

# Ipari cellulóz vinil-acetáttal történő ojtásának kinetikai vizsgálatai

Borbélyné Székely Éva\*

## Bevezetés

A cellulózrost kémiai módosítása ojtásos kopolimerizációval azért nagy jelentőségű, mivel ennek a természetes makromolekulás anyagnak viszonylag kismennyiségű monomer ráajtásával számos új, előnyös tulajdonságot kölcsönözhetünk. Az ojtásos kopolimerizáció lehetővé teszi olyan ipari cellulózrostok előállítását, melyeket sikeresen lehet alkalmazni különleges, jelzett papírok gyártására, valamint szintetikus papírok kötőrostjaiként való felhasználásra.

A szintetikus és műszálakból készült szövedékek ill. papírok felhasználási területe igen széles, kezdve a geotextiliáktól a különleges mázolt nyomópapírokon át az eldobható papírpelenkáig. Az anyag eközben számos igénybevételnek van kitéve, mint például a mechanikai és kémiai hatások, fény vagy mikroorganizmusok okozta károsodások. Az adott hatásoknak ellenálló anyagok előállításához gondosan kell kiválasztani a rostanyagot és a gyártástechnológiát.

A nedves – másnéven hidrodinamikus – szövedékgyártás technológiája nagymértékben hasonlít a papírgyártás alapvető technológiájához, ezért ez az eljárás terjedt el a papírszerű és a nagyobb termelékenységet igénylő textilszerű szövedékek előállítására. A szintetikus és műszálaknak a cellulózrosttól eltérő tulajdonságai következtében a szokásos pépelőkészítő és papírgyártó gépi rendszerek csak bizonyos változtatásokkal alkalmasak szövedékgyártásra.

A nedves és száraz eljárással készült szövedékek fizikai tulajdonságai alig különböznek egymástól, de csak a nedves módszernél alkalmazhatók cellulózrostok, melyek rosthosszúsága az összes számbavehető szálal anyag közül a legkisebb.

A szintetikus papírnak megfelelő vágott szálak kiválasztásakor figyelembe kell venni a

szálak átmérőjével arányos szálfínomságot és a szálak hosszúságát. A szál „karcsúságára” jellemző látszólagos arány (hosszúság / átmérő) ideális esetben 500/1. Ennél nagyobb arány esetén a szál nehezen diszpergálható és a belőle készült papír kisebb szilárdságú. Ha a szintetikus papírt alkotó szálal anyagok között nem alakul ki megfelelő kötés, akkor termoplasztikus porok, szálak vagy kötőanyag diszperziók adagolása szükséges [1].

**A szál formájú kötőanyagok (másnéven fibridek)** jól keverednek az egyéb rostokkal, mivel összetételükben, így tulajdonságaikban is hasonlóak azokhoz, amelyek összekötésére használják őket. A kapcsolat kialakításának alapja az, hogy hő hatására a kötőrost szintetikus része megolvad, majd azt ezt követő megdermedés során a rostok között kapcsolat alakul ki. A megszilárdulás az alkalmazott hőmérséklettel és nyomással szabályozható. Míg a vizes diszperzióban alkalmazott kötőanyag a késztermék tömegének 2-20%-a lehet, addig a kötőrost mennyisége elérheti a 40-50 %-ot is.

A fibrideket általában az alapszállal vegyileg rokon polimerekből készítik, így kötőrostként alkalmazható a hőre lágyuló tulajdonságú vinil-acetáttal ojtott cellulóz is.

## A cellulóz ojtott kopolimerjeinek előállításának gyökös polimerizációval

A cellulóz kémiai módosítására ajánlott módszerek közül a gyökös polimerizáció bizonyult megfelelőbbnek. Az ojtott cellulóz kopolimerek előállításáról gyökös polimerizációval viszonylag sok közlemény jelent meg ill. jelenik meg napjainkban is a szakirodalomban. A gyökös polimerizáció megindításának előfeltétele a kellő számú és aktivitású gyök előállítása a cellulóz makromolekulában.

\* Budapesti Műszaki Főiskola

### A gyökképzés a cellulóz molekulában a következő alapvető módszerekkel történhet:

- láncátadással a cellulóz a makromolekulára,
- a cellulóz makromolekula kis-, vagy nagyenergiájú részecskékkel történő besugárzásával,
- bomlékony gyökképző csoportok előzetes bevitelével a cellulóz makromolekulába,
- gyökképző anyagok, redox iniciátor-rendszerek segítségével,
- olyan redox-rendszerek alkalmazásával, melyekben a cellulóz molekula játssza a redukáló komponens szerepét.

Az ojtott cellulóz kopolimerek előállításának az a módja, melyben a folyamat iniciálására olyan redox rendszereket alkalmaznak, ahol a cellulóz tölti be a redukáló komponens szerepét, egyike a gyakorlatban legjobban bevált módszereknek.

A módszert *Mino* és *Kaizerman* [2] alkalmazta először, akik a cellulóz OH-csoportjainak oxidálására  $Ce^{4+}$  sót használtak. Megállapították, hogy a cellulóz  $Ce^{4+}$  sóval történő oxidálásakor makrógyökök keletkezése a C2 és C3 szénatomok közötti kötés felszakadásával és a hidroxil csoportok oxidációjával következik be. A reakció mechanizmusát kísérletileg *Livsic* és *Rogovin* [3] is igazolták.

