



Kerpely Antal



Doktori Iskola

MISKOLCI EGYETEM
UNIVERSITY OF MISKOLC

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

Agyagásvány szuszpenziók flokkuláltatása hidrolizáló sókkal, tenzidekkel, polimerekkel, ezek elegyeivel, és a képződött aggregátumok szilárdsága

Ph.D. értekezés tézislevele

Készítette:

Zákányiné Mészáros Renáta

okl. környezetmérnök, vegyész

Tudományos vezető:

Prof. Dr. Bárány Sándor

Miskolc, 2010.

1 Bevezetés és célkitűzés

Napjaink környezetvédelmi problémái között a víztisztaság-védelem, a csökkenő víztartalékok és a meglévő vízforrások növekvő szennyezettsége következtében egyre jelentősebb szerephez jut. Fontos tehát az adott vízforrásra, üzemre, településre alkalmas leg gazdaságosabb tisztítási módszer kidolgozása. A vízben előforduló lebegő szennyezők az esetek túlnyomó többségében 1 mikrontól kisebb méretűek és ezeket a vizekből általában ülepítéssel, flotálással, szűréssel vagy ritkábban centrifugálással távolítják el. Az említett folyamatok meggyorsítására, illetve hatékonyságának növelésére a részecskéket aggregáltatják hidrolizáló sók (koagulánsok), tenzidek vagy makromolekuláris anyagok (flokulánsok) hozzáadásával. A művelet során a szennyező oldott szerves anyagok egy részének eltávolítása is megvalósul.

Az alumínium sók, elsősorban az alumínium-szulfát és alumínium-klorid, illetve ezek elő-hidrolizált formái (melyek különösen alkalmasak hideg vagy alacsony lúg-tartalmú vizek kezelésére) a víz-előkészítésben és szennyvíztisztításban leggyakrabban alkalmazott, mai napig pótolhatatlan reagensok. Hatásukat általában két fő mechanizmussal magyarázzák: a vízben lévő jellemzően negatív kolloidrészecskék felületi töltésének semlegesítésével a kationos hidrolízis termékek adszorpciója következtében, valamint a szennyezők mechanikai befogásával az ülepedő amorf alumínium-hidroxid- a hidrolízis végterméke- részecskéi között (ún. „sepregető” koaguláció). Az alumínium sók hidrolízis termék-részecskéinek (HTR) kolloidkémiai paraméterei, melyek meghatározzák a HTR aggregációjának időbeni lefolyását és mechanizmusát, döntően befolyásolják a víztisztítás módozatait és hatékonyságát. A HTR jellemzőit, azaz a részecskék formáját és méretét, felületi töltéssűrűségét, elektrokinetikai potenciálját és felületük hidratáltságát a víz olyan paraméterei határozzák meg, mint a pH, a hozzáadott koaguláltató szer adagja, a jelenlévő elektrolitok összetétele és koncentrációja, a víz lúgossága és (elő-hidrolizált minták esetében) a só OH/Al aránya. Figyelembe kell venni azt is, hogy a reagenset többé-kevésbé gyors keverés mellett adagolják a kezelendő vízhez, hogy jó feltételeket biztosítsanak az adalék egyenletes eloszlásának a rendszerben. Utána áttérnek lassúbb keveréshez, amely elősegíti a nagyméretű aggregátumok képződését. A keverési feltételek jelentősen befolyásolják a HTR aggregációjának kinetikáját, a képződött aggregátumok méretét és szilárdságát, azaz végső fokon a víztisztítás hatékonyságát. A lebegő anyagok eltávolításának mechanizmusa, határfoka és a hozzáadott alumínium sók HTR paraméterei, valamint a keverés intenzitása közötti összefüggések problémakörében csak igen kisszámú adat áll rendelkezésünkre, ez különösen érvényes a bázikus sók vonatkozásában.

