A nagyenergiájú sugárzás gyakorlati (anyagtudományi) alkalmazásai

Takács Erzsébet
takacs.erzsebet@energia.mta.hu

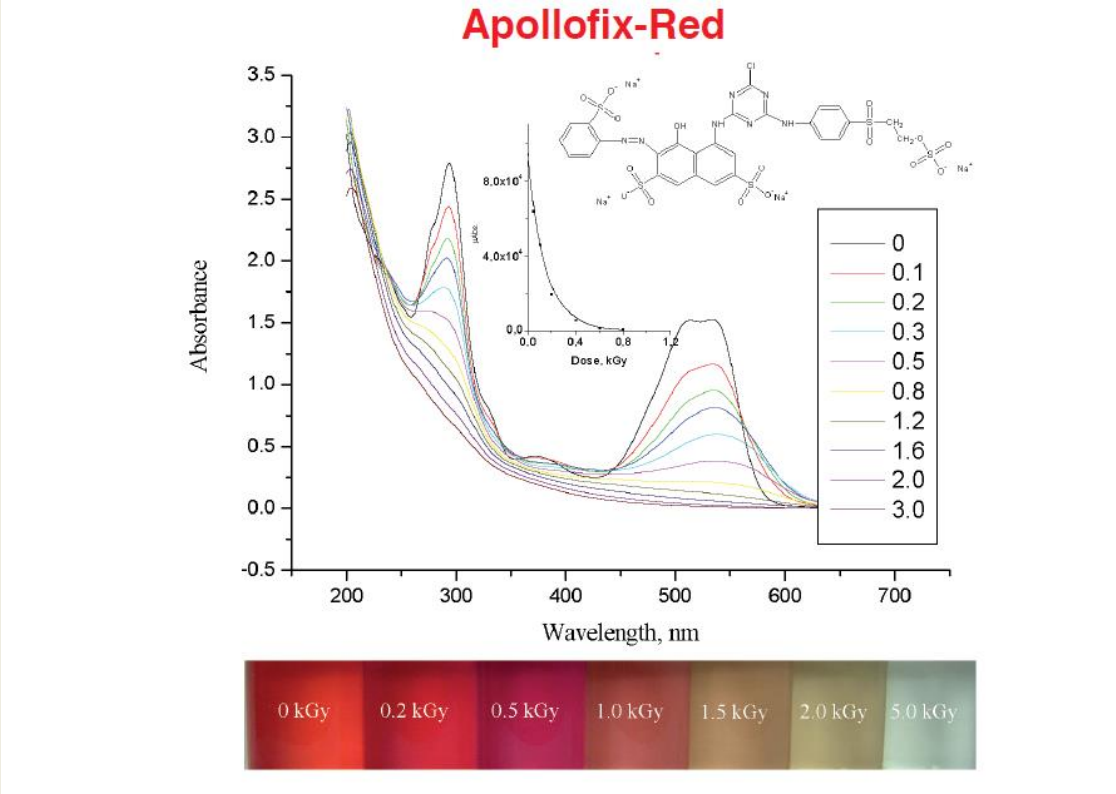
Tartalom

- Alapfogalmak
- A sugárkémiai kutatások, ipari alkalmazások fejlődése - történelem (nemzetközi és magyar)
- Sugárforrások
- Az ionizáló sugárzás alkalmazásai: félvezetők besugárzása, sterilezés, élelmiszer tartósítás
- Környezetvédelmi alkalmazások
- A polimerek sugárzásos módosítása: térhálósítás, felületkezelés, degradáció, hidrogélek

ALAPFOGALMAK

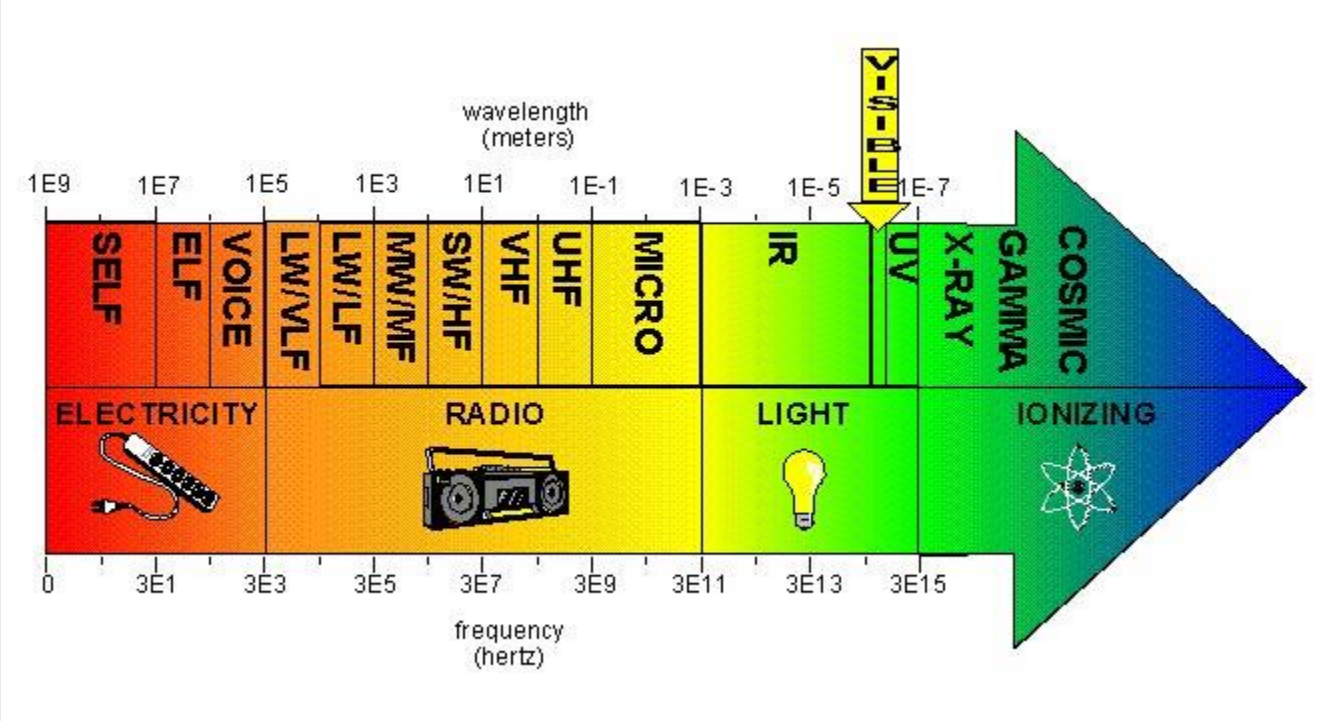
SUGÁRKÉMIA

A sugárkémia az ionizáló sugárzás hatására az anyagban előidézett kémiai változásokkal foglalkozik.



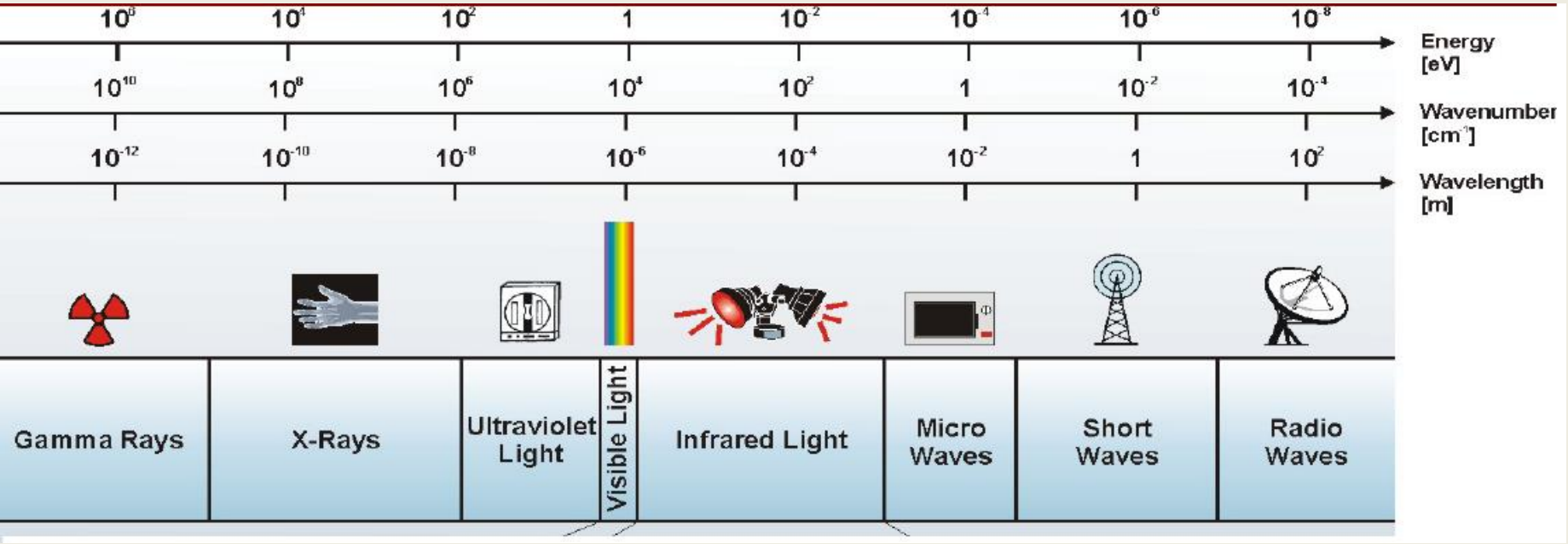
Mi az a sugárzás?

A sugárzás során az energiát vagy elektromágneses hullám, vagy részecskék szállítják. Az elektromágneses hullámnak változik az energiája és a hullámhossza.



Az elektromágneses spektrum

Ionizáló sugárzás Nem ionizáló sugárzás →



10^{6} Energy, eV 10^{-8}

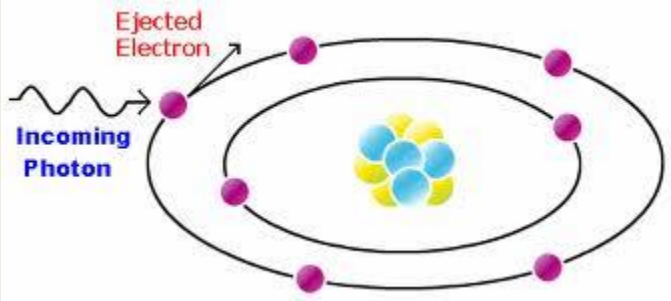
←

10^{-12} Wavelength, m 10^{2}

→

Ionizáló sugárzás

Az ionizáló sugárzás kifejezés alatt szélesebb értelemben olyan részecskéket, vagy fotonokat értünk, melyeknek elegendő az energiája, hogy a közeg molekuláit ionizálják: az energia 10 eV és több MeV között változik, az energia hordozó pedig lehet foton, vagy töltött részecske (elektron, pozitron, gyorsított nehézion, stb.). Az energia elnyelődés eredménye kémiai kötése felszakadása, átrendeződése.



Az ionizáció kémiai folyamatokat indíthat, ilyen folyamat eredménye a röntgen felvétel is.

Sugárkémiai egységek
G-érték (hozam)

A sugárzás kémiai hatását jellemezzük a G-értékkel, amely kifejezi, hogy adott mennyiségű elnyelt energia milyen kémiai hatást eredményez (molekulák átalakítása, vagy előállítása).

Sugárkémiai egységek
G-érték (hozam)

SI egysége mol J^{-1}

1990-ig a G-érték azt fejezte ki, hogy 100 eV elnyelt energia hány molekulát állít elő, bont el vagy alakít át.

1 μmol J^{-1} = 9.65 molekula $(100\ eV)^{-1}$

Átváltás: 1 $(100\ eV)^{-1} = 1.04 \times 10^{-7}$ mol J^{-1}.

Elnyelt dózis

Egysége a gray (**Gy),** ami 1 **joule per kilogram**. A különböző típusú ionizáló sugárzások nem egyforma hatással vannak a biológiai rendszerekre (élő szervezetre), ezért ugyanakkora elnyelt dózisnak nem mindig ugyanakkora biológiai hatása van.

$$1\ \mathrm{Gy} = 1\ \mathrm{J\ kg^{-1}} = 6.24\times10^{15}\ \mathrm{eV\ g^{-1}}$$

Elnyelt dózisteljesítmény

Időegység alatt egységnyi tömeg által elnyelt energia:

$$\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t}$$

Egysége Gy s^{-1}, Gy min^{-1}, Gy h^{-1}

Sugárkémiai kutatások, ipari alkalmazások - történelem

A polietilén térhálósítása

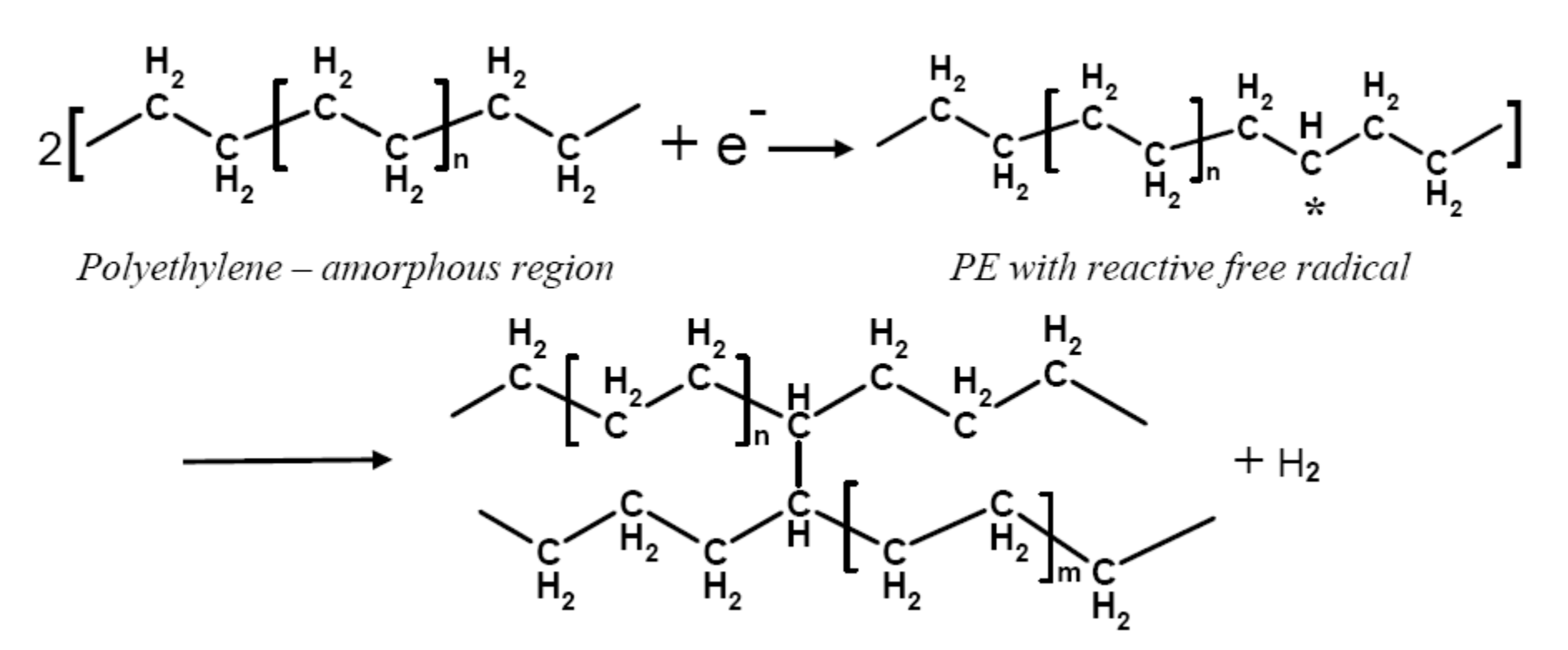
Charlesby1952: A polietilén, az oldószerek többségének ellenáll, azonban 120–150 ^{o}C-on megolvad. Ionizáló sugárzás hatására térhálósodik, ezáltal teljesen oldhatatlanná válik, minden oldószerben, hőállósága, alaktartása nagymértékben javul. Charlesby ismerte fel, hogy a parafinok (amik kis reaktivitású vegyületek) sugárzás hatására viszonylag könnyen térhálósíthatók.