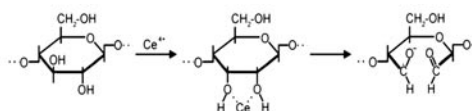
Összességében a szakirodalomban megjelent közleményekből [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9] az a következtetés vonható le, hogy a *Mino* és *Kaizerman* által felírt reakció a legvalószínűbb, amit a különböző cellulózzsármazékokkal végzett ojtathatósági kísérletek is bizonyítanak. Például, ha olyan, részlegesen metilezett cellulózt kezelnek  $Ce^{4+}$  sóval, amelyben nincs szabad hidroxil csoport, az ojtásos kopolimerizáció nem indul be. Ugyanilyen körülmények között a nem metilezett cellulózra 30-50% polimer ojtható.

A cériumsók vinil monomereknél bizonyos esetekben redukáló komponens nélkül is képesek polimerizációt indítani. Azonban ez a homopolimerizáció jelentős indukciós periódus után kezdődik. Az indukciós periódus a kísérletek szerint argongáz atmoszférában 20-30 perc, levegő jelenlétében 110-180 perc [3].

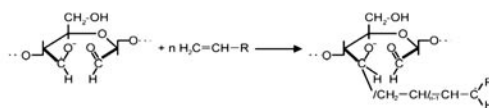
A cellulóz oxidálása – tehát a cellulóz makrógyök képződése – és az ojtási reakció kémiailag tiszta cellulóz esetén indukciós periódus nélkül megy végbe. Ezért, amennyiben az ojtott kopolimer előállításának időtartama nem haladja meg a homopolimerizációs reakció indukciós periódusának idejét, a közlemények szerint csak minimális mennyiségű homopolimer keletkezik. A rendszer  $Ce^{4+}$ -ion koncentrációjának növelésével a keletkező kopolimer polimerágának relatív molekulatömege csökken, ami a lánczáródási reakció sebességének növekedésével magyarázható. Ennek megfelelően a  $Ce^{4+}$ -ion koncentráció változtatásával azonos hozam mellett, befolyásolni lehet a ráojtott polimerágak számát és relatív molekulatömeget. Az ojtásos kopolimerizáció sebessége nagymértékben függ a cériumsó anionjának jellegétől. Azonos körülmények között cérium(IV)-ammónium-nitráttal kétszer-háromszor nagyobb sebességgel megy végbe az ojtási reakció, mint cérium(IV)-ammónium-szulfáttal [5].

Az ojtási reakció sebességét csökkenti a levegő jelenléte, de a legtöbb esetben levegőn is kielégítő eredménnyel lefolytatható a reakció. *Cremonesi* [10] az ojtásos kopolimerizáció mechanizmusát  $Ce^{4+}$  só jelenlétében a következőképpen adja meg:

#### Iniciálás:



#### Láncnövekedés:



## 2. Az ojtásos kopolimerizáció megfelelő paramétereinek kiválasztása

Vinil-acetáttal történő ojtással termoplasztikus felületi réteggel rendelkező ojtott cellulóz kopolimerok állíthatók elő. A cellulóz-poli(vinil-acetát) kopolimer rostok felülete a 433-453K

hőmérséklet intervallumban megolvad, így fűtött kalanderen történő termosokk kezelés hatására alkalmas különböző szintetikus és mesterséges szálak, valamint cellulózrost rögzítésére.

Kísérleti munkám első részében az ojtásos kopolimerizáció paramétereinek vizsgálatával foglalkoztam. Az irodalomban már tanulmányozott iniciálási módszerrel, Ce(IV)ammónium-szulfát segítségével vinil-acetátot ojtottam fehérített cellulózra és vizsgáltam az ojtási reakció hozamának függését a hőmérséklettől, a monomerkoncentrációtól, az iniciátorkoncentrációtól és az alkalmazott fürdőaránytól.

Eredményeim alapján az ipari cellulózok vinil-acetáttal történő ojtásának **a gyakorlati megvalósításra legalkalmasabb reakcióköörülményei a következők** [11]:

- hőmérséklet: 323 K
- reakcióidő: 40 perc
- iniciátorkoncentráció:  $2 \cdot 10^{-3}$  mól/cm<sup>3</sup>
- monomerkoncentráció: 1 mól/dm<sup>3</sup>
- fürdőarány: 100 cm<sup>3</sup>/g cellulóz

#### **Az ojtási reakció függése az ipari cellulóz összetételétől és tulajdonságaitól**

Munkám következő részében az ojtási reakciónak a felhasznált ipari cellulóz összetételétől és tulajdonságaitól való függését tanulmányoztam. Eredményeim szerint 12% lignint tartalmazó ipari cellulóz ojtási reakciójának indukciós periódusa 70-80 perc között van. Csökkentve a cellulóz **lignintartalmát**, rohamosan nő az ojtási reakció hozama.

A papíriparban használt cellulózrostok szénhidrát tartalmának a tiszta alfacellulóz mellett található **hemicellulóz** része is befolyásolja az ojtathatóságot. Különböző hemicellulóz tartalmú rostok ojtásának hozamát összehasonlítva azt tapasztaltam, hogy a hemicellulóz növekvő mennyisége hozamnövelő hatású, ami nagyobb reakciókészségével, illetve jobb hozzáférhetőségével magyarázható.