Jól ismert, hogy a nagy molekulatömegű anyagok igen kis töménységben is (a diszpergált fázis ezreléke vagy csak milliomoda) jelentősen megváltoztathatják a diszpergált részecskék

aggregálódását. A polimerek e sajátosságát széleskörűen alkalmazzák a fázissétválasztás meggyorsítására, többek között szuszpenziók szedimentációjának, szűrésének és flotációjának intenzifikálására, zagyok töményítésére és víztelenítésére, vizekben lévő kolloidrészecskék/emulziócseppek eltávolítására stb. A víztisztítás szempontjából a polimerek számos tulajdonsága az alumínium sókkal szemben sokkal kedvezőbb, nevezetesen: lényegesen kisebb a reagens-dózis és a keletkező iszap térfogata; a megtisztított víz ionokkal, többek között alumínium-ionokkal való terheltsége nem vagy kisebb mértékben növekszik és jelentős a költség-megtakarítás. Rengeteg irodalmi adat áll rendelkezésünkre a polimerekkel megvalósított flokkuláltatás törvényszerűségeiről és mechanizmusáról. Általánosan elfogadott, hogy a polimereknek a diszperz rendszerek stabilitására kifejtett hatása szorosan összefügg a makromolekulák adszorpciójának sajátosságaival, a határfelületen képződő polimer-rétegek szerkezetével; hogy a kolloidrészecskékkel ellentétes töltéselőjelű polielektrolitok destabilizáló hatása ezen anyagok adszorpciója által előidézett felületi töltés, illetve potenciálcsökkenéssel hozható összefüggésbe (neutralizációs mechanizmus) és hogy a nemionos polimerek és részecskék töltésével megegyező töltéselőjelű polielektrolitok aggregáltató hatását a makromolekulák több részecskén megvalósuló egyidejű adszorpciója idézi elő (polimer-hídkötéses mechanizmus). A jelentős számú publikáció ellenére nem teljesen világos, hogyan függ a flokkuláció mechanizmusa a hozzáadott polimer töltéssűrűségétől, a polimer-lánc merevségétől, a diszpergált fázis töménységétől és a rendszer elektrolit-tartalmától.

A gyakorlatban a polimer flokkulánsokat általában különböző típusú külső erőhatásoknak (keverés, csöveken történő szállítás) kitett szuszpenziók, illetve szennyvizek kezelésére alkalmazzák. Ezek előidézhetik a képződött aggregátumok roncsolását; fontos tehát összefüggések megállapítása a flokkulumok szilárdsága és a rendszer keverésének intenzitása között. Az utóbbinak a flokkulumok képződésére, roncsolására és lehetséges újraképződése gyakorolt hatását csak a közelmúltban kezdték vizsgálni.

Ígéretes a polimer-elegyek flokkuláltató hatásának vizsgálata. Az elegyek a számos rendszerben megvalósuló szinergetikus hatás révén jelentősen tovább növelhetik a lebegő anyagok vizekből való eltávolításának hatékonyságát. E problémakörön belül - a víztisztítás megtervezése és az optimális elegy-összetétel kiválasztása szempontjából - döntő jelentőséggel bír a polielektrolit - elegyek flokkuláltató hatása és a felületen felvett konformációja közötti összefüggések vizsgálata.

A fenti rövid elemzés alapján kutatásom fő célkitűzéseit az alábbiakban határoztam meg:

1. Normális és bázikus alumínium szulfát és klorid hidrolízis termék- részecskék (HTR) kolloidkémia paramétereinek meghatározása, a HTR aggregációja kinetikájának és mértékének vizsgálata a só-koncentráció, a hozzáadott dózis, a víz pH-ja és alkalinitása,

az ionerősség, a bázikus só Al/OH molaránya és az alkalmazott keverés intenzitása, azaz a víztisztítás szempontjából legfontosabb paraméterek függvényében. Összefüggések megállapítása a HTR aggregálódásának mechanizmusa és a képződött aggregátumok szilárdsága között különböző intenzitású mechanikai keverés feltételeknél.