Arthur Charlesby

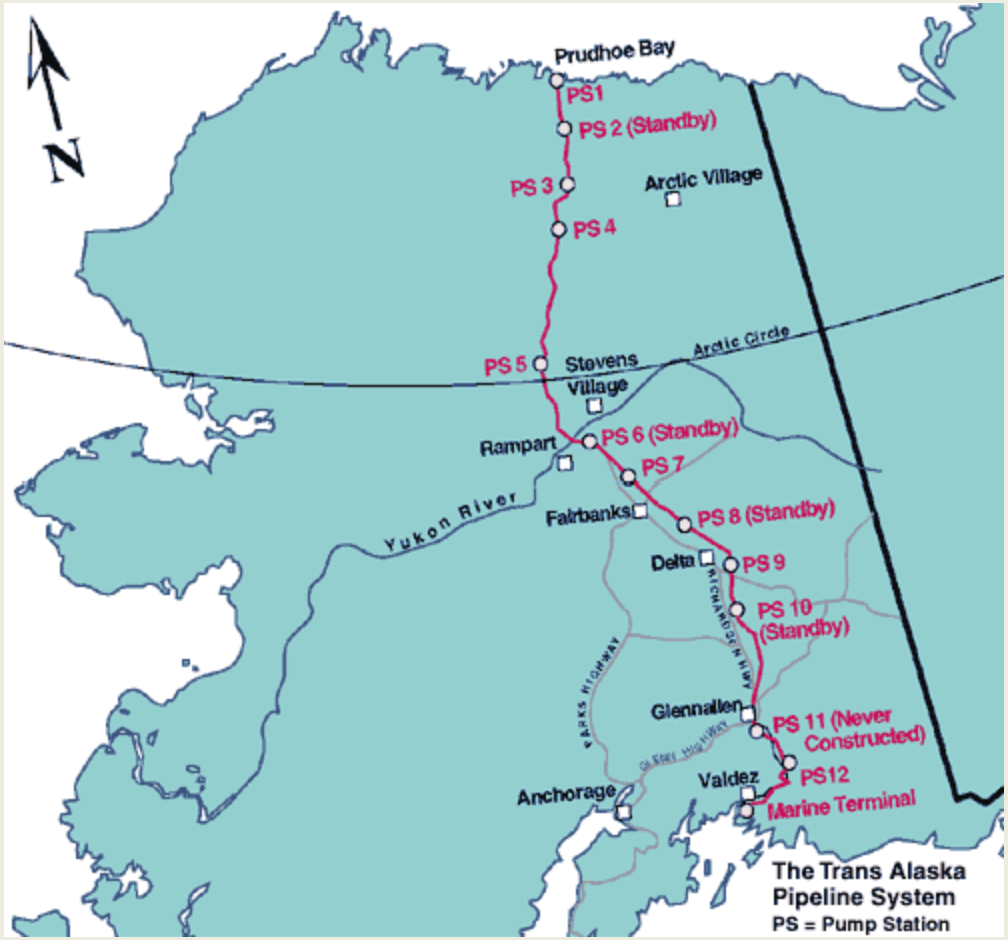
A polietilén térhálósítása

Charlesby1952: A polietilén, az oldószerek többségének ellenáll, azonban 120–150 ^{o}C-on megolvad. Ionizáló sugárzás hatására térhálósodik, ezáltal teljesen oldhatatlanná válik, minden oldószerben, hőállósága, alaktartása nagymértékben javul. Charlesby ismerte fel, hogy a parafinok (amik kis reaktivitású vegyületek) sugárzás hatására viszonylag könnyen térhálósíthatók.

1950-52: M. Dole és A. Charlesby figyelte meg, hogy a polietilén sugárzás hatására térhálósodik.



Raychem EB XL Heat-shrink Corrosion Protection Tape – 1975



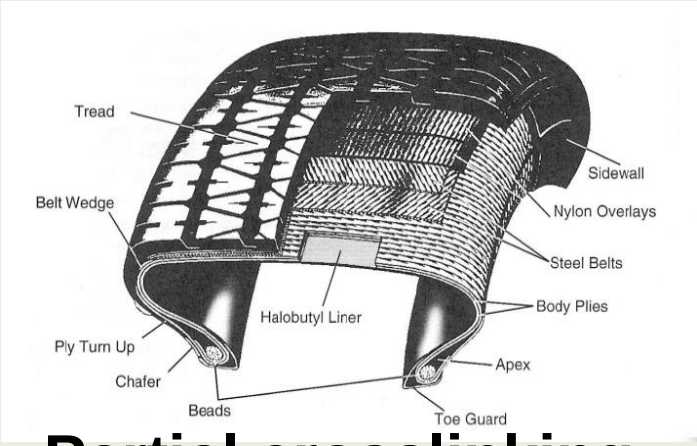
Alyeska pipeline: 605 km below grade; O.D. 1.22 m + Operating temperature: 60°C

Anthony J. Berejka
Ionicorp+
Alyeska EB Tape Project = $26,000,000 (1975-76)
As of 2010, 16 billion barrels crude transported through pipeline

Új alkalmazások a 1960-as és 70-es években

Heat shrinkable tubing

Flame resistant wire insulation



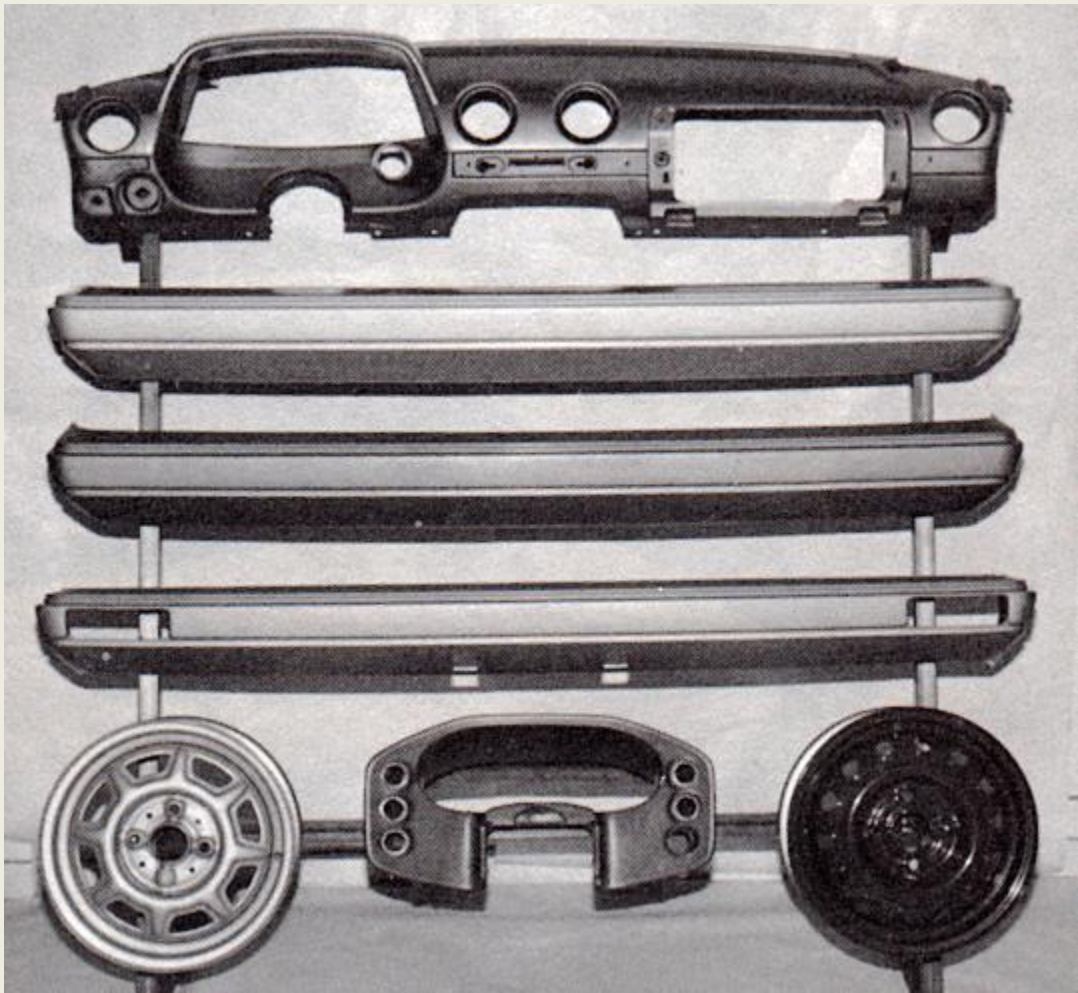
Partial crosslinking of tire components

Heat shrinkable food packaging

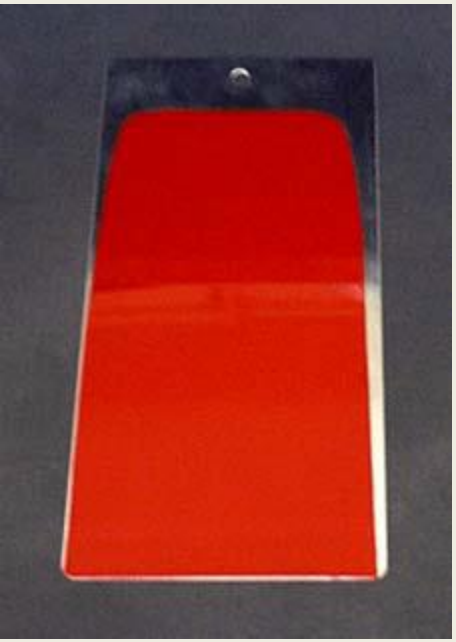
Medical device sterilization

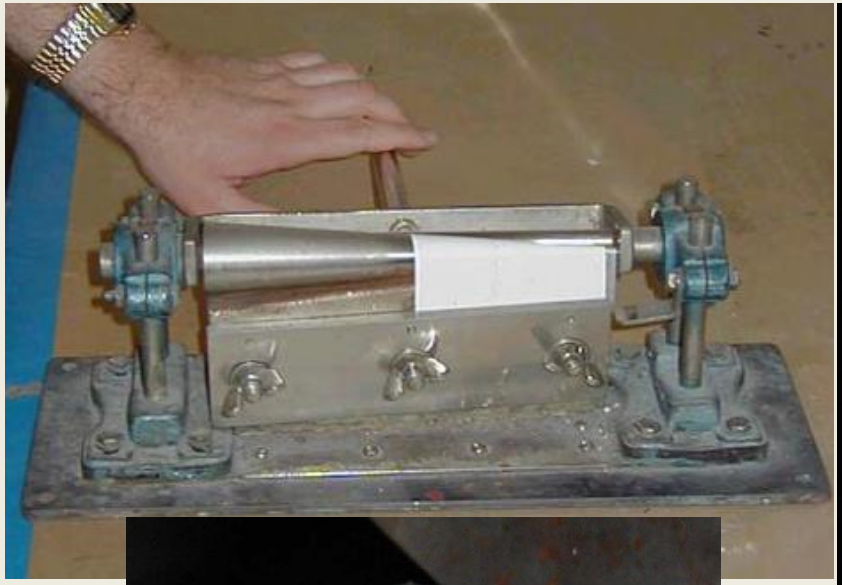
EB Cured Auto Coatings 1970's and 80's

Ford EB cured ~10,000,000 parts in 1971



EB Cured Metal Coatings





Multiple colors

Salt spray resistance

EB cured at 30 kGy

Sugárkémiai kutatások, ipari alkalmazások hazánkban – történelem...

- 1950-60-as évek a sugárkémiai kutatások kezdete Magyarországon

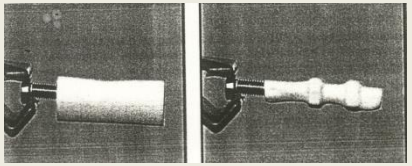
  Alapkutatás: KKKI, ELTE-TTK, BME VK Műanyag- és Gumiipari Tsz., MÜKI, KFKI, KÉKI

  Alkalmazott kutatás: MÜKI, KÉKI, Kertészeti Egyetem

Sugárkémiai kutatások, ipari alkalmazások hazánkban – történelem…

1970-es évek: ipari alkalmazások kezdete

A MÜKI szakemberek közreműködésével a VSZM-ben megindult az a műanyag-feldolgozó gépsor, melynek egyik eleme egy nagyfeszültségű elektrongyorsító (EB)



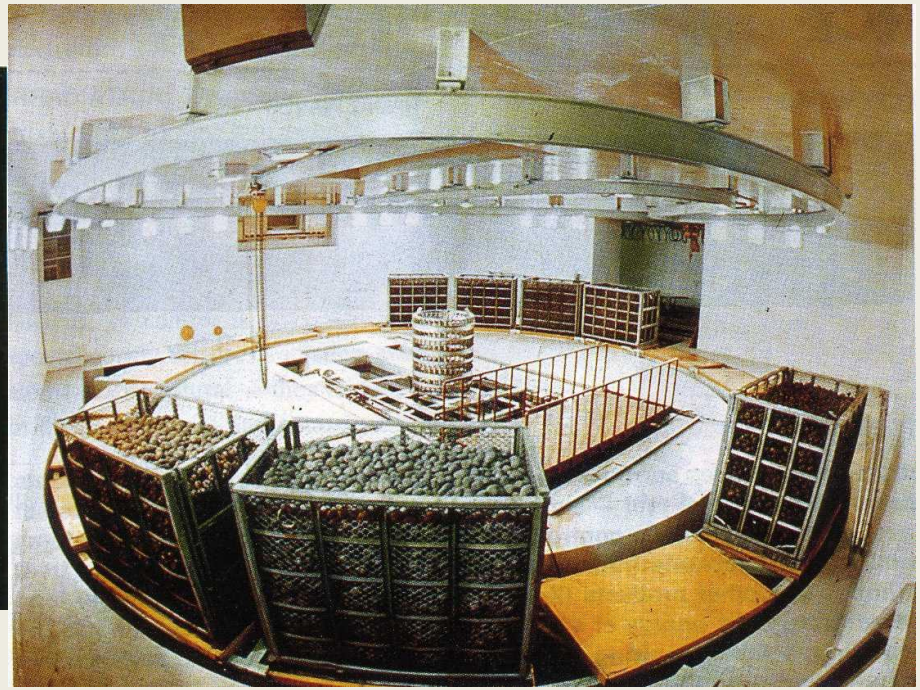
A VSZM zsugorcső termék választéka

Sugárkémiai kutatások, ipari alkalmazások hazánkban – történelem...

