C-10°C-25°C) vizsgálták. Kimutatták, hogy a talajmintatestek agyagásvány tartalma nincs jelentős hatással a benzol és a naftalin szorpciójára, míg a talajminta magas szervesanyag-tartalma jelentősen növelte a szorpciós kapacitást. Eredményeik tehát további bizonyítékot adtak arra, hogy a talaj szervesanyag-tartalma sokkal inkább, mint az agyagásvány-tartalom, a domináns tényező a benzol és naftalin szorpciójára vonatkozóan, mely kutatás eredménye számos egyéb tanulmánynak ellentmondó (Sheng és tsai (2001), Zhang és társai (2010), Yang (2013), Martins (2018)). Továbbá azt is kimutatták, hogy a benzol szorpciójának mértéke jelentősen kisebb volt, mint a naftaliné

- függetlenül a hőmérséklettől - mely a naftalin jóval magasabb K_{OC} -értékek, továbbá nagyobb molekulaszervezetének, szénatomszámának és hidrofób tulajdonságainak köszönhető (Shi et al., 2020; Zhi et al., 2018; Tóth, 2018).

Rogers és társai (1980) vizsgálataiból kiderült, hogy a benzollal szennyezett kalcium-telített agyagminták adszorpciója minimális volt, míg az alumínium telített talajminták felületén jelentősen több mennyiségű (7x) benzol tudott megkötődni, mely szintén rámutat arra a tényre, hogy a szorpciós folyamatokat jelentősen befolyásolja a talajközeg agyagásvány tartalma, mely kutatási eredmények ismét rámutatnak a talajminta agyagásvány-tartalom jelentőségére (Rogers et al., 1980).

Zytner (1993) szorpciós vizsgálatai során meghatározta, hogy a benzol, toluol, etil-benzol szennyezők deszorpciója jelentősen függ a talajminta szerves széntartalmától és kationkicserélő képességétől, továbbá a szemcsék felületétől. Továbbá azt találta, mivel ezen paraméterek összefüggenek egymással, így nehéz igazán meghatározni, hogy melyek a jelentősebb, adszorpciót befolyásoló tényezők. Végül kimutatta, hogy minél nagyobb a talaj adszorpciós kapacitása annál, nagyobb a deszorbeált tömeg mennyisége, mely kutatás alátámasztotta Bouchard kutatási eredményeit, aki kimutatta, hogy az eltérő minőségű talajok eltérő adszorpciós kapacitással rendelkeznek (Zytner, 1993).

W. R. Roy és társa (1985) kutatásaiban összesen 37 szerves vegyület mobilitását vizsgálta telített talajokban, továbbá az adszorpció mértéket és paraméterfüggését kívánták meghatározni. Kutatásaikból kiderült, hogy a BTEX komponensei közül a benzol rendelkezik a legnagyobb migrációs potenciállal, melyet a toluol, xylolok és az etilbenzol követnek. Továbbá azt találták, hogy ha minél nagyobb az adszorpciós együttható, annál nagyobb a közegen adszorbeált anyag mennyisége. Ugyanakkor azt is kimutatták, hogy a szorpciós kölcsönhatást leginkább a talaj szerves anyagtartalma határozza meg (Roy and Griffin, 1985).

Hansch és társai (1968) kutatásai során arra jutottak, hogy a szerves vegyületek vízdoldhatósága és oktanol-víz megoszlási hányadosa (K_{ow}) között lineáris kapcsolat van. Továbbá megállapították, hogy a K_{ow} meghatározza az adott szennyezőkomponens várható talajközégbéli migrációjának mértékét (Hansch et al., 1968).

Nathwani és Phillips (1977) vizsgálatai során megállapították, hogy a talajminták magasabb szervesanyag tartalma, nagyobb adszorpciós kapacitást eredményez. Továbbá azt találták, hogy a talajminták hőmérsékletének emelésével elősegíthető a deszorpciós folyamata (Nathwani and Phillips, 1977).