2. A víz lebegő anyagát modellező kaolin és bentonit szuszpenziók kationos és anionos polielektrolitokkal megvalósított flokkuláltatása törvényszerűségeinek, kinetikájának és mechanizmusának vizsgálata/meghatározása a hozzáadott polimer- mennyiség, a szilárd fázis- és elektrolit-tartalom függvényében.
3. Kaolin- és bentonit-szuszpensiók polimerek által megvalósított flokkuláltatása kinetikájának és a flokkulumok szilárdságának (képződésének, roncsolódásának és újraképződésének) vizsgálata a hozzáadott polimer töltésselőjelének, töltéssűrűségének és mennyiségének, valamint az alkalmazott nyíróerők intenzitásának (mechanikai és mágneses keverés) függvényében.
4. Kationos és anionos polielektrolitok adszorpciójának és ennek agyagásvány részecskék elektrokinetikai potenciáljára kifejtett hatásának vizsgálata. Összefüggések feltárása a polimer-adszorpció, a részecskék elektrokinetikai potenciálja, az adszorpciós réteg szerkezete és flokkuláltatás mechanizmusa között.
5. Anionos és kationos polimerek biner elegyei hatásának meghatározása kaolin és bentonit részecskék aggregálódásának kinetikájára, a képződött aggregátumok méretére és szilárdságára a hozzáadott polimer mennyisége, töltéssűrűsége, az elegy összetétele, valamint a szuszpenzió keverésének intenzitása és módja függvényében.
6. Hatékony vízkezelési eljárások kidolgozása alumínium sók, nagy molekulatömegű polielektrolitok és ezek elegyei alkalmazásával.

A fenti célkitűzések megvalósítására komplex vizsgálatokat folytattam, melyek magába foglalták: alumínium sók HTR fajlagos felületének, kaolin és bentonit részecskék, valamint HTR elektrokinetikai potenciáljának (mikoelektroforézis) és aggregálódása mértékének (kisszögű fényszórás és fényátersztés intenzitás-fluktuációja) meghatározását; polimer-adszorpció mérések agyagásvány részecskék felületén (kolloid titrálás és KOI meghatározás alapján).

2 A kutatási anyagok és módszerek ismertetése

2.1 Szuszpenziók

A flokkulációs kísérleteim során 0,1-1,5 %-os (tömeg) töménységű, desztillált vízben diszpergált bentonit és kaolin szuszpenziót alkalmaztam. Ezeket az anyagokat azért választottam, mert frakcionálással időben stabil szuszpenziót lehet belőlük készíteni, a részecskék tulajdonságai a vizsgálatok alatti időben nem változnak és a flokkulációs kísérletek során ezekkel a rendszerekkel jól reprodukálható eredmények érhetők el. A bentonit és kaolin az agyagásványok közül a legjelentősebbek, sokoldalúan használhatók a modern technológia különböző ágazataiban. Számos szerző alkalmazza ezeket az anyagokat a vizekben lévő lebegő anyagok modelljeként.

Mérések előtt a szuszpenziót, az agyagásvány mozsárban történő morzsolása után, desztillált vízben készítettem el. A jól felrázott szuszpenziót 10 percig 22 MHz -es frekvencián ultrahanggal kezeltem, a kapott rendszert 24 órán át ülepedni hagytam, majd a 24 óra alatt nem ülepedő frakciókból különböző töménységű szuszpenziókat készítettem. Általában a vizsgált frakció nem ülepedett ki 2-3 napon keresztül és alkalmas volt reprodukálható eredmények elérésére. A kísérletekhez a kiindulási szuszpenziót 20-100 szorosra hígítottam, oly mértékben, hogy a szuszpenzió PDA-2000 műszerrel mért R értéke ~0,8-1 körüli legyen (ld. alább).

Szuszpenziót minden esetben Mádról származó (kereskedelmi forgalomban kapható) bentonitból és kaolinból készítettem.

2.2 Polimer flokkulánsok

A felhasznált polimerek a svájci CIBA (előzőleg Allied Colloids Ltd.), illetve a SNF S.A., (Franciaország) cégek által gyártott polielektrolitok, elsősorban az akrilamid és ennek kationos, illetve anionos monomerek által módosított, különböző móltömegű és töltéssűrűségű kopolimerei *(a felhasznált polimerek elnevezését és főbb tulajdonságait a következő táblázat foglalja össze)*. Az alkalmazni kívánt polimer-oldatot a következőképpen készítettem. A száraz, por alakú polimert kis mennyiségű desztillált vízben 24 óráig duzzasztottam, majd növekvő vízmennyiséget hozzáadva fokozatosan feloldottam.