- MEDICOR (DISPOMEDICOR) – sterilezés (1976), gammaforrással

Sugárkémiai kutatások, ipari alkalmazások hazánkban – történelem…

AGROSTER – élelmiszer besugárzás, gammaforrással



Sugárkémiai kutatások, ipari alkalmazások hazánkban – történelem…

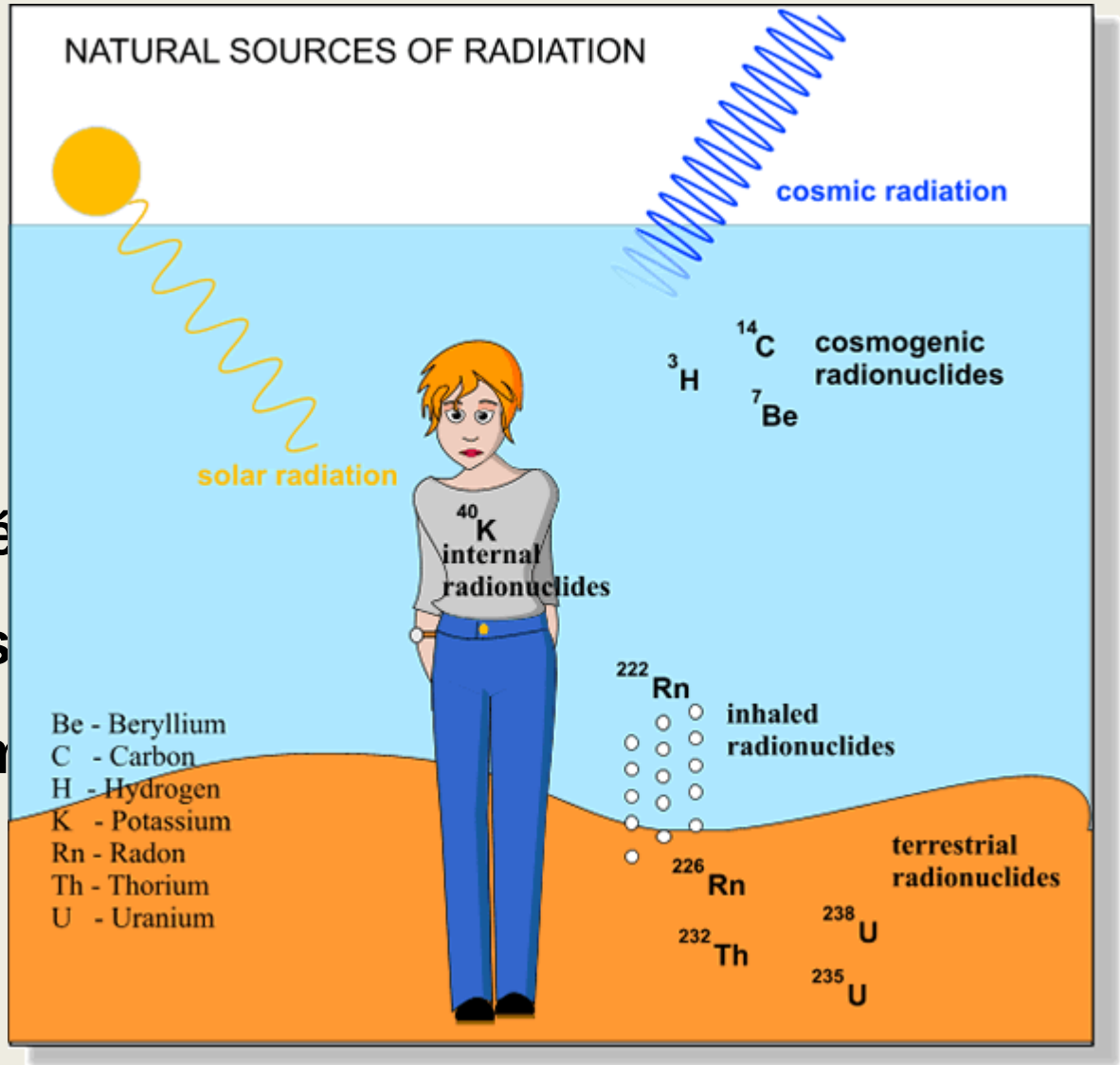
- 1
  A
  f be,
  2 val

SUGÁRFORRÁSOK

Termé **ges**

forrás

alkalm



Sugárforrások:

Radionuclides:

^{60}Co radionuclid, γ rays, energy 1.17 és 1.33 MeV, $T_{1/2}$ 5.3 years

^{137}Cs radionuclid, γ rays, energy 0.66 MeV, $T_{1/2}$ 30 years

^{90}Sr-^{90}Y radionuclids, β rays, max. energies 0.544 and 2.25 MeV,

$T_{1/2}$ 28 years and 64 hours

Machine sources (monoenergetic, directed):

electron accelerators

heavy ion accelerators

Sugárforrások

Gamma besugárzók

Forrás: *^{60}Co (1.25 MeV)*

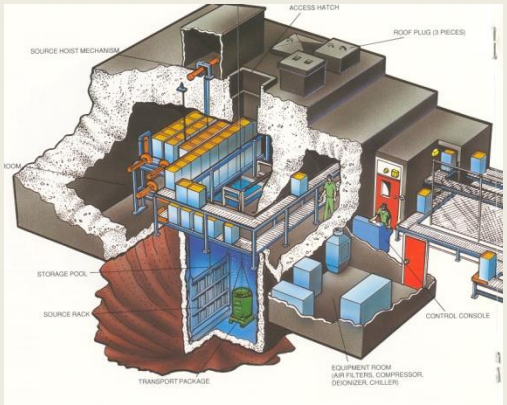
Jellemzők

Nagy behatolási mélység
(26 cm vízben – 50%)
Kis dózisteljesítmény
⇓
Hosszú besugárzási idő
Bonyolult szállítószalag

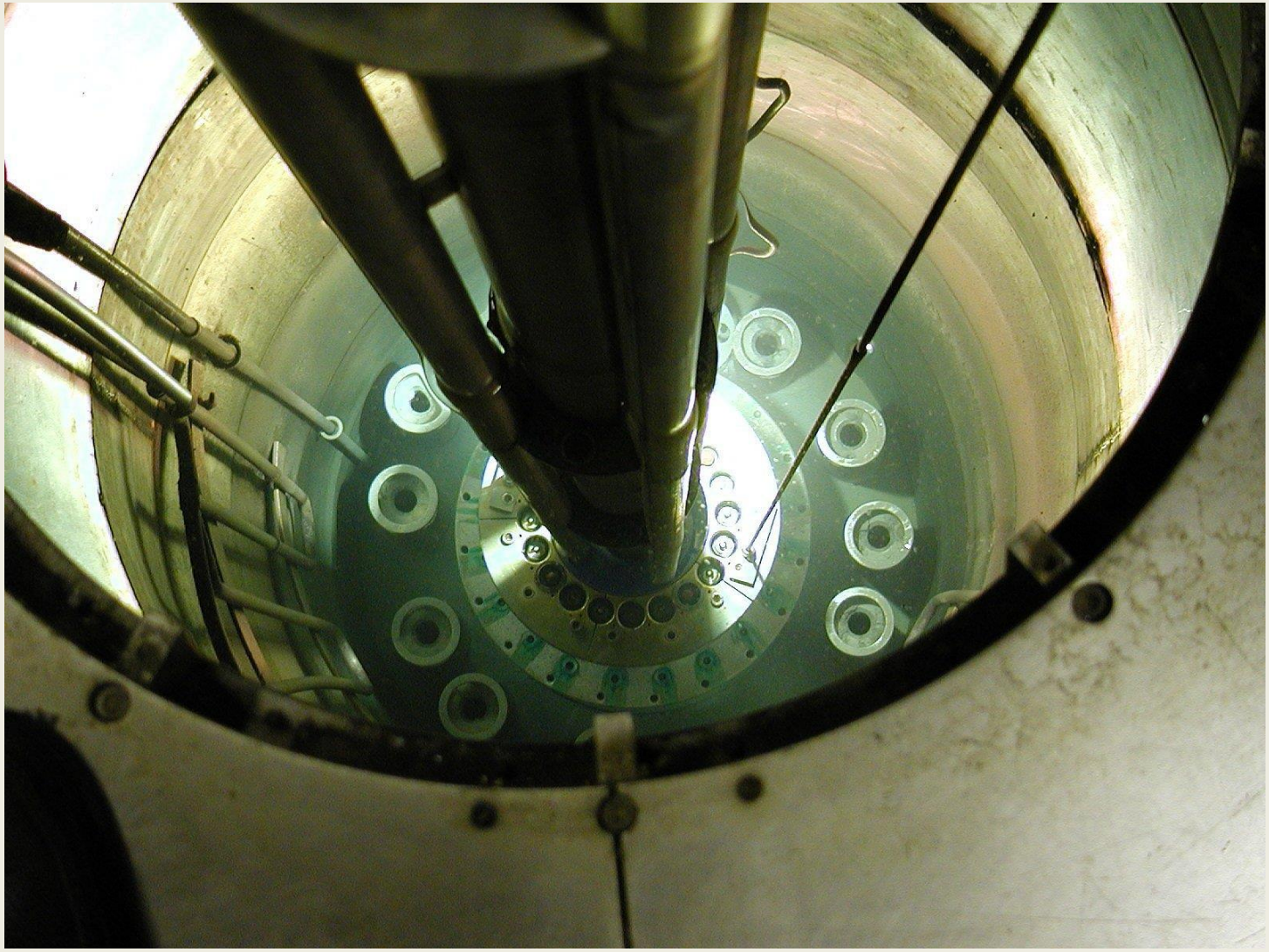
Elektron besugárzók

Gyorsítók ***(0.08 – 10 MeV)***

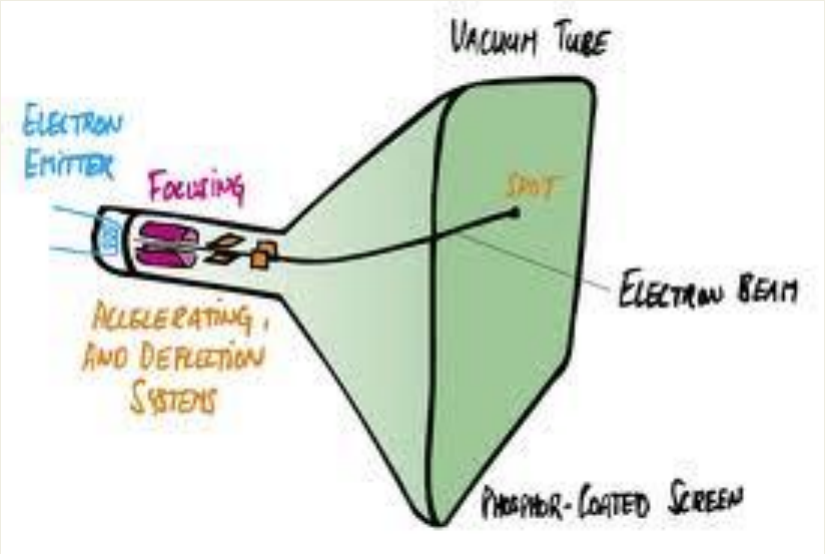
Kis behatoló képesség
(4 cm vízben – 10 MeV)
Nagy dózisteljesítmény
⇓
Rövidebb besugárzási idő
Egyszerű konvejor