Zhang X. (2015) eredménye alapján megállapította, hogy a vizsgált BTEX komponensek szorpciós kapacitását leginkább a talajminta pórusjellemzői, összes szerves széntartalma, a szemcseátmérő és felülete határozza meg. Kutatásai során arra jött rá, hogy a BTEX kisebb molekulái könnyebben behatolnak a talaj belsejébe, mellyel irreverzibilis szorpciót eredményezve, mely eredmény ellentétes KIM (1997) által elvégzett laborkísérletek eredményével, aki azt mondta, hogy a benzol nem adszorbeálódik hatékonyan. Továbbá azt találta, hogy a talaj agyagásvány-tartalma szintén jelentős szorpciós kapacitás növelő tényező, ugyanis a BTEX komponensei az illit és kaolinit felületén adszorbeálódtak elsősorban, mely kutatási eredmény szintén ellent mond Bingjie és társai (2020) kutatásainak, miszerint az agyagásvány tartalom kevésbé fontos tényező a szénhidrogének adszorpciójára vonatkozóan (Zhang, 2015; Shi et al., 2020).

Lanfang és társai (2017) kutatásai során egyes nehézfém szennyezők szorpciós paraméter függését keresték különböző minőségű talajmintákon, különös tekintettel a talaj kémhatására, a talajminta szervesanyag tartalmára és agyagásvány összetételére vonatkozóan. Kutatási eredményeik alapján azt találták, hogy a talaj szorpciós tulajdonságait legfőképpen a talaj szerves anyagtartalma és ásványos

összetétele határozza meg, továbbá a Fe-Al-(hidro)-oxidok mennyisége és a talaj pH is jelentős befolyásoló tényezők. Eredményeik alapján a réz és ólom komponensek adszorpciós sebessége jóval erősebb pH függést mutatott, mint a Cd, Ni, és Zn esetében, mely azt jelenti, hogy már pH 0,5 értékkel történő növekedést követően is jóval kevesebb fém kötődött meg a talajfelületeken (Peng et al., 2017).

Abdel-M és társainak (2012) kutatási eredményei alapján a szénhidrogén szennyezők eltávolítása csupán a durva szemcsés, azaz homokos talajmintákból volt eredményes (Peng et al., 2017), mely kutatási eredmény megerősíti J. P. Okx és A. Stein (2000) eredményeit, melyben szintén kimondták, hogy a szénhidrogén komponensekkel terhelt talajok in-situ eredményes kezelése kizárólag a kavics frakciótól a finom homokig tartó szemcsetartományban lehetséges (Okx and Stein, 2000). Ugyanakkor ennek pontosítására, illetve bizonyítására Boelsma és társai (2000) meghatározták azon talajtípusokat, ahol még a levegő vagy fluidum injektálás hatékonyan alkalmazható. Vizsgálatik szerint az injektálásos technológia a homokos-agyagok, agyagos-iszapok, valamint az agyagos-homokok esetében is még eredményesen alkalmazható (Zhang, 2015; Boelsma et al., 1999). Kastanek és társai (2015) vizsgálati alapján megállapították, hogy mind a hőmérséklet, mind pedig az alkalmazott benzoyl-peroxide oxidálószer elősegítette a deszorpciót, ráadásul felgyorsította azt. Továbbá egy nagyon fontos eredményt is kaptak, miszerint a benzoyl-peroxide nem növelte környezetének szennyezettségét és toxikusságát, illetve megváltoztatva az oxidatív viszonyokat felgyorsíthatja a biológiai bontási folyamatot (Kastanek et al., 2015).