A legtöbb esetben a törzsoldat töménysége 0,25-1 g/l (0,025-0,1%) volt, amit a felhasználás előtt tovább hígítottam általában 0,01- 0,05 % koncentrációig. A kísérletekhez friss (1 hétnél nem öregebb) polimer-oldatot használtam.

1. táblázat: A felhasznált polimerek elnevezése és főbb tulajdonságai.

ELNEVEZÉS	MOLEKULATÖMEG	TÖLTÉS ELŐJEL	TÖLTÉS SÚRÚSÉG
<u>gyártó: CIBA</u>			
ZETAG8660	nagy	+	60mol%
ZETAG7563	közepes	+	40mol%
ZETAG7589	közepes	+	80mol%
„C” jelű polimer: alkil-akrilát-kvatener-ammónium és akrilamid kopolimere	$8-9 \cdot 10^6 D$	+	3,35 mmol/g
„F” jelű polimer: alkil-akrilát-kvatener-ammónium és akrilamid kopolimere	$5-6 \cdot 10^6 D$	+	3,14 mmol/g
PERCOL1697	$0,9-1 \cdot 10^6 D$	+	12,9 mmol/g
MAGNAFLOC1011	nagy	-	
MAGNAFLOC LT25	nagy	-	
<u>gyártó: SNF</u>			
SNFFO4115SH	$6-8 \cdot 10^6 D$	+	5mol%
SNFFO4125SH	$6-8 \cdot 10^6 D$	+	6mol%
SNFFO4350SH	$6-8 \cdot 10^6 D$	+	25mol%
SNF FO4440SH	$6-8 \cdot 10^6 D$	+	35mol%
SNFFO4550SH	$6-8 \cdot 10^6 D$	+	45mol%
SNFFO4800SH	$6-8 \cdot 10^6 D$	+	80mol%
SNFFO4400SSH	$8-9 \cdot 10^6 D$	+	30mol%
SNFAN905SH	$8-9 \cdot 10^6 D$	-	5mol%
SNFAN935SH	$8-9 \cdot 10^6 D$	-	35mol%

2.3 Hidrolizáló alumínium sók

Részletesen vizsgáltam a víztisztítás folyamataiban széleskörűen alkalmazott alumínium szulfát **(AS)** és az utóbbi években az Ukrán TA Kolloid-és Vízkémiai Intézetében (Kijev) szintetizált bázikus alumínium szulfát **(BAS)**, valamint bázikus alumínium klorid **(BAC)** hidrolízis termékeinek aggregációját a tisztítandó víz legfontosabb paramétereinek értéke (pH, hidrokarbonát-ion tartalom, ionerősség) és az alkalmazott nyíróerők nagyságának függvényében.

2.4 Tenzidek

A tenzidekkel folytatott vizsgálataim során hexadecil-piridinium-bromid **(HPB)** 0,5 m/m%-os oldatát használtam.