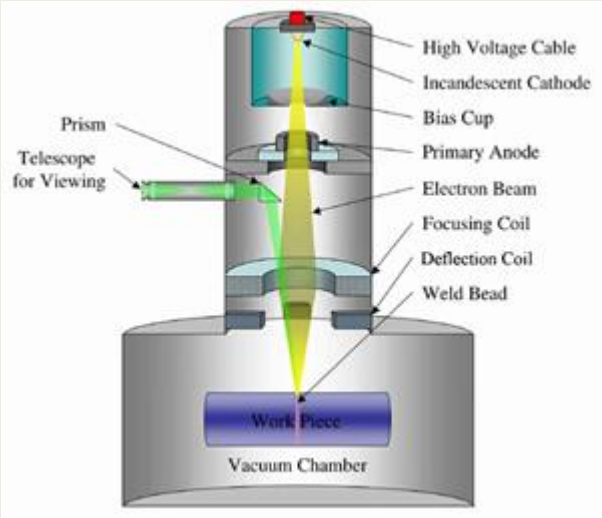
^{60}Co γ source



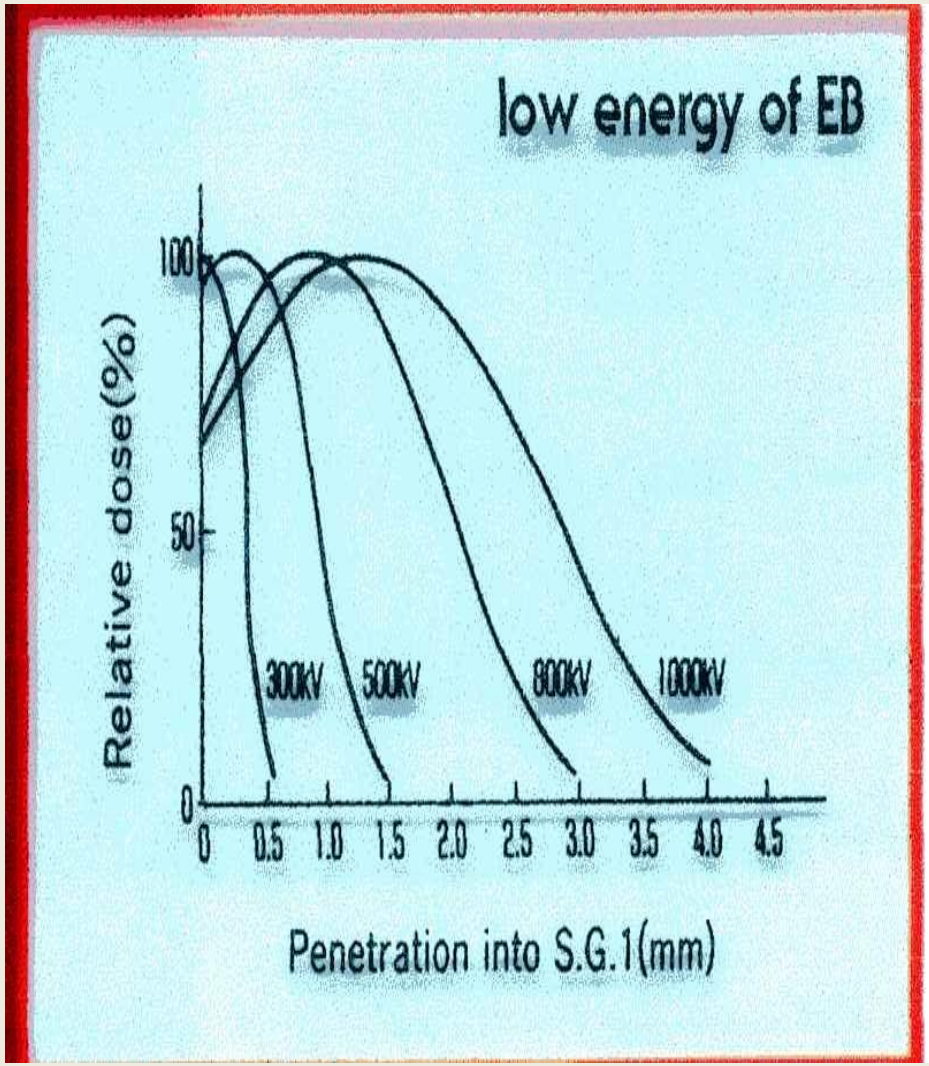
A töltött részeket elektromos térben nagy energiájú részecskévé lehet felgyorsítani, pl. az elektront.

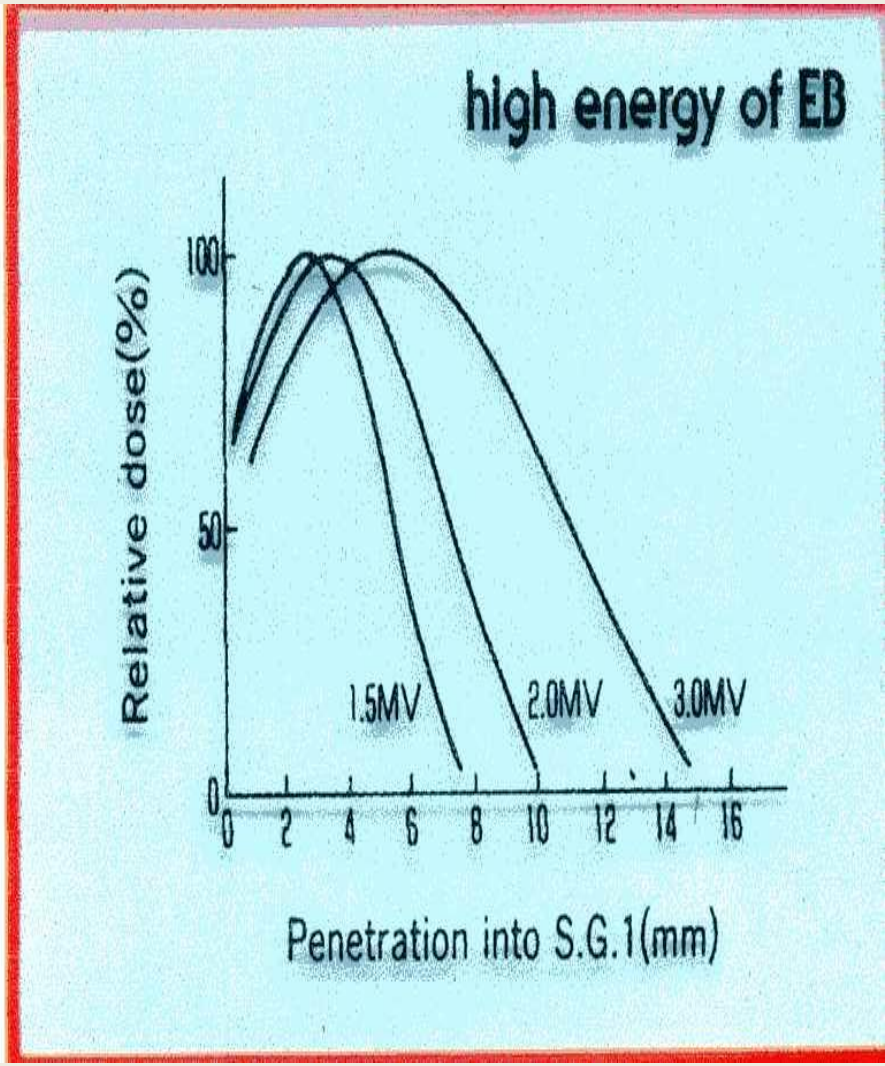


TV



Linear eletron accelerator





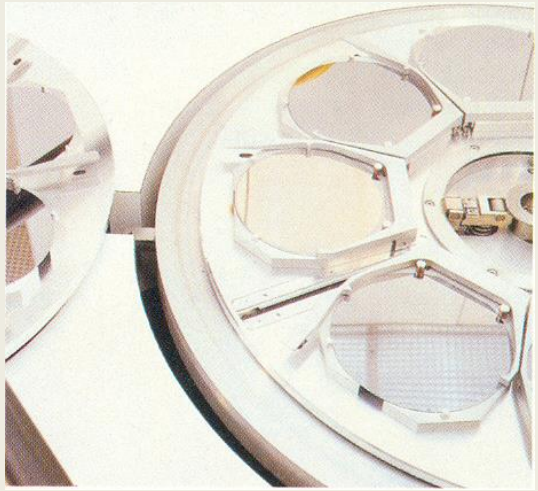
EB – a dózis változása a behatolási mélységgel

AZ IONIZÁLÓ SUGÁRZÁST ALKALMAZÓ TECHNOLÓGIÁK

Az ionizáló sugárzáson alapuló technológiák során a sugárzás hatására fizikai, kémiai, vagy biológiai változások következnek be.

Félvezetők besugárzása, sterilezés, élelmiszer tartósítás

Fizikai változás **következik be pl. kristályos anyagok szerkezetében – ezt a félvezető gyártásban használják fel.**

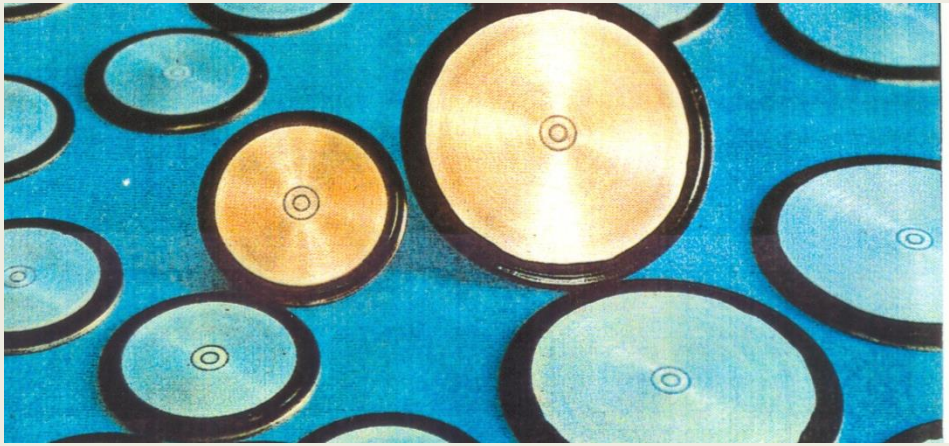


Félvezetők besugárzása – ipari technológia

A besugárzás hatására a félvezetőkben (diódák, tirisztorok, tranzisztorok) a töltés hordozók eloszlása, illetve élettartama megváltozik, ennek következtében jobb lesz a karakterisztikájuk.

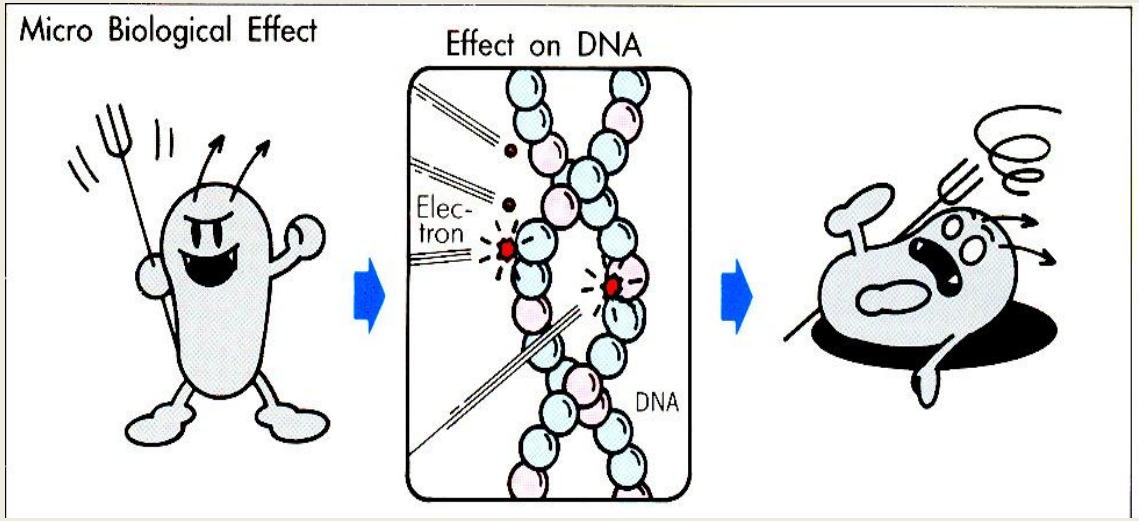
A technológia előnyei:

- **rövidebb kapcsolási idő**
- **kisebb zajszint**
- **jobb töltés-hordozó eloszlás**
- **jobb minőségű termék**



A sugárzás biológiai hatása

- Sterilezés



A sugárzás biológiai hatása

- Egyszer használatos gyógyászati eszközök sterilezése

Megvalósult ipari sugártechnológiai eljárások

• Sugársterilezés

- Orvosi eszközök
- Gyógyászati anyagok
- Kozmetikumok

Az egyszer használatos orvosi eszközök 60 %-át

Alkalmas a termékek csomagolt formában történő kezelésére

hőre érzékeny anyagok kezelésére.

Alkalmazásával elkerülhető a gázsterilezésnél esetleg megmaradó veszélyes gázok (pl. etilén-oxid)

A sugárzás biológiai hatása - ipari alkalmazás

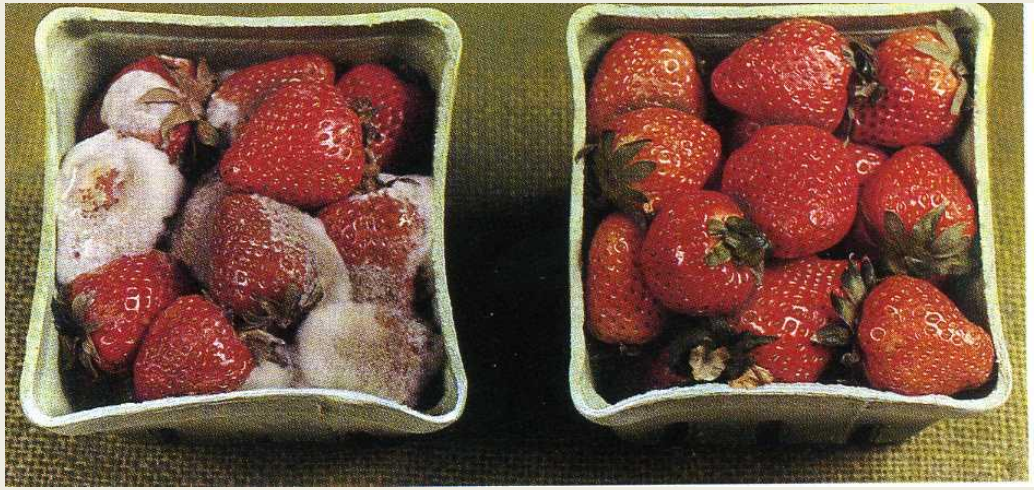
- Élelmiszer tartósítás – fűszerek, gyümölcsök, burgonya, hagyma, hús

Élelmiszer besugárzás

- **Cél: a tárolási veszteségek csökkentése, szennyezettség csökkentése, fertőzések elkerülése**
-
- **A technológia fő jellegzetességei:**
- **- fizikai módszer – vegyszermentes**
- **- hideg kezelés – 50 kGy ≅ 12 ˚C hőmérséklet növekedés**
- **- kezelés becsomagolt állapotban**
- **- más eljárásokkal kombinálható**

Élelmiszer besugárzás

- pasztőrözés (tárolási idő növelés: eper, gomba, hal: 1- 3 kGy)



- fertőtlenítés (fertőző baktériumok ellen: fűszerek, gyógynövények, a tenger gyümölcsei, baromfi, sertéshús: 1-10 kGy)

Élelmiszer besugárzás

- meggátolja a csírázást tárolás közben, (mák)

(vöröshagyma, burgonya – 0.05-0.15 kGy)

- elpusztítja a rovarokat (gabonafélék, szárított gyümölcsök – 0.05 - 0.50 kGy)

Az USA-ban nagyon elterjedt, Európában korlátoltan engedélyezett.