Falciglia és társai (2010) alacsony hőmérsékletű termikus kezelés alkalmazását követően megállapították, hogy a szorpciós folyamat jelentősen függ a talaj minőségétől, szemcseátmérőjétől, szerkezetétől továbbá az alkalmazott hőmérséklet és a termikus kezelés időtartama is jelentős befolyásoló tényező. Eredményeik szerint, a szennyezés eltávolítása a homokos és iszapos talajokon már +175°C -on hatékonyan volt, míg ugyanezen deszorpció eléréséhez az agyagos talajminták esetében jóval magasabb, +250°C hőmérsékletre volt szükség Falciglia et al., 2010). Xiang (2012) kutatása során egyes BTEX komponensekkel elszennyezett talajok kármentesítési lehetőségeit vizsgálta, alacsony hőmérsékletű termikus deszorpció módszerével, melyből kimutatta, hogy a hőmérséklet növekedésével növekszik a deszorpció mértéke és az eltávolíthatóság sebessége is (Xingian, 2012). S. J. Croat és társai (2020) kísérletei során szintén az alacsony hőmérsékletű termikus deszorpció hatását vizsgálták, mely során a mintatesteket 100°C és 400°C közötti hőmérsékletre hevítették. A kezelést követően meghatározták a talajminták ásványos összetételét, mely eredményei szerint az ilyen hőmérsékleti tartományban kezelt talajban Fe-és Al-oxidok ásványi átalakulása miatt emelkedik a talaj adszorpciós kapacitása (Croat et al., 2020).

S. S. Kim és társai (2005) kutatásai alapján arra jutottak, hogy az EK módszer a gyenge áteresztőképességű szennyezett talajokban jelentősen fokozza a deszorpciót. Továbbá az EK módszer hatását vizsgálták egy előzetes talajmosási eljárással együtt, melyből azt kapták, hogy a két módszer alkalmazása még inkább fokozza a deszorpciót a kis áteresztőképességű talajokban. Ugyanakkor a módszer lehetséges korlátja lehet a kezelés felszabaduló gázok és gőzök (Kim et al., 2005). Mahdi K. és Shahad A. (2018) szintén az EK módszert vizsgálta ólomnitráttal elszennyezett agyagos közegben, melynek eredményei alapján kimutatták, hogy az EK módszert egy talajmosási eljárással együtt alkalmazva, csökkenti a kármentesítési idők és növeli a deszorpciót (Mahdi and Shahad, 2019).

Tóth M. (2018) kutatási eredményei rávilágítottak arra, hogy az egyes nehézfém komponensek oldatba jutását jelentősen befolyásolja telítetlen közeg esetében, a közegbéli pórusokban lévő folyamatos levegőáramlás, továbbá telített közeg esetében a redoxpotenciál mértéke és egyes karbonátos oldatok jelenléte. Eredményei alapján tovább lehetne vizsgálni a levegőinjektálás és karbonátos

oldatokkal történő talajkezelés együttes alkalmazásának lehetőségeit a nehézfém szennyezők esetében (Tóth, 2018).

5. Összefoglalás

Kutatásom során a kis átteresztőképességű talajokon megkötődött üzemanyag típusú szennyezőanyagok és ebből adódóan egyes nehézfém szennyezők szorpciós viszonyaival foglalkozom, továbbá a későbbiekben az iszapos-agyagos talajokon adszorbeálódott szennyezőanyagok oldatba juttatását, a deszorpció fokozására keresem a megoldást. Amennyiben ezen talajtípusokon adszorbeálódott szennyezőanyag jelentős részét oldatba tudnánk juttatni, akkor az ismert kármentesítési technológiák hatékonyan tudnának üzemelni, mellyel jelentősen csökkenhetne a kármentesítési idő és beavatkozás fajlagos költsége.

Jelen publikációban bemutattam a kutatás során vizsgálandó szennyezőanyag-csoportokat, az érintett talajközeg fontosabb fizikai-kémiai tulajdonságait és alkotóit, részleteztem az adszorpció elméletét és paraméter függését, továbbá a hazai és nemzetközi irodalomban fellelhető publikációk közül bemutattam a jelentősebb adszorpciós kísérleteket és ezek eredményét.