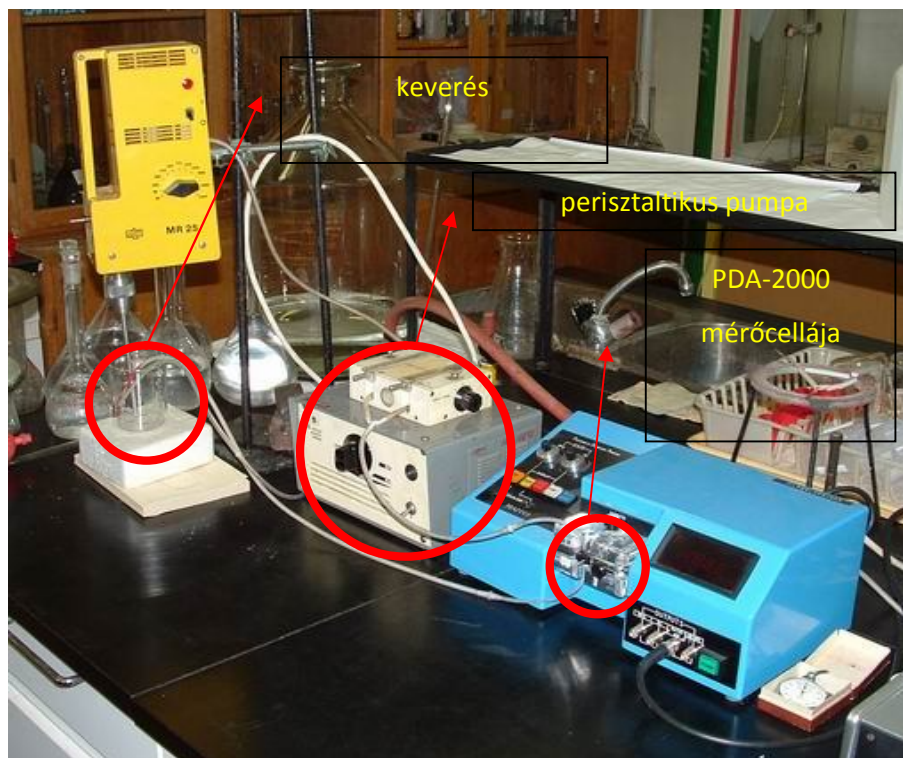
2.5 Az aggregáció mértékének meghatározása

A részecske aggregálódás időbeni változását átfolyásos rendszerben PDA2000 (Rank Brothers, UK) mérőműszer segítségével határoztam meg. A zavarosság fluktuációs vizsgálatok elvégzéséhez az 1. ábrán látható cirkuláló rendszerű mérőkört alkalmaztam, melynek elemei a következők:

- A vizsgálni kívánt diszperzióban a keverési feltételeket a MLW Prüfgerate-Werk (NDK) által gyártott MR25 típusú mechanikai keverő, illetve szabályozható fordulatszámú mágneses keverő (WiseStir MSH20D Dainah Scientific Co. Ltd.) biztosította, amely lehetővé teszi különböző sebességű keverés alkalmazását. Az általában használt keverés sebesség 50 fordulat/perc (mechanikai keverővel), illetve 90 f/p (mágneses keverővel) és 500 fordulat/perc (mechanikai keverővel), illetve 890 f/p (mágneses keverővel) volt. Ismerve a keverőlapát D legnagyobb átmérőjét, felhasználva első közelítésben a víz kinematikai ν viszkozitását ($1,004 \text{ mm}^2/\text{mp}$), a

$$Re = D^2 \omega / \nu \quad (1)$$

összefüggés alapján kiszámítottam az alkalmazott keverésnek megfelelő (Re) Reynolds-számot, amely 500 illetve 890 fordulat/perc esetén $Re=11937$, valamint 50 illetve 90 fordulat/perc esetén $Re=1193$ - re adódott. Ebből következik, hogy a lassú keverés (50 illetve 90 fordulat/perc) lamináris, a gyors (500 illetve 890 fordulat/perc) keverés pedig turbulens áramlást hoz létre a szuszpenzióban [1].



1. ábra: PDA-2000 berendezésről készült fénykép.

- A keverés alatt lévő diszperzió egy 3 mm átmérőjű flexibilis csőben a sebességszabályzón, illetve perisztaltikus pumpán áthaladva cirkulál a PDA-2000 mérőműszer részecskéket detektáló egységén keresztül.

- A szilárd részecskék különböző reagensek hatására bekövetkező aggregációjának mértékét a műszerrel a [2, 3, 4] tanulmányokban leírt módon vizsgáltam.