A cellulóz őrlésfoka is hatással van az ojtási reakció hozamára, hiszen az őrlésfok szoros kapcsolatban van a rostok fajlagos felületével [12]. Papírgyártás során a cellulózrostok külső

fajlagos felülete dominál, mivel a kémiai kötésekét létesítő csoportok a felületen vannak. Az ojtásos kopolimerizációs reakció hozama a 4,41 m<sup>2</sup>/g fajlagos felületű ipari cellulóz ojtása esetén volt a legnagyobb, mely fajlagos felületet 35 perces őrléssel értük el. A őrlési idő további növelése már hozamcsökkenést eredményez.

#### **Az ojtásos kopolimerizáció sebességének és aktiválási energiájának vizsgálata**

Az ojtási reakció kinetikájának tanulmányozásához a korábbi kísérletek alapján legmegfelelőbbnek talált paraméterek alkalmazásával a 293-323 K hőmérséklettartományban végeztem cellulóz ojtást 5, 10, 20, 30, 40 és 60 percig. A cellulózminták ojtását 293, 303, 313 és 323K hőmérsékleten valósítottam meg.

Az adatokból az egyes hőmérséklettartományokban átlagos aktiválási energiaértékeket számoltam a közelítő számításokra alkalmas Arrhenius-egyenlet segítségével:

$$E = 2,3 \cdot R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1} \quad (\text{KJ/mol}) \quad (1)$$

ahol:

$T_1$  = az alacsonyabb hőmérséklet (K)

$T_2$  = a magasabb hőmérséklet (K)

$k_1$  = a reakciósebességi állandó az alacsonyabb hőmérsékleten (mol/dm<sup>3</sup>×min)

$k_2$  = a reakciósebességi állandó a magasabb hőmérsékleten (mol/dm<sup>3</sup>×min)

R = az egyetemes gázállandó (J/mol×K)

A reakciósebességi állandókat az egyes reakcióidő tartamokra a következő összefüggés alapján számoltam:

$$k_\tau = \frac{c_0 - c_\tau}{\tau \cdot c_0 \cdot c_\tau} \quad (2)$$

ahol:

$\tau$  = a reakcióidő (min)

$c_0$  = a kezdeti monomerkoncentráció (mol/dm<sup>3</sup>)

$c_\tau$  = a  $t$  idő eltelte után mért monomerkoncentráció

Reakcióidő(min)/ Hőmérséklet (K)	293	303	313	323
5	1,98 %	4,3 %	6,5 %	7,6 %
10	4,5 %	9,2 %	16,4 %	21,2 %
20	9,3 %	19,5 %	36,9 %	52,3 %
30	22,6 %	55,9 %	108,9 %	166,3 %
40	36,2 %	98,0 %	181,7 %	274,5 %
60	61,9 %	161,4 %	253,1 %	366,0 %

1. táblázat Az ojtási reakció hozamának változása a hőmérséklet és a reakcióidő függvényében

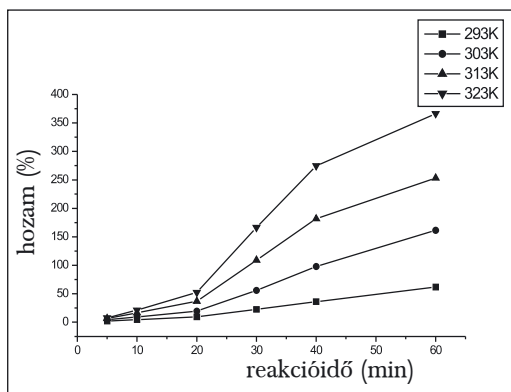
Reakcióidő (min)	T = 293-303 K (kJ/mól)	T = 303-313 K (kJ/mól)	T = 313-323 K (kJ/mól)
5	E5 = 57,2863	E5 = 26,5167	E5 = 21,1128
10	E10 = 55,2730	E10 = 24,4425	E10 = 23,0555
20	E20 = 58,9075	E20 = 47,7685	E20 = 26,0562
30	E30 = 63,4572	E30 = 57,9796	E30 = 41,8575
40	E40 = 78,7772	E40 = 58,2355	E40 = 41,8463
60	E60 = 79,1305	E60 = 58,9343	E60 = 46,4898

2. táblázat Az ojtási reakció átlagos aktiválási energiaértékei

Az eredményeket az **1. táblázatban** foglaltam össze és az **1. ábrán** ábrázoltam.

Az Arrhenius-egyenlet (1) segítségével az egyes hőmérséklettartományokra számított átlagos aktiválási energia értékek a **2. táblázatban** találhatóak.

A kapott eredmények szerint a várakozásnak megfelelően, növekvő hőmérséklettel csökken a reakció átlagos aktiválási energiája. A reakció indukciós periódusa az **1. ábra** segítségével, grafikusán meghatározva 12-18 perc között van, vagyis az adott hőmérséklettartományban (293-323K) csak kismértékben függ a hőmérséklettől. Ez az érték beleillik az irodalomban található más anyagokra és iniciátor rendszerekre vonatkozó adatok sorába. Az indukciós periódust a cellulóz lignintartalma okozza, regenerált cellulózok hasonló vizsgálatánál ugyanis az ojtás indukciós periódus nélkül folyik.