A szakirodalmi kutatási eredmények feldolgozását követően megállapítottam, hogy a szorpciós kölcsönhatást a talajoldat és szilárd felület között jelentősen befolyásolja a talajközeg minősége, szervesanyag-és kolloidfrakció tartalma, agyagásványtartalma (illetve az agyagásványok minősége is), a talajközeg pH-értéke, kationcsere kapacitása, valamint a közeg hőmérséklete. A korábbiakban születtek olyan kutatási eredmények melyek tudományos szempontból érdekesek, ugyanakkor szélsőséges, már extrém körülmények (savanyítás, nagyon magas hőmérséklet, ex-situ környezet) alkalmazása szükséges ahhoz, hogy a deszorpció eredményesen lejátsszódjon. Továbbá számos szorpciós kutatási eredmény ellentmondásban van egymással, mely a szorpciós kölcsönhatás hőmérséklet, agyagásványtartalom és pH függését vitatják, mely eredményeket a kitűzött cél eléréséhez pontosítani szükséges.

A fentiekben taglalt elmélet és kísérleti eredmények alapján jelen kutatásomat az iszapos-agyagos talajközegen megkötődött BTEX típusú és nehézfém szennyezők esetében a deszorpció fokozására végzem. Azt gondolom, hogy a deszorpció fokozásához szükséges feltételeket meg kell határozni, melyek ismeretében lehet az optimális kármentesítési módszert a bemutatott szennyezőkre vonatkozóan definiálni. Megemlítendő, hogy a kutatásom során a deszorpció fokozását kizárólag környezetbarát anyagok felhasználásával fogom végezni. Az előzménykutatás alapján úgy gondolom, hogy egyes módszerek együttes, illetve módosított alkalmazásával, továbbá egyéb eljárások és anyagcsoportok kollektív felhasználásával lehet meggyorsítani a deszorpciót a kis átteresztőképességű talajokban. A kutatás következő szakaszaiban a vizsgált talajmintákon az adszorpciós kapacitás mértékét fogom meghatározni talajminőségként, majd a deszorpciós tesztek következnek. A deszorpciós kísérletek során több adalékanyagot (szerves-szervetlen) fogok alkalmazni, melyek kedvezően módosíthatják a közegbéli tulajdonságokat, így a szennyezőanyag oldatba jutását. Elsőkörben oxidálószeres adagolását, közegsavanyítást (enyhe és mérsékelt) és a közeg hőmérsékletemelését (kezdetben +5°C és +50°C közötti intervallumban) tervezem. A talajközeg elsavanyítását és hőmérsékletemelését kizárólag olyan mértékben fogom alkalmazni, mely nem eredményez jelentősebb környezetrombolást, így a kutatás végeztével in-situ módon is alkalmazható eredmény lenne az ipar számára. A kutatás második felében elektrokinetikus kezelést és gáz/levegő-fluidum besajtolást is fogok alkalmazni, melyekhez szükséges mintatartó edényzet kidolgozása folyamatban van. Továbbá mikro-robbantási kísérlettel próbálom

elérni, hogy a vizsgált közeg pórustérfogata növekedjen, ezzel még inkább elősegítve az eredményes kezelést.