Az átlátszó flexibilis csövön áthaladó szuszpenzió egy kis térfogatában (jellemzően 1 mm³) lévő részét egy szűk fény-nyalábbal merőlegesen világítják meg. A szuszpenzió áthaladó fény-fluxus értékét érzékeny foto-detektor regisztrálja, amely a fényjelet elektromos jellé alakítja át. A fényjel egy nagy, az áthaladó fény átlag-intenzitását, azaz a szuszpenzió zavarosságát jellemző állandó fluxusból (**DC**), és egy, a megvilágított zónában megjelenő részecskék számát jellemző fluktuáló fluxusból (**AC**) tevődik össze. Kimutatták [2, 3, 4], hogy a fluktuáló jel négyzetes átlaga négyzetgyökének értéke (root-mean-square - **RMS**) arányos a részecskék darabszám szerint átlagolt koncentrációjával és méretével. Az **RMS** értékek jelentősen növekednek az aggregálódás kezdetével és csökkennek a folyamat végzetével. A kijövő jel mutatja az **RMS** és az $R=RMS/DC$ arány értékét is. Mindkettő alkalmazható az aggregálódás mértékének jellemzésére. A berendezésről készült fénykép az 1. ábrán látható.

A PDA-2000 műszer korai információval szolgál a rendszerben lejátszódó aggregálódási folyamatokról, akár már másodpercek elteltével a reagens szuszpenzióhoz való hozzáadása után.

2.6 Az aggregációs kísérletek metodikája

A szuszpenziók aggregáltatását többféle kísérletsorozatban vizsgáltam. Kísérleteim kezdeti szakaszában cirkuláló rendszerben, keverés nélkül, meghatároztam a polimer-koncentráció hatását a részecskék aggregálódásának mértékére különböző hígítású szuszpenziókban. E célból 50 ml szuszpenzióhoz változó mennyiségű- általában 0,1-20 ml - polimer-oldatot és desztillált vizet adagoltam oly módon, hogy a rendszer össztérfogata 100 ml legyen. A polimer-oldat hozzáadást követően elkezdtem az aggregáció mértékét jellemző **R** értékek leolvasását, amit 15 mp-ként ismételt meg. Az ábrákon a maximális flokkuláció értékét (ami a kísérlet 2.-ik vagy 3.-ik percében beállt) tüntettem fel a polimer-koncentráció függvényében.

Az ortokinetikus feltételnél végzett mérések során elsőként állandó lassú (50 ford/perc) keverési sebességet alkalmaztam, majd a következő fázisban részletesen vizsgáltam a rendszer különböző intenzitású keverésének hatását a flokkuláció lefolyására és a képződő flokkulumok stabilitására. Ebben az esetben is különböző mennyiségű polimert tartalmazó, azaz különböző mértékben flokkuláltatott diszperziót vizsgáltam. Tanulmányoztam egyforma mennyiségű (optimális flokkulációt előidéző) polimert tartalmazó diszperziókban a keverés intenzitásának hatását az

aggregátumok képződésére és roncsolására. Ebből a célból kb. 10 percre mértem az **R** értékeket a szuszpenzió állandó 0, 50, 100, 300, 500, 700 ford/perc sebességű keverése mellett.

Összehasonlító módon vizsgáltam a változó intenzitású keverés hatását a flokkulumok stabilitására. Ezekben a sorozatokban leggyakrabban az állandó lassú keverést (50 ford/perc), 20 vagy 30 másodpercen át intenzív keverési szakasszal (500 ford/perc) váltottam fel. Az intenzív keverési szakaszok alkalmazását több módon variáltam, így bizonyos esetekben a 0., 3. és 6. percben, míg máskor csak a 3. és 6. percben vagy 6. és 12. percben iktattam be.

2.7 Adszorpció vizsgálatok

A polimer-adszorpció a flokkuláltatás első szakasza. Fontos tudni, milyen adszorbeált mennyiségeknél következik be az intenzív flokkuláció. Tájékozódás céljából meghatároztam néhány jellegzetes polielektrolit adszorpció izotermáját bentonit részecskéken.

Ezt a flokkuláláshoz alkalmazott CIBA Ltd. által szintetizált minták közül az F és C jelű kationos, míg az SNF Ltd. által gyártottak közül a kationos FO4800SH és az anionos AN905SH jelű polielektrolit esetében végeztem el.

A polimer adszorbeált mennyiségét (***r***) a polimer oldat bentonit részecskékkal való érintkezés előtti és utáni koncentráció változásából számítottam. Az SNF polielektrolitok koncentrációját ezek oxidatív roncsolásához szükséges ***KOI*** érték alapján mértem. A C és F jelű polielektrolitok koncentrációját ezek töltéssűrűségéből számítottam, az utóbbit kolloidtitrálással határoztam meg.