1. ábra. Az ojtási reakció hozamának függése a reakcióidőtől

mányban (293-323K) csak kismértékben függ a hőmérséklettől. Ez az érték beleillik az irodalomban található más anyagokra és iniciátor rendszerekre vonatkozó adatok sorába. Az indukciós periódust a cellulóz lignintartalma okozza, regenerált cellulózok hasonló vizsgálatánál ugyanis az ojtás indukciós periódus nélkül folyik.

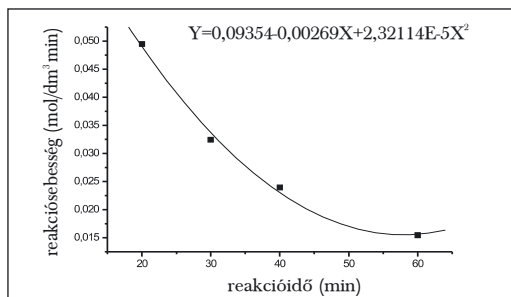
A paraméterek beállításához végzett kísérletek eredményeiből kiszámoltam a reakció bruttó sebességét az indukciós periódus eltelté után a 20-60 reakcióidő tartományban és a számított értékeket a **3. táblázatban** foglaltam össze, majd a **2-5. ábrákon** ábrázoltam.

Ábrázolva a rendszer pillanatnyi monomerkoncentrációjának reciprokát a reakcióidő függvényében, a **6-10. ábrákon** látható, hogy a mind a négy vizsgált hőmérsékleten lineáris a függvény, mely annak bizonyítéka, hogy a bruttó reakció másodrendű.

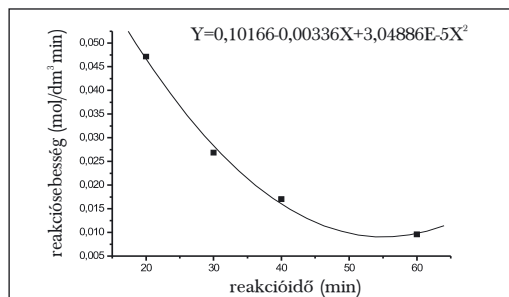
A folyamat kinetikájának vizsgálatát megnehezíti az a tény, hogy a reakció bonyolult heterogén rendszerben folyik, így a kémiai reakció kinetikáján kívül bizonyos makrokinetikai, a fázisok közötti anyagátadás sebességét érintő tényezők is hatással lehetnek a reakció sebességére.

Reakcióidő (min) / Hőmérséklet (K)	293	303	313	323
20	0,04946	0,04890	0,04769	0,04715
30	0,03246	0,03117	0,02911	0,02689
40	0,02395	0,02216	0,01972	0,01708
60	0,01547	0,01354	0,01267	0,00958

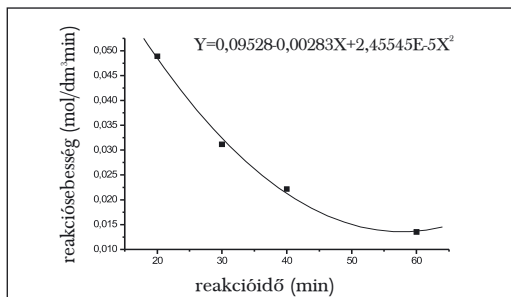
3. táblázat Az ojtási reakció sebességének változása a hőmérséklet és a reakcióidő függvényében



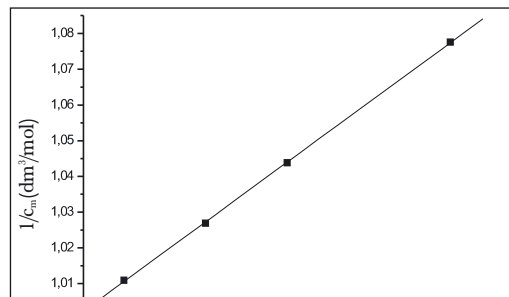
2. ábra. A reakciósebesség változása a reakcióidő függvényében 293 K hőmérsékleten



5. ábra. A reakciósebesség változása a reakcióidő függvényében 323 K hőmérsékleten

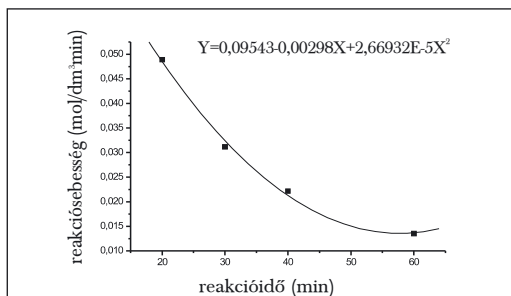


3. ábra. A reakciósebesség változása a reakcióidő függvényében 303 K hőmérsékleten



A kapott egyenes egyenlete:  
 $Y=0,97714 (\pm 5,40641 \times 10^{-4}) + 0,00167 (\pm 1,3412 \times 10^{-5}) X$   
 és korrelációs koefficiense:  
 $R=0,99994$