Irodalom

- [1] Filep, Gy., Kovács, B., Lakatos, J., Madarász, T., Szabó, I. (2002). *Szennyezett területek kármentesítése*. Miskolci Egyetem.
- [2] Akpoveta, O. V., Osakwe, S. A. (2014). Determination of heavy metal contents in refined petroleum products. *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, 7(6), Ver. I. 01–02. e-ISSN: 2278-5736. <https://doi.org/10.9790/5736-07610102>
- [3] Kaplan, I. R., Galperin, Y., Lu, S. T., and Lee, R. U. (2007). Forensic environmental geochemistry: differentiation of fuel types, their sources and release times. *Org. Geochem.*, 17, 289–317. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)87941-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)87941-7)
- [4] Potter, T. L., and Simmons, K. E. (1998). *Total petroleum hydrocarbon working group series*. Composition of Petroleum Mixtures; Association for Environmental Health and Sciences. Volume 2. Amherst, MA.
- [5] Kovács, B., Szanyi, J. (2004). *Hidrodinamikai és transzportmodellezés I*. Miskolci Egyetem, Első kiadás.
- [6] Ertli, T. (2005). *Gyomirtószeres szorpciójának tanulmányozása különböző talaj-oldat rendszerekben*. Doktori (PhD) értekezés.
- [7] Königné, P. A. (2014). *Nehézfém adszorpció jellemzése különböző bioszorbenseken*. Doktori (PhD) értekezés.
- [8] Rétháti, G. (2018). *Tápelemek és toxikus elemek kationjainak megkötődése talajon*. Doktori (PhD) értekezés.
- [9] Tóth, J. (2009). *Szénhidrogén-szennyeződések modellkísérleti eredményeinek geokémiai és környezetföldtani szempontú értékelése*. Doktori (PhD) értekezés.
- [10] Lars, A. (2003). *Cation exchange and adsorption on clays and clay minerals*. Dissertation.
- [11] Gruiz, K. (2009). *A természetes szennyezőanyag-csökkenési folyamatok felhasználására és intenzifikálására alkalmas technológiák áttekintése, Talajremediáció*.
- [12] Velde, B. (1992). *Introduction to clay minerals*. Chemistry, Origins, Uses and Environmental Significance. Springer Dordrecht. ISBN 978-0-412-37030-4. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2368-6>
- [13] Droge, S. T. J., Goss, K.-U. (2013). Sorption of organic cations to phyllosilicate clay minerals: CEC-normalization, salt dependency, and the role of electrostatic and hydrophobic effects. *Environ. Sci. Technol.*, 47(24), 14224–14232. <https://doi.org/10.1021/es403187w>
- [14] Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D. (1960). Studies in adsorption - part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, 0. <https://doi.org/10.1039/jr9600003973>
- [15] Alloway, B. J. (2013). *Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. Springer Dordrecht. ISBN 978-94-007-4469-1. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7>
- [16] Kabata-Pendias, A. (1995). Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils. In Förstner, U., Salomons, W., Mader, P. (Eds.) *Heavy Metals* (pp. 3–18). Environmental Science. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79316-5_1