A SUGÁRZÁS KÉMIAI HATÁSA

Víz-, szennyvíz tisztítás, szennyvíziszap fertőtlenítés, erőművek (olajjal, szénnel működő) füstgázának mentesítése kén- és nitrogén oxidoktól

Polimerek (természetes és szintetikus) módosítása

A sugárzás környezetvédelmi alkalmazásai

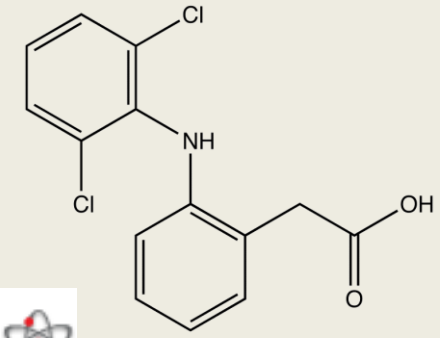
Víz-, szennyvíz tisztítás, szennyvíziszap fertőtlenítés, erőművek (olajjal, szénnel működő) füstgázának mentesítése kén- és nitrogén oxidoktól

TOTAL COLIFORM AND FECAL COLIFORM VALUES MEASURED WITH SAMPLES FROM A MUNICIPAL WASTEWATER TREATMENT PLANT AFTER BIOLOGICAL TREATMENT, BEFORE DISINFECTION AND AFTER DISINFECTION BY CHLORINE TREATMENT OR IRRADIATION.

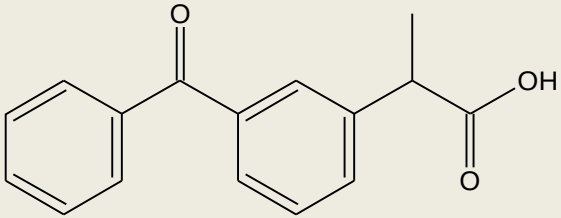
Sample	Free Cl mg dm^{-3}	Total Cl mg dm^{-3}	Dose, kGy	Total Coli.	Fecal Coli.	Fec. C./ Total C.
I_{01}	-	-	-	730	75	10.2
II_{Cl1}	0.07	0.09	-	560	52	9.3
I_{rad1}	-	-	0.5	1	0	-
	-	-	1	1	0	-
	-	-	20	0	0	-
I_{02}	-	-	-	900	90	9.9
II_{Cl2}	<0.05	0.06	-	700	80	11.4
I_{rad2}	-	-	0.5	0	0	-
	-	-	1	0	0	-
	-	-	20	0	0	-

Pharmeceuticals in purified water

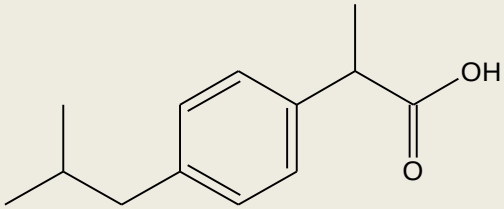
Pharmaceutical	Incoming ng dm^{-3}	Outgoing ng dm^{-3}	Efficiency (%)
Ibuprofen	1900	250	87
Acetaminofen	960	ND	>99
Naproxen	3200	380	88
Ketoprofen	1200	280	77
Diclofenac	110	90	18



Diclofenac (DCF)



Ketoprofen (KP)



Ibuprofen

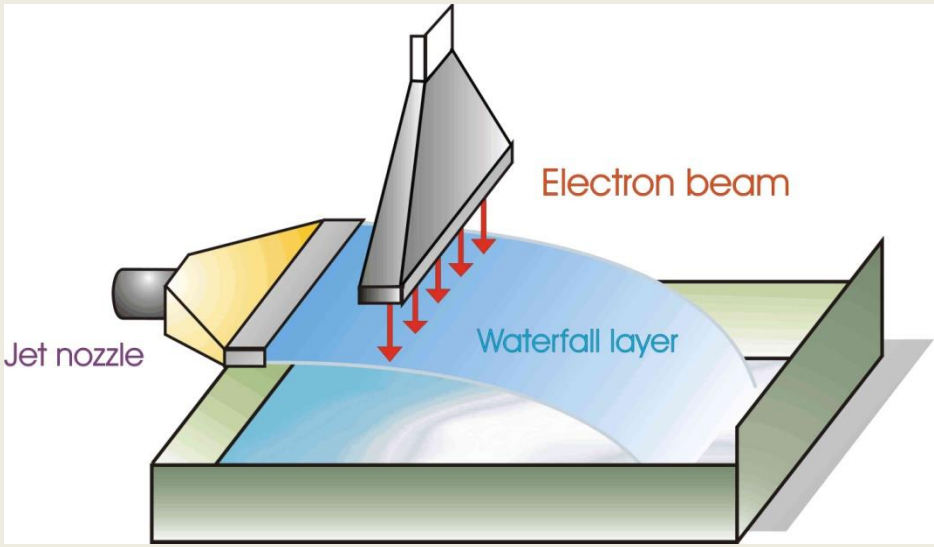
Gyógyszer vegyületek koncentrációja az ivóvízben

		Max. konc. ng/l	Ország
Lipid szabályozók	*Bezafibrate*	27	Németo.
	Cofibric acid	165	Németo.
		270	Németo.
		170	Németo.
		5,3	Olaszo.
	Gemfibrozil	70	Kanada
Láz- és fájdalomcsillapítók	*Diclofenac*	6	Németo.
	Ibuprofen	3	Németo.
	Phenazone	250	Németo.
		400	Németo.
	Propylphenazone	80	Németo.
		120	Németo.
Antibiotikum	*Tylosin*	1,7	Olaszo.
Antiepilektikum	*Carbamazepine*	24	Kanada
		258	USA
Citosztatikum	*Bleomycin*	13	Anglia
Antipszichosztatikumok	*Diazepam*	10	Anglia
		23,5	Olaszo.

Az ionizáló sugárzás alkalmazása a környezetvédelemben: víz- és szennyvíztisztítás

Orosz együttműködésben alakítottak ki egy, előkezelésként elektrongyorsítót alkalmazó fél-üzemi (1000 m^3/nap), szennyvízkezelőt Daegu-ban (Korea EB-Tech Co.), 1998-ban.

2005. decemberében helyeztek üzembe ugyanott egy 10.000 m^3/nap kapacitással működő sugárzásos (EB) kezeléssel kombinált szennyvíztisztítót, textilszínezék tartalmú szennyvíz visszaforgatására: 1-2 kGy dózis, **1,06 USD/m^3** teljes költséggel (1 MeV-400 kW gyorsító, évi 365 napi működéssel számolva).


Electron beam
Jet nozzle
Waterfall layer

Szennyezett talajvíz kezelés elektrongyorsítóval Voronyezsben

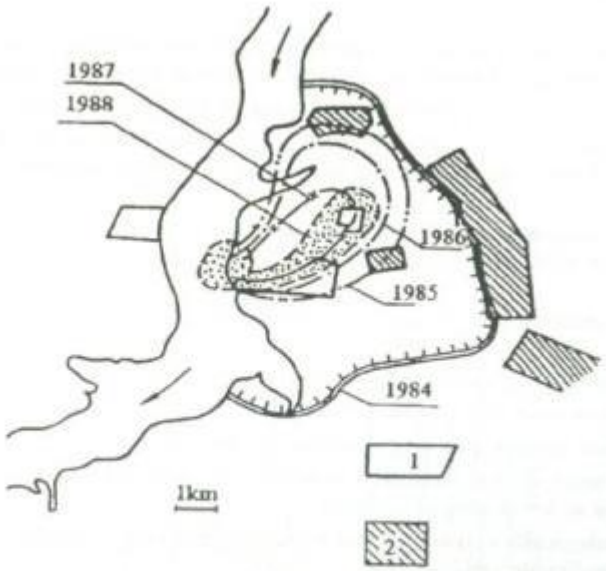


Figure 3.6 Change of contamination area during operation of the installation of electron-beam treatment of wastewater (groundwater) with biologically strong surface-active substance in region of the Voronezh synthetic rubber plant. Sources for obtaining drinking water: (1) area closed as source of drinking water before groundwater treatment system installed; (2) area opened as a source of drinking water after groundwater treatment system was operational.

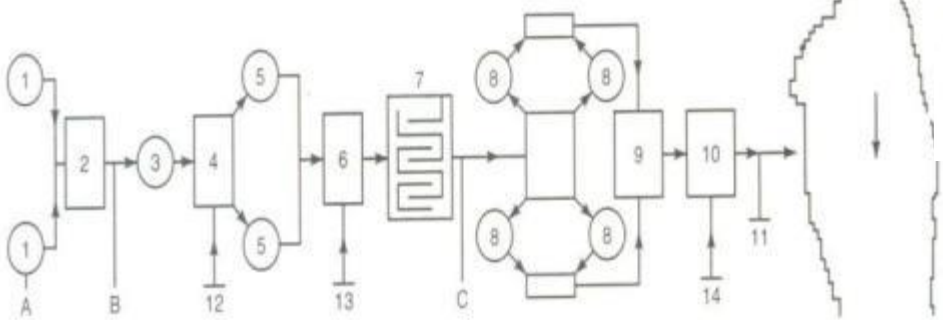
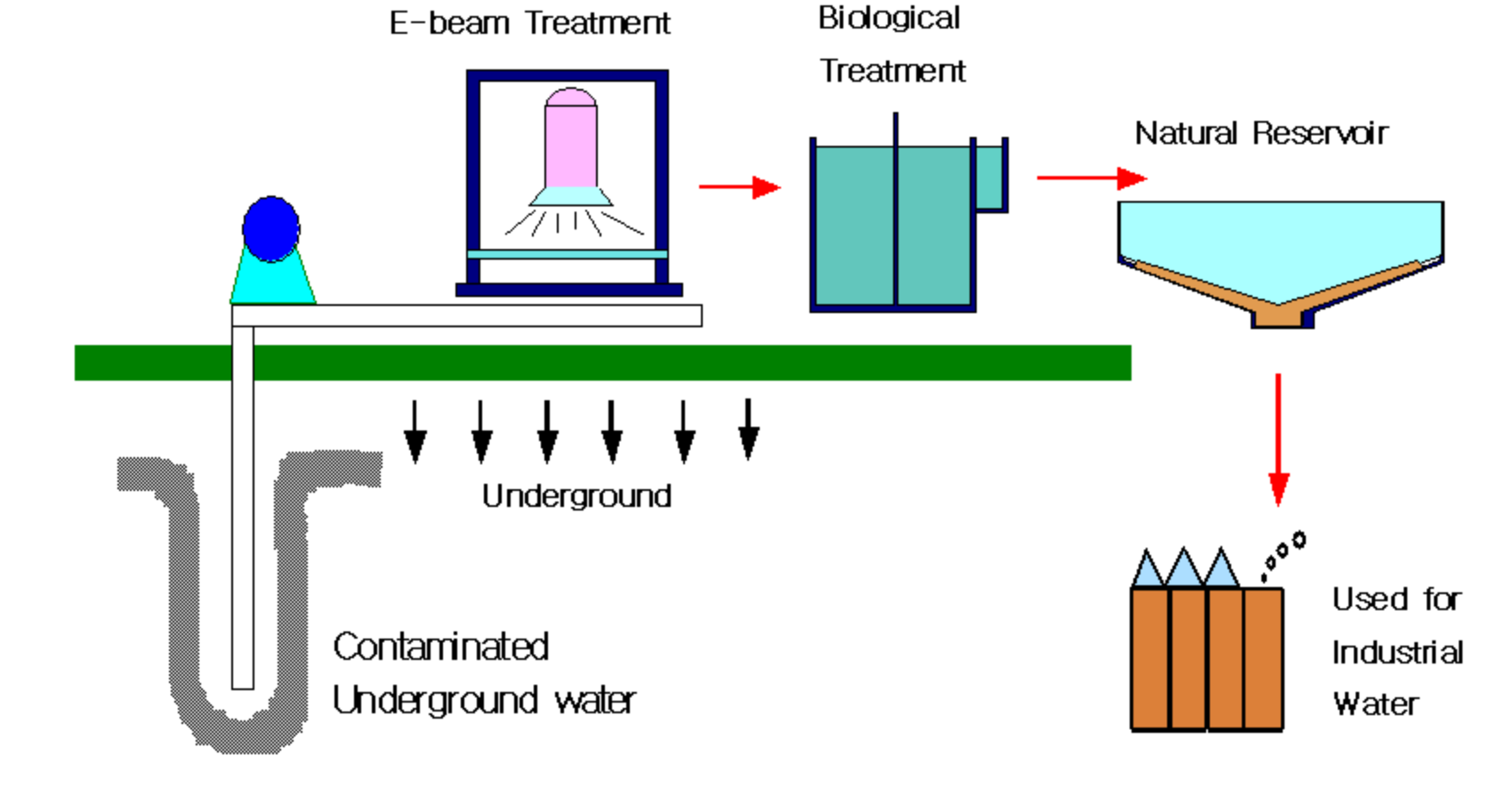


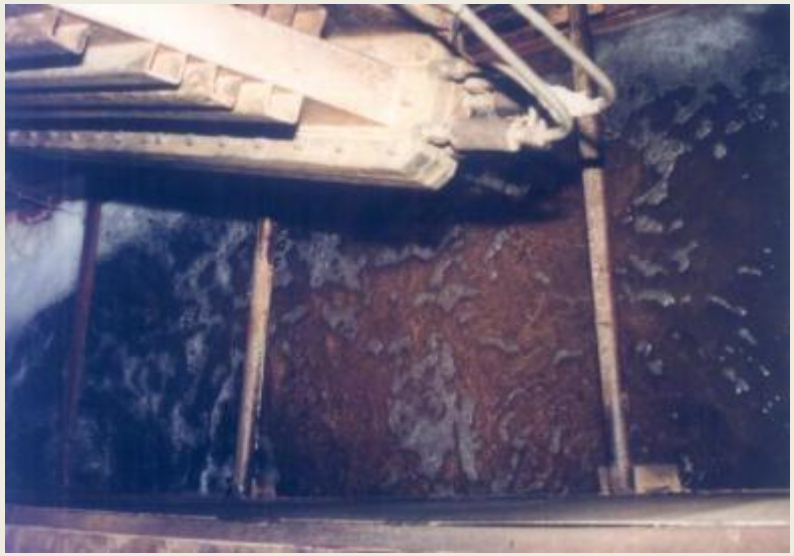
Figure 3.5 Scheme for electron-beam treatment of a contaminated groundwater from the Voronezh synthetic rubber plant (VSRP) containing the surface-active substance Nekal: 1—wells (5000–35,000 m^3/day); 2—electron accelerators: 3—pump room; 4,6,10—flow equalization and mixing tanks; 5—settling tanks; 7—air tanks; 8—second settling tanks; 9—tanks; 11—pour-off of wastewater (235,000 m^3/day); 12—industrial wastewater after first technological line VSRP; 13—municipal waste-water (20,000–50,000 m^3/day); 14-industrial waste-water after second technological line VSRP (165,000 m^3/day). Maintenance of Necal: A—150–200 mg/L; B—40–-50 mg/L; C—<0.5 mg/L.