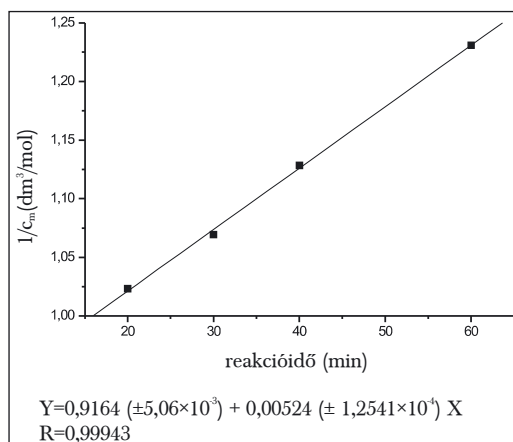
6. ábra. A monomerkoncentráció reciprokának függése a reakcióidőtől 293 K hőmérsékleten



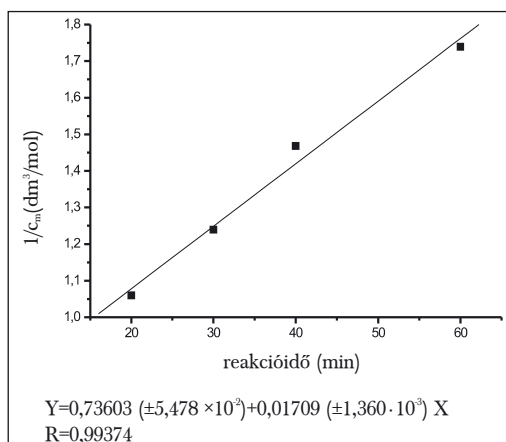
4. ábra. A reakciósebesség változása a reakcióidő függvényében 313 K hőmérsékleten

**A témához kapcsolódó szakirodalom:**

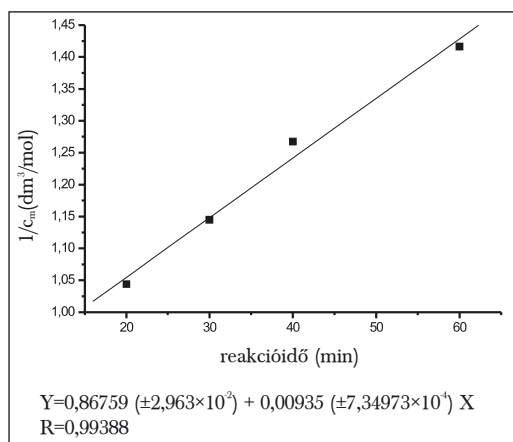
[1] Dietz, B.: Choosing the Proper Short Cut Fiber, TAPPI Paper Synthetic Conference, Cincinnati, USA, 1980, 376, p.103-107



7. ábra. A monomerkoncentráció reciprokának függése a reakcióidőtől 303 K hőmérsékleten



9. ábra. A monomerkoncentráció reciprokának függése a reakcióidőtől 323 K hőmérsékleten



8. ábra. A monomerkoncentráció reciprokának függése a reakcióidőtől 313 K hőmérsékleten

- [2] Mino, G. – Kaizerman, S.: A new method for the preparation of graft copolymers polymerization initiated by ceric ion redox system, J. Polymer Sci., 1958, 31, p.242-249  
 [3] Livsic, R.M., Rogovin, Z.A.: Szintez privitüh szopolimerov celljulozü i karbocepnüh polimerov sziszpolzovaniem pirofoszfata trehvalentnovo marganca, in: Himicseszkije Vlokná, 1963, 6, p.638-40  
 [4] Neimo, L. – Sihtola, H.: Graft copolymers of cellulose. Polymerization initiated by decomposition of cellulose peroxides, Paperi ja Puu, 1967, 49. p.509-520

- [5] Mansour, O. Y. – Schurz, J.: Some aspects of graft polymerization of vinyl monomers onto cellulose using tetravalent cerium I., Svenk Papperstidning 1973, 7, p.258-268  
 [6] Mansour, O. Y. – Schurz, J.: Some aspects of graft polymerization of vinyl monomers onto cellulose using tetravalent cerium II, Svenk Papperstidning 1973, 8, p.288-296  
 [7] Mansour, O. Y. – Schurz, J.: Some aspects of graft polymerization of vinyl monomers onto cellulose using tetravalent cerium III., Svenk Papperstidning 1973, 11, p.415-428  
 [8] Okiemen, F. E.: Studies in the graft copolymerization of methyl metacrylate on cellulosic materials, Eur. Polym. J, 1987, 23, p.319-322  
 [9] Okiemen, F. E. – Idehen, K. I.: Studies in the graft copolymerization of vinyl monomers on cellulosic materials, J. Appl. Polym. Sci., 1989, 37, p 1253-1258  
 [10] Cremonesi, P.: Graft polymerization of vinyl monomers onto cellulose using tetravalent cerium Cell. Chem. Techn. 1968, 2, p.459-472  
 [11] Erdélyi J. – Székely É.: Ipari cellulóz ojtás néhány mikro- és makrokinetikai tényezőjének vizsgálata, Papíripar, 1980. 4. p. 129-132  
 [12] Erdélyi, J.: A comparative study of grafting on sulphate pine and poplar wood pulps, Cell. Chem. Techn. 1977, 11., p.569-582

# Elfolyó vizek oldott KOI-értékének gyors meghatározása UV-spektroszkópiával\*

*Dr. Hernádi Sándor, Lele István; Papíripari Kutatóintézet Kft., Budapest*

## Bevezetés

A KOI-értékek meghatározására szolgáló módszerek időigényesek. A szabványban elfogadott kálium-bikromátos eljárás szerint, akár a hagyományos titrálásos módszert nézzük, akár a spektrofotometriás módszert vizsgáljuk, a szennyvízben lévő szerves anyagok elroncsolásához magas hőmérsékleten való legalább 2 órás feltárássra van szükség [1, 2]. Számos esetben igény van azonban arra, hogy az elfolyó szennyvíz oldott KOI-értékét a lehető legrövidebb idő alatt meg lehessen határozni, hogy a szennyvíz-tisztítási folyamatba, vagy egyes esetekben a papírgyártás technológiai folyamataiba minél gyorsabban be lehessen avatkozni.