- [17] Lengyel, Zs. (2020). *Klór-acetanilid típusú herbicidek adszorpciójának vizsgálata talajokon és talajalkotókon*. Doktori (PhD) értekezés.
- [18] Csillag, J., Lukács, A., Bujtás, K., Pártay, G. (2001). A Cd-, Cr-, Ni-, Pb- és Zn-koncentráció változása a talajoldatban szennyezés és savterhelés hatására, laboratóriumi kísérletben. *Agrokémia és Talajtan*, 50(3–4), 297–314. www.real.mtak.hu/98706/
- [19] Sun, J., Lin, G., Henghua, Z., Tang, X., Zhang, L. (2020). Study on adsorption-desorption of benzene in soil. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 546, 042041. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/546/4/042041>
- [20] Shi, B., Nguелеu, S. K., Rezanezhad, F., Slowinski, S., Pronk, G. J., Smeaton, C. M., Stevenson, K., Al-Raoush, R. I., Van Cappellen, P. (2020). Sorption and desorption of the model aromatic hydrocarbons naphthalene and benzene: Effects of temperature and soil composition. *Front. Environ. Chem.*, 1, 581103. <https://doi.org/10.3389/fenvc.2020.581103>
- [21] Zhi, K. K., Wang, L. L., Zhang, Y. G. (2018). Influence of size and shape of silica supports on the sol-gel surface molecularly imprinted polymers for selective adsorption of gossypol. *Materials*, 11, 1–16. <https://doi.org/10.3390/ma11050777>
- [22] Rogers, R. D., McFarlane, J. C., Cross, A. J. (1980). Adsorption and desorption of benzene in two soils and montmorillonite clay. *Environ. Sci. Technol.*, 14(4), 457–460. <https://doi.org/10.1021/es60164a005>
- [23] Zytner, R. G. (1993). Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes to various media. *Journal of Hazardous Materials*, 38(1), 113–126. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)00027-1](https://doi.org/10.1016/0304-3894(94)00027-1)
- [24] Roy, W. R., Griffin, R. A. (1985). Mobility of organic solvents in water saturated soil materials. *Environ. Geol. Water Sci.*, 7, 241–247. <https://doi.org/10.1007/BF02509925>
- [25] Hansch, C., Quinlan, J. E., and Lawrence, G. L. (1968). The linear free-energy relationship between partition coefficients and aqueous solubility of organic liquids. *J. Organic Chem.*, 33(1), 347–350. <https://doi.org/10.1021/jo01265a071>
- [26] Nathwani, J. S., and Phillips, C. R. (1977). Adsorption-desorption of selected hydrocarbons in crude oil on soils. *Chemosphere*, 6(4), 157–162. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(77\)90128-X](https://doi.org/10.1016/0045-6535(77)90128-X)
- [27] Zhang, X. (2015). Effect of different particle sizes of red soil on BTEX sorption and desorption. *Engineering Applied Mechanics and Materials*
- [28] Peng, L., Liu, P., Feng, X., Wang, Z., Cheng, T., Liang, Y., Lin, Z., Shi, Z. (2017). Kinetics of heavy metal adsorption and desorption in soil: Developing a unified model based on chemical speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 224. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.014>
- [29] Th. Abdel-M., Mohamed, R. S. A., El-Sayed, E., Shoukry M. A. and Moustafa, G. S. (2012). Effect of soil texture on remediation of hydrocarbons-contaminated soil at El-Minia District, Upper Egypt. *International Scholarly Research Notices*, 2012, 406598. <https://doi.org/10.5402/2012/406598>
- [30] Okx, J. P. and Stein, A. (2000). An expert support model for in situ soil remediation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 118(3–4), 357–375. <https://doi.org/10.1023/A:1005116025073>
- [31] Boelsma, F., Marnette, E. C. L., Pijls, C. G. J. M., van Ree, C. C. D. F., and Vreeken, K. (1999). *In situ air sparging*. A Technical Guide, Geodelft Environmental, Delft, The Netherlands.

- [32] Kastanek, F., Topka, P., Soukup, K., Maletérova, Y., Demnerova, K., Kastanek, P., Solcova, O. (2015). Remediation of contaminated soils by thermal desorption; effect of benzoyl peroxide addition. *Journal of Cleaner Production*, 125, 309–313. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.134>
- [33] Falciglia, P. P., Giustra, M. G., Vagliasindi, F. G. A. (2010). Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 392–400. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.046>
- [34] Xingian, L. (2012). Thermodesorption of BTEX-contaminated soil using heat conduction. Shanghai Academy of Environmental Sciences
- [35] Croat, S. J., DeSutter, T. M., Casey, F. X. M., O'Brien, P. L. (2020). Phosphorus sorption and desorption in soils treated by thermal desorption. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231, 216. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04579-x>
- [36] Kim, S. S., Kim, J. H., Han, S. J. (2005). Application of the electrokinetic-Fenton process for the remediation of kaolinite contaminated with phenanthrene. *Journal of Hazardous Materials*, 118(1–3), 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.10.005>
- [37] Tóth, M. (2018). *A rudabányai bányaterület nehézfém-mobilizációs viszonyainak és környezeti hatásának vizsgálata*. Doktori (PhD) értekezés.
- [38] Thibaud, C. (1993). *Investigation of adsorption characteristics compounds on dry and humid soil*. Chemical Engineering Department, Texas A&M University College Station, TX 77843-3122
- [39] Zhi, K. K., Wang, L. L., Zhang, Y. G. (2018). Influence of size and shape of silica supports on the sol-gel surface molecularly imprinted polymers for selective adsorption of gossypol. *Materials*, 11, 1–16. <https://doi.org/10.3390/ma11050777>
- [40] Mahdi, O. K., Shahad, A. (2019). Remediation of clay soil contaminated with lead nitrate using washing-enhanced electrokinetic technique. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 9(1), 63–73. <https://doi.org/https://doi.org/10.5599/jese.571>