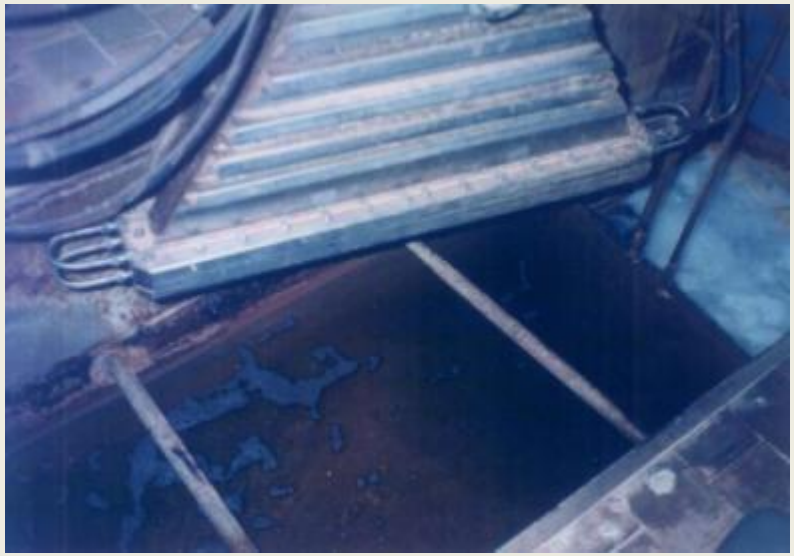
Nation	Russia
City	Voronezh
Object	Groundwater treatment
Capacity	12 000 m^3/day
Accelerator Model	ELV-3, 50kW ELV-4, 50kW

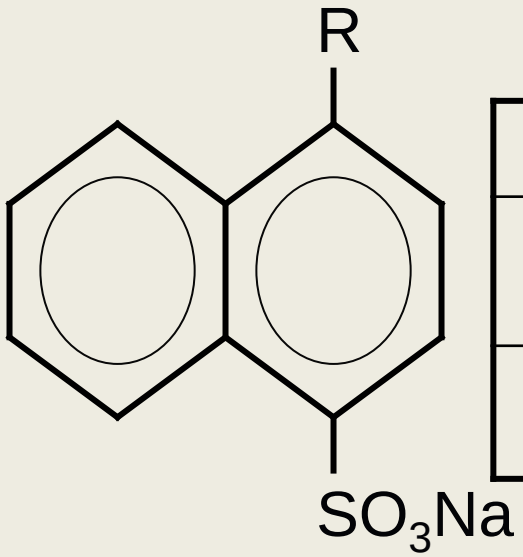
Szennyezett talajvíz kezelés elektrongyorsítóval Voronyezsben



Accelerators operated in Voronezh Wastewater Facility, Russia







	Before	after
BOD	500-1000	7-15
COD	1600-5000	60-100

One of our cooperating partners: EPFL (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne).

Results obtained by scientists of EPFL (Swiss cooperating partner)

Lake Geneva is the fresh water (drinking water) source of 500 000 people living around the lake (both on the Swiss and on the French side). However, after treatment the Swiss and French municipal wastewater is emitted to the same lake.

More than 180 00 m^3 treated wastewater is emitted to the lake at the city Lausanne. According to the results of the EPFL scientists the **inflow wastewater contains 37 different toxic compounds** and the **treated wastewater still contains 32 compounds**: 23 pharmaceutical compounds, 7 pesticides and 2 corrosion inhibitors.

Our Swiss partners successfully removed the majority of the toxic componds by using AOP techniques: photocatalysis, and Fenton reaction.

Lipid regulators			
Compound	L ng/L	M ng/L	R ng/L
Gemfibrozil	2	25	100
Simvastatin	15	nd	nd
Antidiabetic drug			
Metformin	15	1027	11
Antiepileptic			
Carbamazepin	9	263	100
Gabapentin	7	1737	99
Analgesics			
Diclofenac	15	518	100
Ibuprofen	15	112	100
Ketoprofen	10	123	100
Mefenamic acid	15	291	100
Naproxen	30	178	100
Paracetamol	50	nd	nd
Primidone	5	49	100

Beta Blockers			
Compounds	L ng/L	M ng/L	R %
Metoprolol	5	179	100
Sotalol	5	260	100
Antibiotics			
Azithromycin	40	295	100
Ciprofloxacin	15	129	100
Clarithromycin	3	518	100
Metronidazole	50	456	100
Norfloxacin	15	27	100
Ofloxacin	15	41	100
Sulfamethoxazole	5	578	100
Trimethoprim	5	131	100

L – limit
M – measured outflow conc.
R – reduction by AOP treatment

Az ionizáló sugárzás alkalmazásai a polimerek feldolgozásánál:
Térhálósítás, ojtás, degradáció

•Polimerek térhálósítása és (pl. PTFE) lebontása (hulladék degradáció)

A polimerek felosztása sugárállóságuk szempontjából:

Sugárzásra térhálósodó polimerek

Sugárzásra degradálódó polimerek

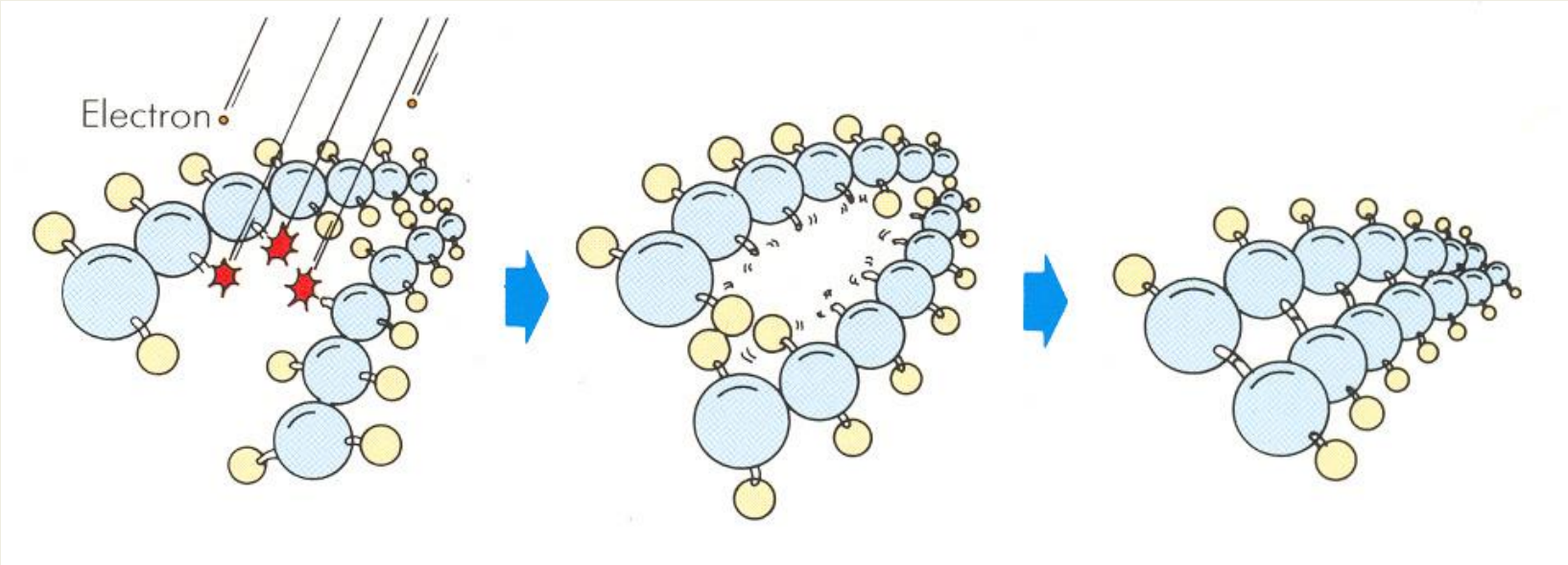
PE, PE kopolimerek (EVA, EAA)

PP, PTFE, PMMA, stb.

Az ionizáló sugárzás jelentősebb műanyagipari alkalmazásai:

- Zsugorcsövek, zsugorfóliák előállítása térhálósítással
- Sugárzásos felületkezelés – vékony, sugárzással térhálósítható réteg (festék) felvitele fa, papír, textil, műanyag, stb. felületre, majd a bevonat térhálósítása gyorsított elektronokkal
- Ivóvíz-, padlófűtés és szanitercsövek térhálósítása
- Huzal- és kábelszigetelések térhálósítása
- Poliolefin habok térhálósítása
- Hidrogélek szintézise
- Polimer, vagy cellulózfelületek módosítása ojtással
- Polimerek (pl. PTFE) lebontása (hulladék degradáció)

Polimerek sugárzással iniciált térhálósítása



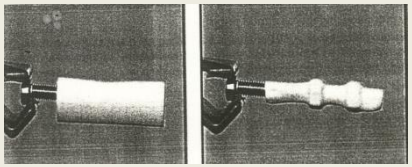
Cél:

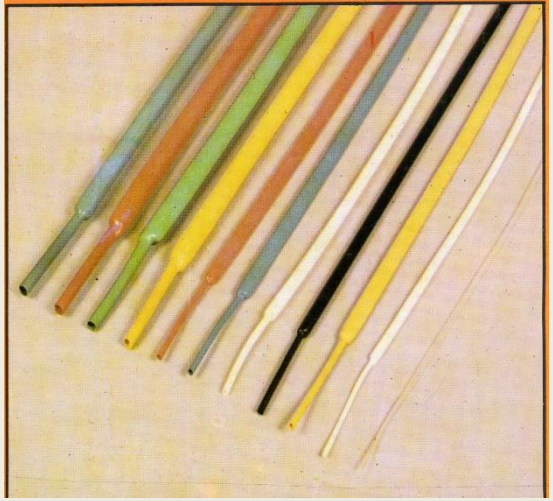
•a mechanikai szilárdság növelése

•hőállóság javítása (padlófűtés, szaniter csövek, gépkocsi huzalszigetelések (forrasztás))

•kopásállóság növelése (kábelszigetelések)

Polimerek térhálósítása





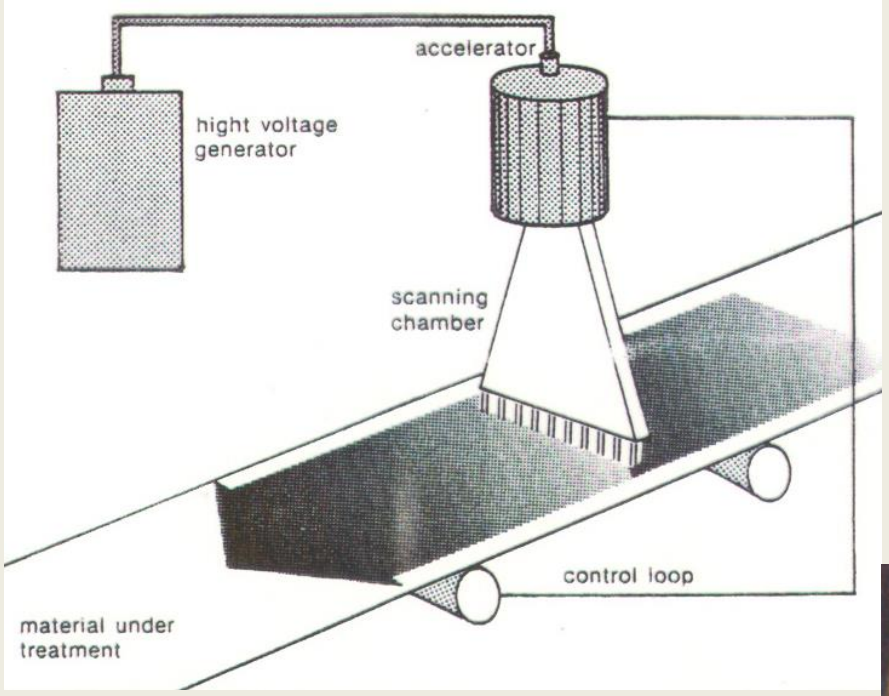
Alkalmazási területek:

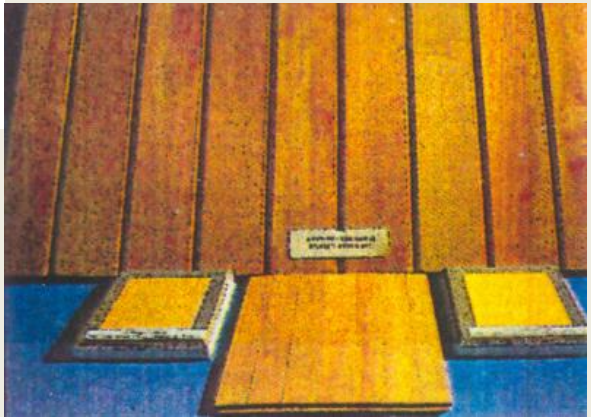
- huzal- és kábelszigetelés
- hőre zsugorodó termékek
- habok
- gumi vulkanizálás előtti részleges térhálósítása

535-40/13

Sugárzásos (EB) felületkezelés

- **Monomer-oligomer keverékből álló festékkel különböző felületek bevonása: fa, papír, textil, fém, kerámia, stb.**





Sugárzásos (EB) felületkezelés

Bevonat ⟶ monomer + oligomer sugárzásos polimerizációja és térhálósítása egyidejűleg

Elkerülhető az oldószerek használata
Így olcsóbb a technológia, környezetvédelmi és munkavédelmi szempontból is jelenős

- Bútorok
- Épületburkoló elemek
- Csomagolóanyagok gyártásánál
- Nyomdaipar (bankjegy, bélyeg)
- Videoszalagok és floppy lemezek előállításánál

Sugárzásos (EB) felületkezelés

Vékony bevonatok elektronszórásos térhálósítása (oldószermentes, akrilát hígító adalék, környezetkímélő, energiatakarékos, kis helyigény)

Hidrogélek szintézise (térhálósítás és sterilezés egy lépésben)

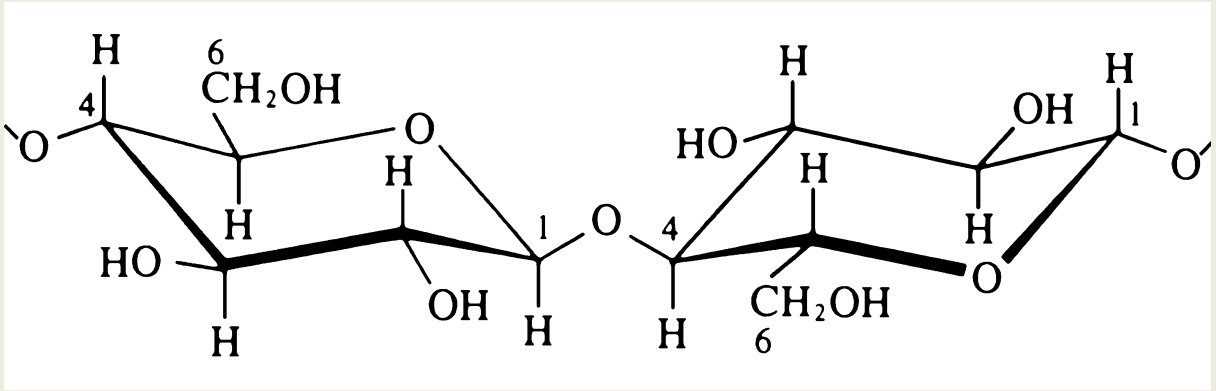
A hidrogélek alkalmazása

- Gyógyszer hatóanyagokat kontrollált sebességgel leadó anyagok
- Steril, gyulladásgátlót, antibiotikumot tartalmazó sebkötözőszer
- Gyógyszergyártásban katalizátorként használt enzimek oldhatatlanná tétele (insolubilizálása)