A kémiai oxigénigényt a veszélyes hulladékok vizsgálatára vonatkozó 21978/14-86-os Magyar Szabvány alapján titrimetriás módszerrel határoztam meg.

2.8 Elektrokinetikai vizsgálatok Zeta plus műszerrel

Az adszorbeált polimer által előidézett flokkuláció mértéke és a polimerrel borított részecskék elektrokinetikai potenciáljának párhuzamos mérései alapján következtethetünk a flokkuláció mechanizmusára. Az elektrokinetikai vizsgálatokat Zeta Plus (Brookhaven Inc., USA) műszer segítségével végeztük a Kassai Műszaki Egyetem Környezetvédelmi Intézetében.

3 A dolgozat tartalmi összefoglalása

Dolgozatom célja a természetes és ipari szennyvizekben előforduló részecskék hidrolizáló alumínium sók, tenzidek és elsősorban polielektrolitok által előidézett aggregációja törvényszerűségeinek, mechanizmusának, valamint a képződött aggregátumok szilárdságának vizsgálata, ami elengedhetetlen a vízben lévő lebegő anyagok eltávolítása hatékonyságának növelése szempontjából.

Az *irodalmi áttekintésben* röviden ismertetem a kolloidstabilitás modern elméletét, az alumínium sók hidrolízis termékei által megvalósított víztisztítás mechanizmusait, tenzidek, polimerek és polimer- elegyek hatására bekövetkező részecske- aggregáció törvényszerűségeit, kinetikáját és mechanizmusát, valamint ennek alkalmazását a víztisztítási folyamatokban. Összefoglaltam a részecske-aggregáció vizsgálatának legismertebb módszereit.

Dolgozatom *„Anyagok és módszerek”* című fejezetében az alkalmazott vizsgálati módszerek főbb jellemzőit és a mérések elvégzéséhez használt anyagokat mutatom be (I. fent).

A *„Kísérleti eredmények és értékelésük bemutatása”* című fejezetben tárgyalom az alumínium sók hidrolízis-termékei tulajdonságait, aggregálódásuk mechanizmusát és a képződött aggregátumok szilárdságát a víz legfontosabb paramétereinek függvényében, a rendszer különböző időtartamú és intenzitású keverése feltételnél. Ismertetem agyagásvány-részecskék kationos tenzidek által megvalósított aggregációjának időbeni lefolyását és a képződött aggregátumok szilárdságát illető kísérleti eredményeimet.

Értekezésem központi problémája az agyagásvány szuszpenziókban kationos és anionos polielektrolitok adszorpciója következtében létrejött flokkulációs folyamatok kinetikájának, mechanizmusának, valamint a flokkulumok képződésének, roncsolódásának és lehetséges újraképződésének vizsgálata különböző időtartamú és intenzitású nyíróerők (keverés) hatására. Összességében két nagy gyártó (CIBA, Svájc és SNF, Franciaország) különböző móltömegű, töltéselőjelű és töltéssűrűségű 17 mintájának hatását vizsgáltam. Itt tárgyalom a polielektrolit adszorpció mérések eredményeit és ennek hatását kaolin és bentonit részecskék elektrokinetikai potenciáljára és aggregálódásának mértékére.

Az elvégzett komplex mérések alapján megállapítható, hogy:

1. az intenzív flokkuláltatásnak megfelelő polimer-koncentrációknál a rendszerbe bevitt polimer teljes mennyisége adszorbeálódik a részecskék felületén,
2. hatékony flokkuláltatás a részecskék elektrokinetikai potenciáljának széles intervallumában valósul meg,

3. kis mennyiségű anionos polielektrolit híg szuszpenziókban csak többértékű kationok jelenlétében képes aggregáltatni a kaolin és bentonit részecskéket,
4. a flokkuláltatás mértékének a bevitt polimer-mennyiségtől való függése drámaian megváltozik a szilárd fázis töménységének növelésével,
5. megválasztható a szuszpenzióknak egy optimális keverési rezsimje- a lassú és gyors keverés váltakozása –melynél a legnagyobb méretű és szilárdságú aggregátumok képződnek,
6. a részecskéket összekötő, anionos polimert és többértékű kationt tartalmazó komplex hidak kevésbé szilárdak és az általuk létrejött aggregátumok intenzív keverés hatására könnyebben roncsolódnak, mint a kationos polimerek jelenlétében képződött flokkulumok.