Ebben az esetben a szennyvizek oldott szervesanyag-tartalmának meghatározása azok ultrabolya fényabszorpciója alapján sikeresen alkalmazhatónak látszik.

A mérési módszer azon alapszik, hogy a szerves molekulák a 254 nm hullámhosszú UV-fényt abszorbeálják. A Lambert – Beer törvény értelmében a fényt abszorbeáló molekulák koncentrációját az alábbiak szerint lehet meghatározni:

$$C = k \times \log \frac{I_{be}}{I_{ki}} \quad (1)$$

ahol

C – a mintában lévő szervesanyag koncentrációja

k – arányossági tényező

$I_{be}$  – a belépő fény intenzitása

$I_{ki}$  – a mintán áthaladó fény intenzitása

A  $\log I_{be}/I_{ki}$  értéket abszorbanciának szokás nevezni.

Az (1) képletből látható, hogy az abszorbancia a koncentrációval egyenesen arányos. Ismert koncentrációjú szervesanyag-tartalmú oldatok abszorpciójának mérésével kalibrációs görbe vehető fel, amelyik az ismeretlen minta abszorbanciájának mérése után a szervesanyag-koncentráció meghatározására használható. Általában a mintákban különböző szerves molekulák vannak, ezért a mért abszorpció tulajdonképpen az egyes molekulák abszorpcióinak átlaga. Ez azt jelenti, hogy a készüléket a KOI mérések előtt kalibrálni kell oly módon, hogy a ismert KOI-értékű minták abszorbanciáit megmérjük, és kalibrációs görbét veszünk fel.

Felszíni vizek vizsgálatát elvégezve, az UV-abszorpció és a KOI értéke között igen szoros korrelációt ( $r^2=0,98-0,99$ ) tapasztaltak [3 - 5].

Szennyvizek esetében a szennyvíz eredetétől, fajtájától függően előzetes kalibrációs görbe felvétele szükséges, melyek az UV-abszorpciót ábrázolják a kálium-bikromátos módszerrel meghatározott KOI-értékek függvényében. Ennek ismeretében határozható meg a KOI az UV-spektrofotométerrel mért abszorbancia adatok alapján.

Ismereteink szerint a papírgyári elfolyó vizek KOI-értékének meghatározására ezt a módszert előtünk még nem alkalmazták. Jelen tanulmányunkban a módszer alkalmazhatóságát vizsgáljuk csomagolópapírt és hullámalappapírt előállító papírgyár elfolyó vizének jellemzésére.

## Kísérleti rész

A kísérletek során három és fél hónapon keresztül (kb. 100 alkalommal) napi egyszeri mintavétel történt a mechanikai szennyvíztisztítóba menő, illetve az azt elhagyó vízből. Az adott gyár csak a vízben lévő lebegőanyagokat távolítja el szedimentáció alkalmazásával, amit különböző koagulátató szerekkel segít elő.

\* Az EPPIC (European Pulp and Paper Industry more Compleitive) bratislavai ülésén 2004. májusában elhangzott előadás

A mechanikai tisztítás hatékonyságát az **1. táblázatban** szereplő adatok mutatják, ezekből megállapítható, hogy a tisztítás hatásfoka a lebegőanyag tekintetében jobb mint 95%, az összes szerves- illetve szervesetlen anyag tekintetében csak 28% illetve 36%. A KOI eltávolítás hatékonysága szintén csak 36%.

Paraméterek	Kezelés	
	előtt	után
TDC, g/l	3,85	2,64
TSS, g/l	1,09	0,07
DCM, g/l	2,76	2,57
Hamutartalom, %	47,0	44,0
Szerves anyag, g/l	2,04	1,47
Szervesetlen anyag, g/l	1,81	1,16
KOI, mg/l	2250	1450

1. táblázat: Átlagosított szennyvíz minták paramétereinek kezelése előtt és után

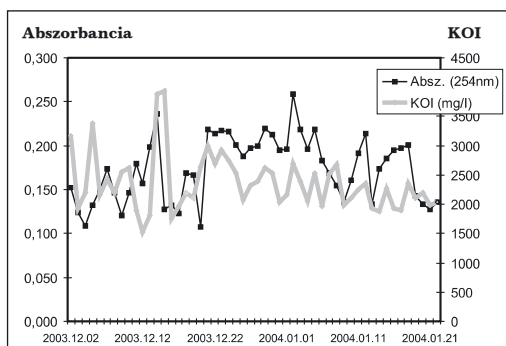
Feltételezhető, hogy a szervesanyagok oxigénfogyasztása nulla vagy minimális.

Látható, hogy a korábbi megállapításainkkal egyezően 1 g oldott szerves anyag megközelítőleg 1000 mg KOI-nak felel meg.