Sugárzással indukált degradáció

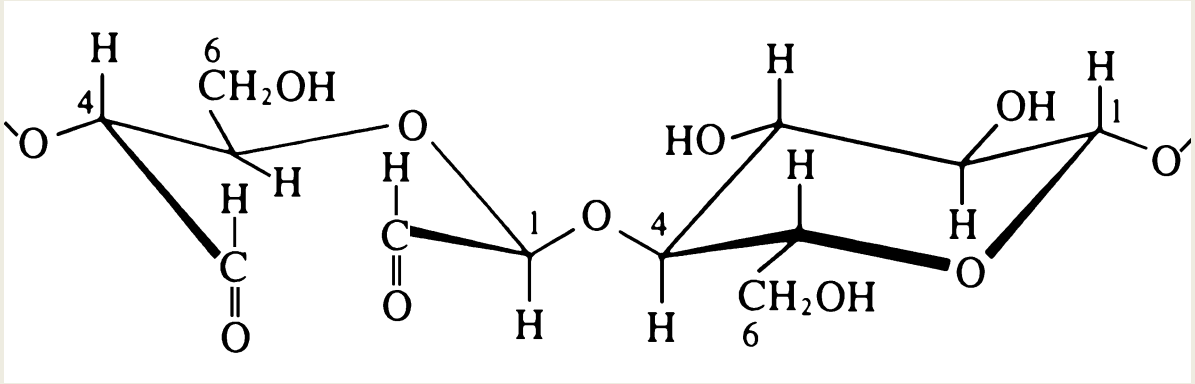
- **Néhány természetes polimer, mint a cellulóz, valamint műanyag, pl. teflon sugárzás hatására degradálódik, kisebb molekula tömege és viszkozitása lesz.**

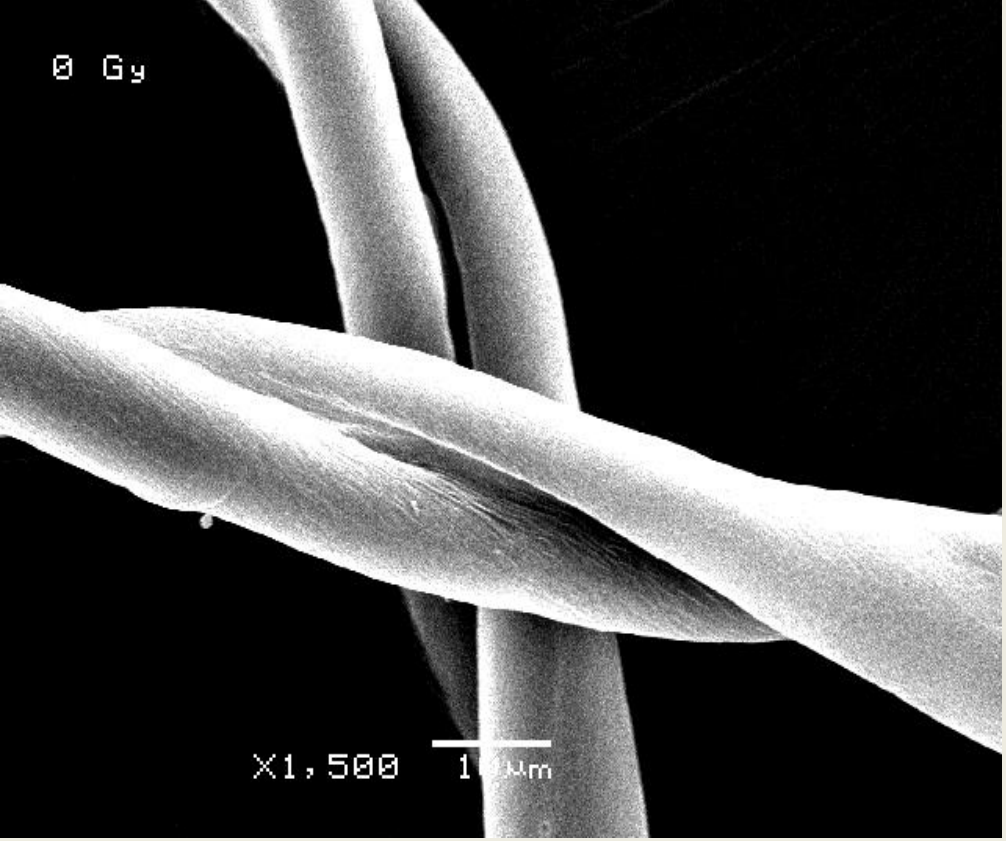
DEGRADÁCIÓ

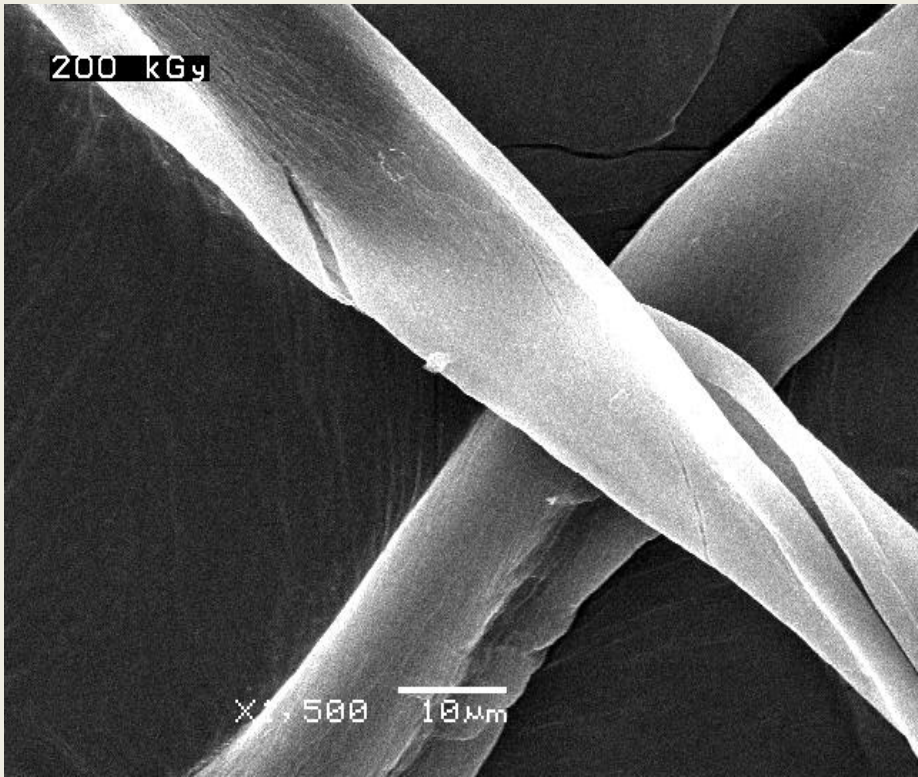


- Gyűrűfelnyílás,
- Láncszakadás

elektronsugárzás




0 Gy
X1,500


200 kGy
10μm

A sugárzással indukált degradáció

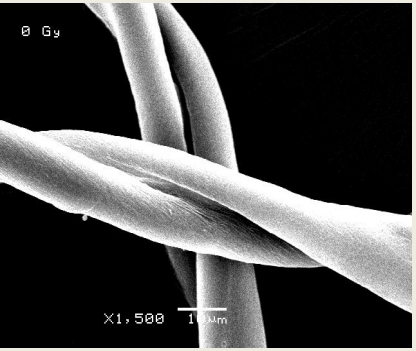
Cél: molekulatömeg csökkentés, a további kezelések megkönnyítésére.

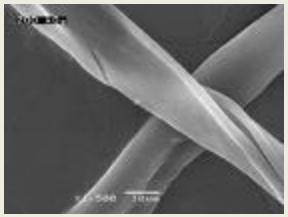
- Szalmából, rizsszalmából kukoricaszárból, egyéb növényi hulladékokból kinyert cellulóz előkészítése a további kémiai, vagy biológiai kezelés számára.
- Facellulóz őrlemény kezelése papír előállítása során.
- Textilipari szennyvizek kezelése
- Teflon hulladék $\Rightarrow$ tinta, kenőanyag gyártás

A sugárzással iniciált ojtás

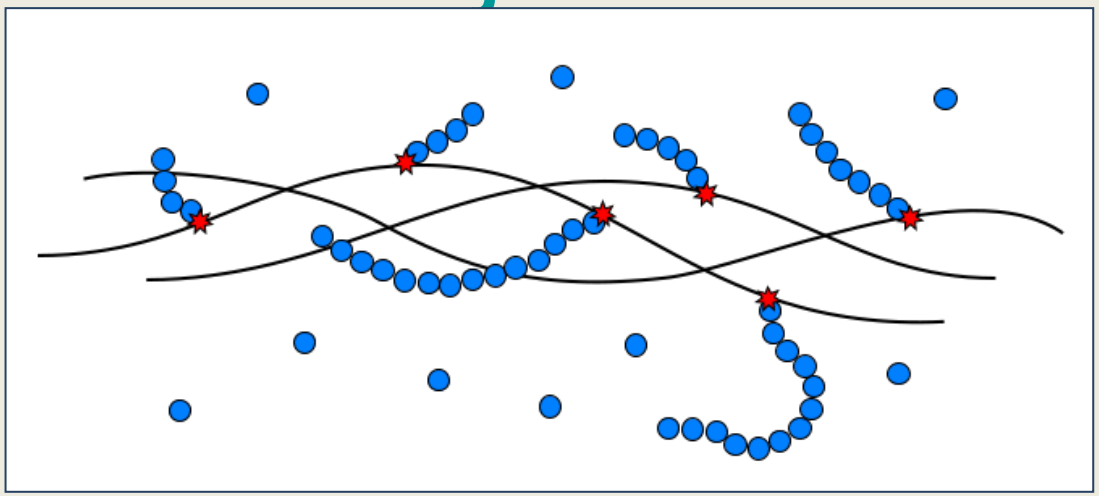
Monomer vagy oligomer funkciós csoporotot ionizáló sugárzás alkalmazásával egy polimer lánchoz kacsolunk

- Színezhetőség javítása (textilipar)
- Jobb adhéziós sajátságú és nedvességállóbb felület
- Gyógyászati anyagok, implantátumok biokompatibilitása
- Új típusú ioncserélő membránok





A cellulóz sugárzással iniciált ojtása

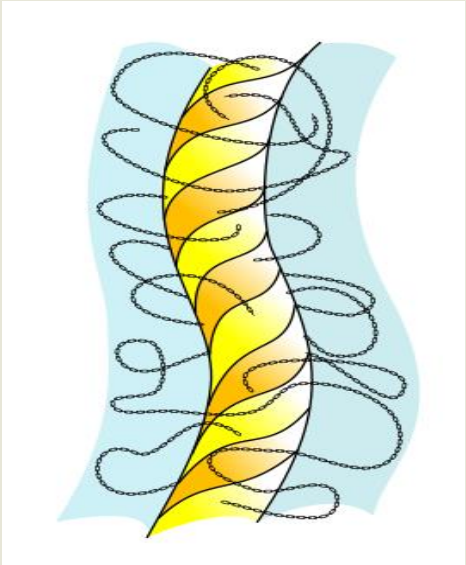


Cél: a cellulóz tulajdonságainak módosítása.

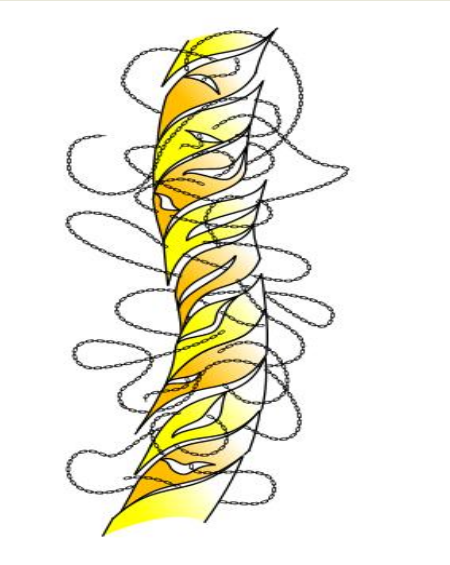
- Színezhetőség javítása, vízfelvevő képesség csökkentése
- Hidrogélek előállítása
- Víztisztításhoz ioncserélő, vagy antibakteriális anyag előállítása
- Polimer kompatibilitás javítása

A sugárzással iniciált ojtás módszerei

- Ojtás a besugárzással egy időben
- Előzetes besugárzás utáni ojtás



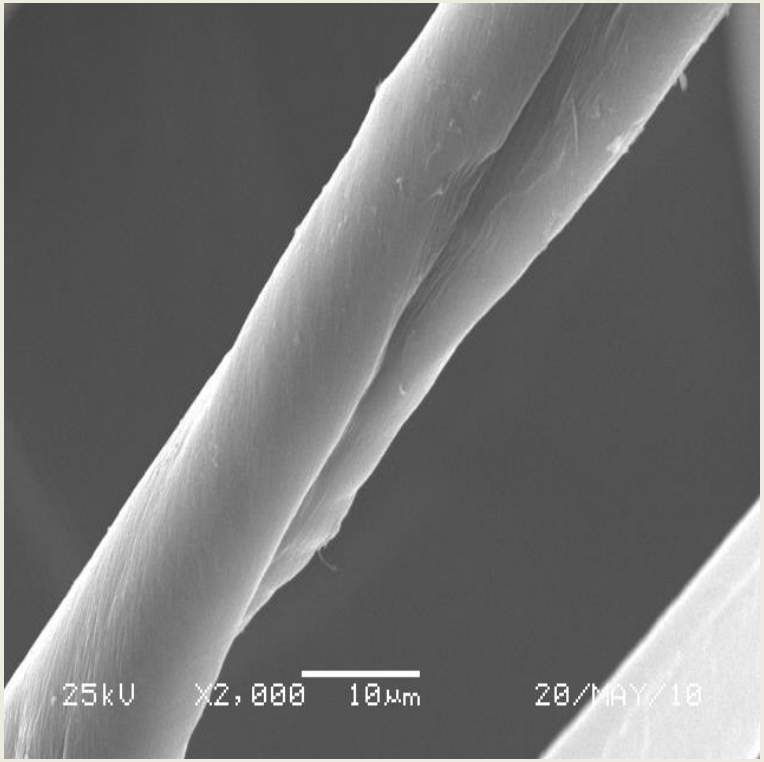
Mutual grafting



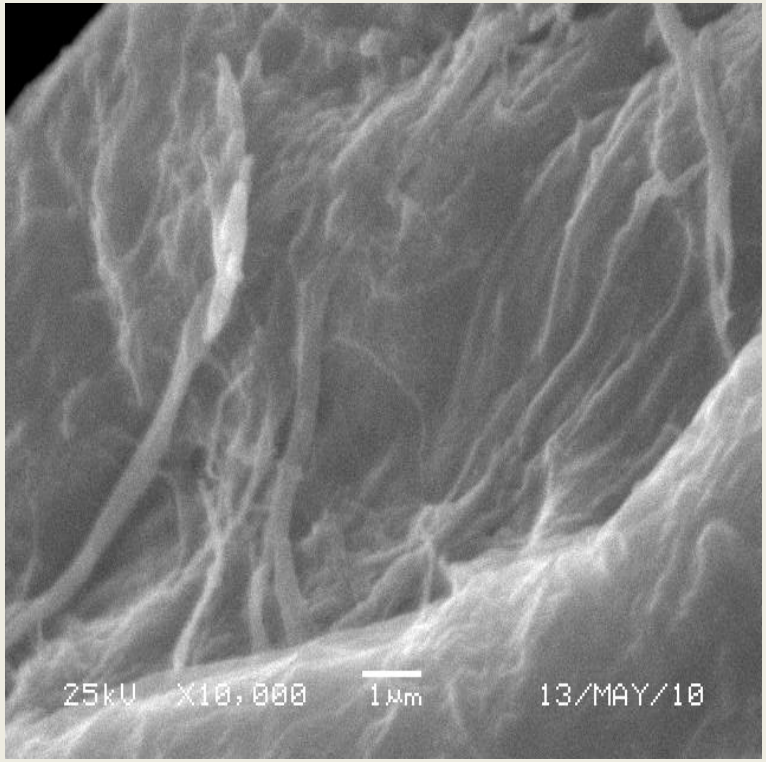
Preirradiation grafting

PIG: homogén

- SEM

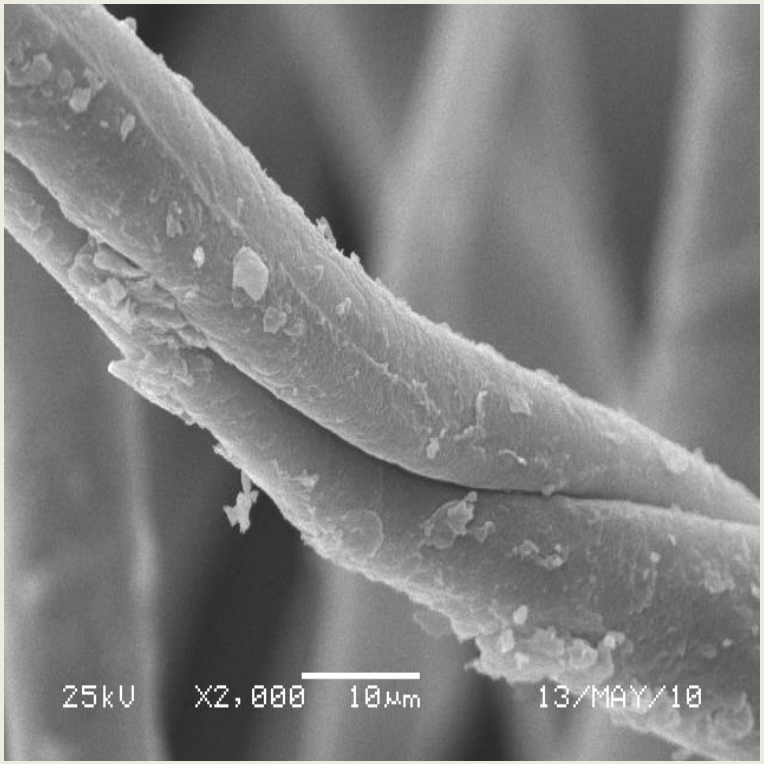


X2000
PIG at 40 kGy, 50°C, 1 h, 1,5 M GMA
DG (wt%) = 73%

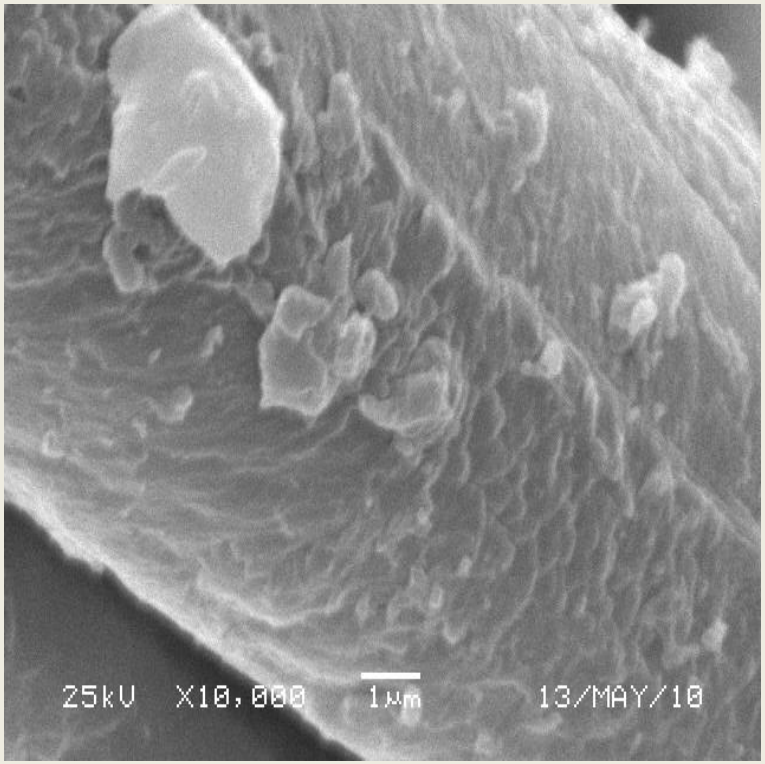


X10.000
PIG at 20 kGy, 70°C, 1 h, 1,5 M GMA.
DG (wt%) = 64%.

SG: Simultaneous grafting
Egyidejű ojtás: nagyobb ojtási hatásfok, de több homopolimer, kevésbé homogén



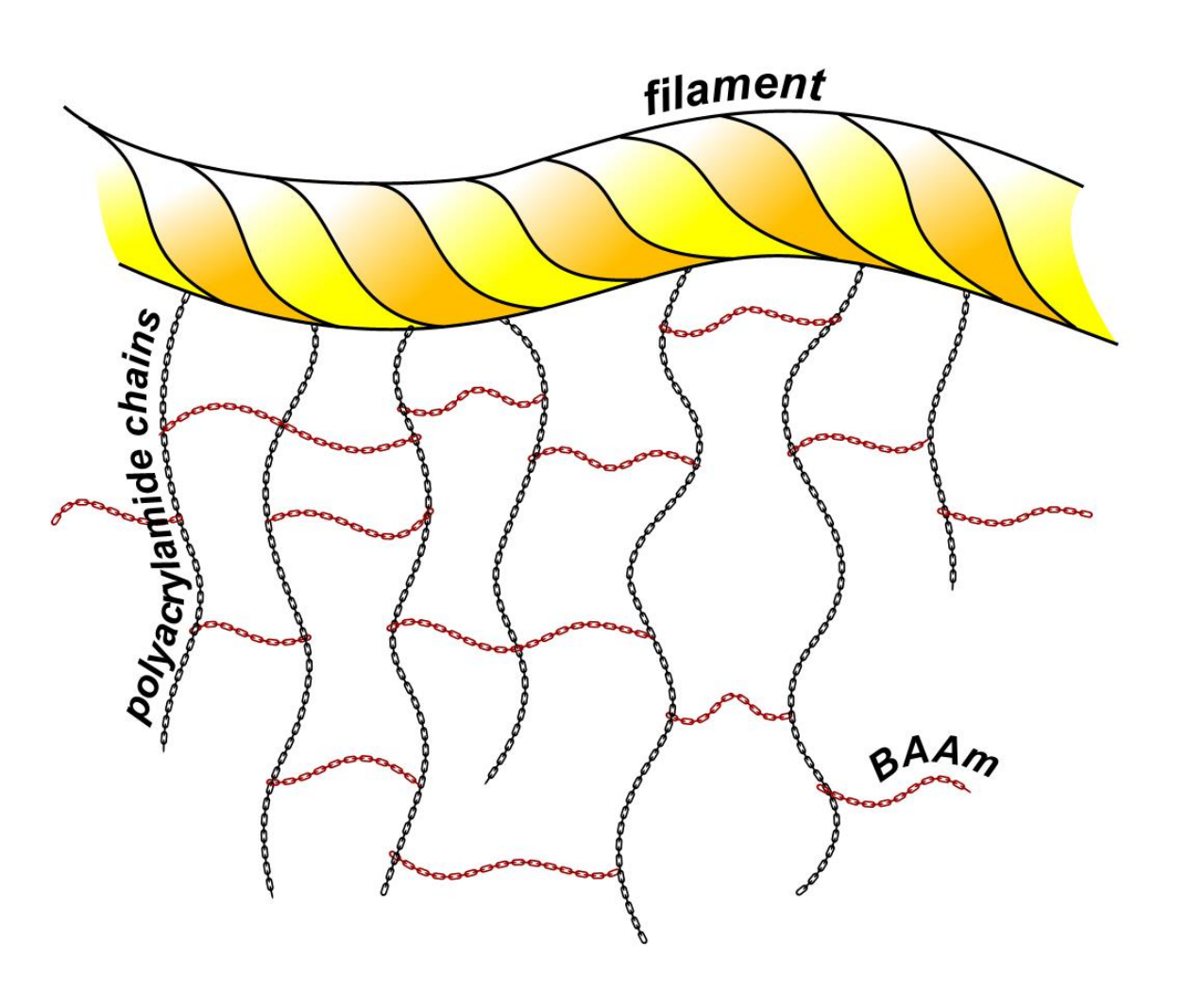
X2000



X10.000

SG at 5 kGy, 0,76 mol dm^{-3} GMA. DG (wt%) = 55%.

Térhálós, ojtott minta

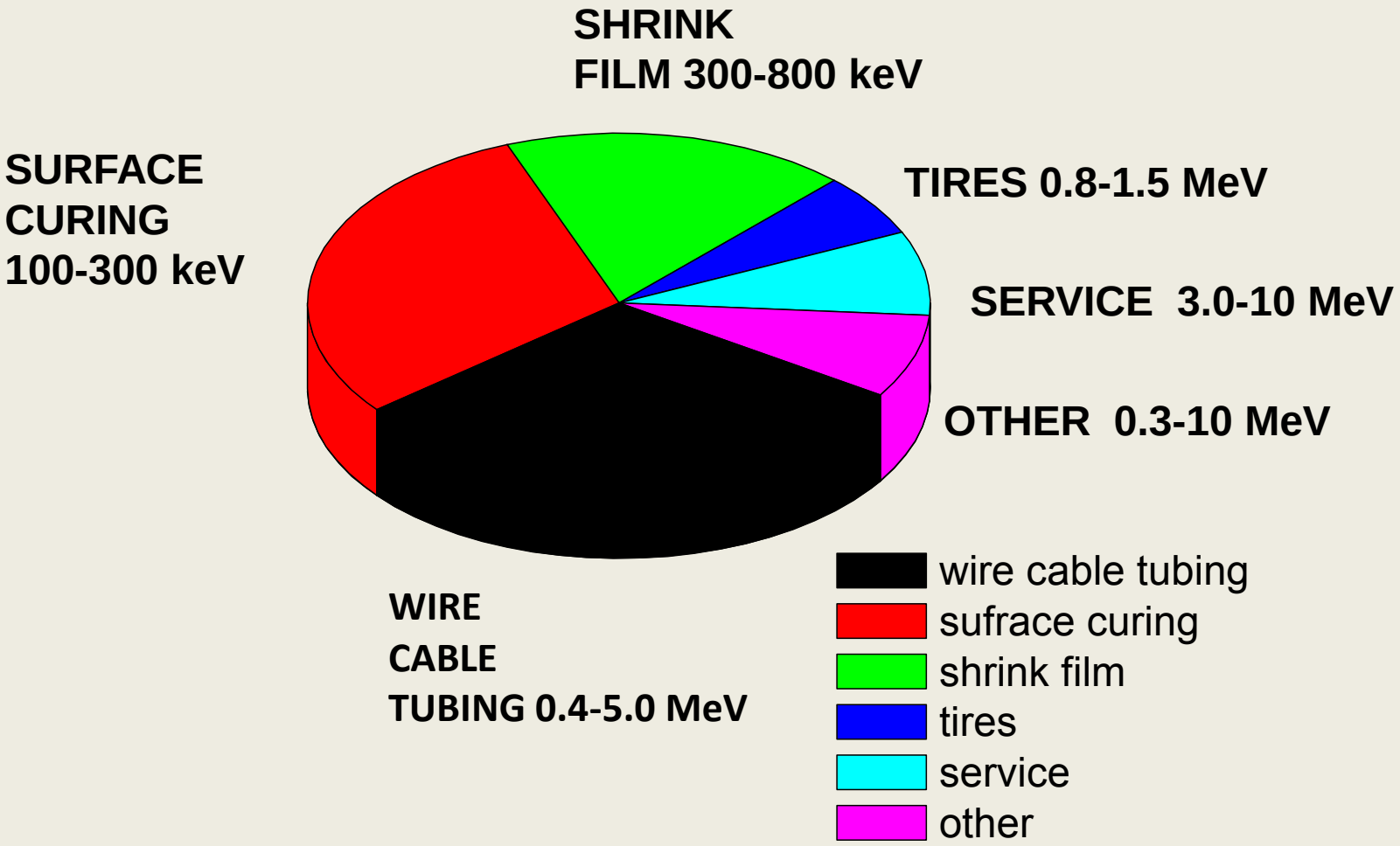


A sugárzással iniciált ojtás gyakorlati alkalmazásai

Pilot plant of rare metal recovery from sea water using adsorbent produced by radiation processing.

The present state of radiation processing

Industrial EB Markets – 2012



>1700 high current EB manufacturing installations

Carbon Fiber Auto Opportunity

Köszönöm a figyelmüket