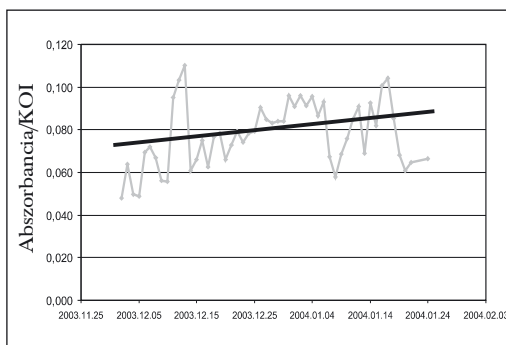
A spektrofotometriás méréseket „WPA uv/vis diode array” spektrofotométerrel végeztük 254 nm hullámhosszúságú ultraibolya fényt alkalmazva. Az abszorbancia értékek megfelelő tartományban tartása érdekében a szennyvíz mintákat tízszeres hígítás után mértük, majd az abszorbancia abszolút értékét abs/m értékre számításakor a kapott értéket a hígítással és a kuvetta hosszértékével korrigáltuk.

### Az elvégzett mérések értékelése

A szennyvíztisztító berendezésre menő tisztítatlan szennyvíz KOI és abszorbancia értékeit 51 napon keresztül vizsgáltuk; az **1. ábra** mutatja a KOI, illetve az abszorbancia napi ingadozásait. Látható, hogy a KOI-értékek, illetve az abszorbancia értékei jó közelítéssel követik egymást. Ha az abszorbancia értékét elosztjuk a KOI-értékkel, megkapjuk az egységnyi KOI-értékre eső abszorbanciát. Ezeket az adatokat a **2. ábra** mutatja be. Látható, hogy az adatok jelentős szórást mutatnak. Az 51 mérés átlagá-



1. ábra. Tisztítatlan szennyvizek UV abszorbanciája és KOI-értéke



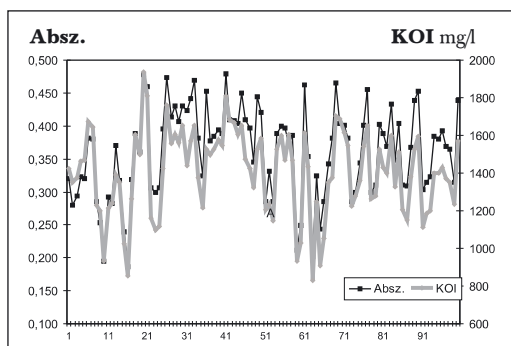
2. ábra: A tisztítatlan szennyvíz abszorbancia/KOI értéke az idő függvényében

ból számolt fajlagos abszorbancia érték 0,077, míg az adatok szórása  $\pm 0,013$ . Ez az érték 16,9%-os relatív szórásnak felel meg, ami a KOI pontos meghatározásához túl nagy érték.

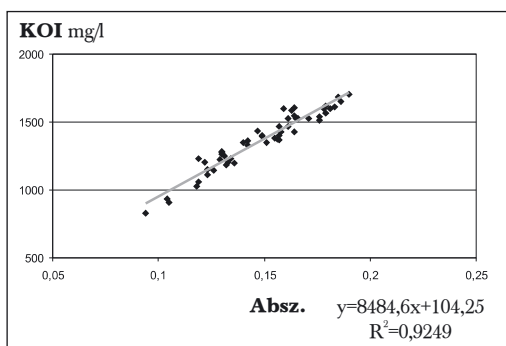
A kezeletlen szennyvíz esetében kapott nagy szórás arra vezethető vissza, hogy a nagy lebegőanyag-koncentráció miatt az UV fény szóródása egyrészt nehezen küszöbölhető ki, másrészt a lebegőanyag szerves, illetve szervesetlen alkotórészei esetéről esetre változhatnak, és az UV-abszorbáció nagysága is változhat a lebegőanyag összetételének függvényében.

A szennyvíztisztító berendezésen átment, tisztított szennyvíz KOI-értékét és UV abszorbanciáját mutatja a **3. ábra**. Látható, hogy a napi ingadozások a KOI illetve az UV abszorbáció tekintetében jól követik egymást. A **4. ábra** a KOI és az abszorbációs koefficiens közötti összefüggést mutatja 101 mintasokaság mérése alapján.

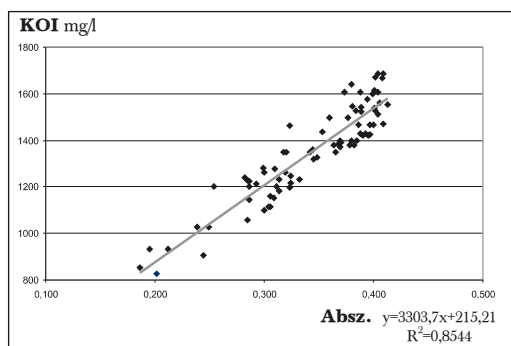




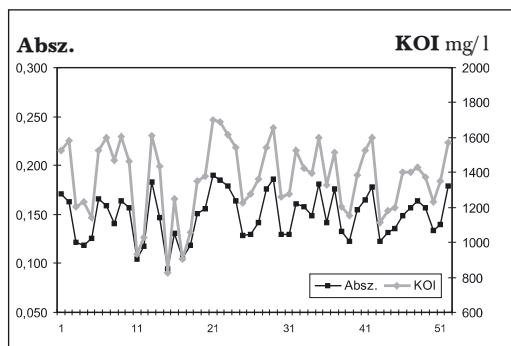
3. ábra. Tisztított szennyvíz UV abszorpciója 254 nm-en és KOI-értéke



6. ábra: Összefüggés a KOI és az UV abszorpció között a centrifugált vízminták esetében



4. ábra. Összefüggés a KOI és az UV abszorpció között



5. ábra. A tisztított szennyvíz UV abszorpciója és KOI-értéke centrifugálás után

A  $KOI=f(abs)$  függvény alapján számolt regressziós egyenes igen jó korrelációt mutat, a korrelációs együttható négyzete.  $r^2=0,8544$  ( $r=0,924$ ).

A még pontosabb összefüggések meghatározása érdekében a tisztított vízben vissza-

maradó kis mennyiségű lebegőanyag, illetve kolloidikusan oldott anyagok zavaró hatásának kiküszöbölésére a vízmintákat az abszorbancia mérése előtt 5 percig 3000g gyorsulással centrifugáltuk. A centrifugálást 51 vízminta esetében végeztük el. A centrifugált kezelt szennyvíz KOI- és UV abszorbancia értékeit az 5. ábra mutatja, míg a KOI és az abszorpciós koefficiens közötti összefüggést a 6. ábra szemlélteti. A 6. ábrán lévő regressziós egyenes egyenletét kiszámítva, és az abból meghatározott regressziós együttható igen jó korrelációt mutat,  $r^2 = 0,9249$  ( $r=0,9617$ ). Az adatokból számolt tapasztalati szórás, illetve korrelációs együttható 4,6%, amely pontosság a gyakorlat számára megfelelő érték. Ez a pontosság megfelel a kálium-bikromátos módszer szerinti mérés pontosságának.

### Következtetések

Az elvégzett vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a szennyvizek oldott anyagainak kémiai oxigénigényét (KOI) a hagyományos bikromátos oxidáció helyett a szennyvízminták ultraibolya-fény elnyelése alapján is meg lehet határozni. A meghatározást 254 nm hullámhosszú ultraibolya fény alkalmazásával lehet végezni.

A mérés pontosságának növelése érdekében a szennyvíz mintát a mérés előtt 5 percig 3000g gyorsulással célszerű centrifugálni. Ebben az esetben a KOI és az UV abszorpció közötti összefüggés korrelációs együtthatója –

51 mérést figyelembe véve –  $r=0,961$ , a mérés relatív hibája  $\pm 4,6\%$ . Mivel az UV abszorpciós módszer időigénye a minta előkészítését is figyelembe véve nem több 10 percnél, szemben a hagyományos módszer 2,5-3 órás időigényével, a rutin mérésekhez az UV abszorpció mérésén alapuló KOI mérés bevezetése javasolható.

### Felhasznált irodalom

1. Kémiai oxigénigény meghatározása kálium-bikromátos módszerrel; MERCK SQ 118, Fotométer küvetta teszt 14560

2. Dikromátos oxigénfogyasztás MSz 6060: 1991

3. American Public Health Association – „Standards methods for the determination of water and wastewater – UV Absorbing organic constituents, p5-60, 1995.

4. J.C. Rostang, C. Mouvet: Contribution of UV spectrometry and dissolved organic matter to the studies of the functioning of freshwater ecosystems. Science de l'Eau, 5 (1986) 9-28

5. V. Lemaugel: Utilisation de la spectrometrie U.V. dans l'analyse des eaux naturelles. Rapport DIREN-SEMA Basse Normandie, 1994.

## Rapid measurement of COD in waste water by means of UV spectroscopy

*Alex Hernádi, István Lele; Paper Research Institute Ltd., Budapest*

### Summary

The existing methods for determination of COD in waste waters are time consuming lasting as much as 2-3 hours. Sometimes one has to know prompt value of COD in order to take sufficient decision for improving the quality of waste water going into receiver.

In this case the measurement of UV absorption of waste water seems to be good tool to perform this task.

The measurement principle is based on the UV light absorption by organic molecules at 254 nm according to the Lambert – Beer law:

$$C = k \times \log I_{in}/I_{out}$$

were

C – concentration of the sample,

k – absorption coefficient,

$I_{in}$  – light intensity without sample

$I_{out}$  – light intensity with sample

Generally the sample is a mixture of many different molecules giving an average absorption coefficient. That means that instrument has

to be calibrated according to COD laboratory measurement.

The UV absorption can be considered as alternative method for COD determination.

In case of clear water correlation between UV absorbance at 254 nm and COD determined by bicromate method is very good ( $r^2=0,98-0,99$ ) but for application on waste water may need an experimentation to be validate its suitability.

According to our knowledge there is no data on utilisation of UV absorption technics for waste water measurement in paper industry. The aim of our task was to investigate possibility of UV absorption measurement for characterisation of waste water occurring in paper industry.

It was established that waste water of the papermill can be characterised by UV absorption in respect of COD. Between UV absorption and COD a good correlation was found ( $r^2=0,92$ ) if the water sample was centrifuged before the test. The duration of the measurement lasts no more than 10 minutes instead of 2,5-3 hours in case of measurement by bicromate methods.