Az eredményekből következtetni tudtam a polielektrolitok által megvalósított flokkuláció mechanizmusáról: még a jelentős töltéssűrűségű, nagy molekulatömegű kationos polielektrolit adszorpciója által előidézett aggregáltatás sem tisztán a részecskék felületi töltése semlegesítésének eredménye, a folyamatban jelentős szerepet játszik a flokkuláció hídkötéses mechanizmusa is.

Bemutatom különböző töltéssűrűségű anionos és kationos polielektrolit-elegyek hatását kaolinit és bentonit részecskék elektrokinetikai potenciáljára és aggregáltatásuk időbeni lefolyására a hozzáadott dózis és adagolás sorrendjének függvényében. Az elegyekben szinergetikus hatást figyeltem meg, amit azzal magyaráztam, hogy a kationos polimer csökkenti a részecskék elektrosztatikus tasztítását, aggregatív állandóságát, elősegítve ezek közeledését, míg a kiterjedt, a felülethez kisszámú kötésponthoz kapcsolódó anionos polimer-láncok által megvalósul a részecskék polimer-hídkötéses flokkuláltatása. Ezeket az elképzeléseket alátámasztják a polielektrolit-elegyeknek a részecskék elektrokinetikai potenciáljára kifejtett hatásának vizsgálata eredményei. Ismertetem az általam elsőként vizsgált probléma, a polielektrolit-elegyekben képződött flokkulumok mechanikai szilárdságára (részecskeméret- változás különböző intenzitású keverés hatására) vonatkozó kísérleti eredményeimet.

A kísérletekben vizsgált anyagok, módszerek és a kidolgozott eljárások gyakorlati alkalmazási lehetőségeit a *függelékben* ismertetem.

Az alábbiakban felsorolt tézisekben megfogalmaztam dolgozatomban főbb új tudományos eredményeit.

Dolgozatomban 119 oldal terjedelmű, 58 ábrát és 11 táblázatot tartalmaz, 130 felhasznált irodalmi forrást dolgoz fel, ebből 120 idegen nyelvű.

4 Az új tudományos eredmények bemutatása (tézisek)

1. Meghatároztam alumínium szulfát (AS), alumínium klorid (AC), bázikus alumínium szulfát (BAS) és részben bázikus alumínium klorid (BAC) hidrolízise során képződött hidrolízis termékek nano-részecskéi aggregációjának kinetikáját és mértékét a só-koncentráció, a hozzáadott dózis, a víz pH-ja és alkalinitása, az ionerősség, a bázikus só Al/OH molaránya és az alkalmazott keverés intenzitása, azaz a víztisztítás szempontjából legfontosabb paraméterek függvényében. Megállapítottam, hogy az alumínium sók hidrolízis termék-részecskéi (HTR) aggregációjának időbeli lefolyása diszkrét módon, egyes domináns méretű frakciók képződésével valósul meg, azaz a primer aggregátumokból szekunder aggregátumok, az utóbbiakból még nagyobb tercier egységek stb. képződnek, nem pedig részecskék lerakódásával egy korábban képződött magra. Meghatároztam a BAS és BAC normális és elő-hidrolizált sóiból képződött HTR aggregátumok domináns frakcióinak méretét a fent említett paraméterek függvényében.
2. Vizsgáltam különböző intenzitású mechanikai keverés hatását az alumínium-sók HTR aggregátumainak képződésére, roncsolására és újraképződésére. Kimutattam, hogy a vizsgált sók hidrolízis termékeinek aggregátumai szilárdak és az intenzív keverés hatására bekövetkező roncsolás után könnyen képződnek újra, ha olyan vízben (pH 7,5, lúgosság 1 mmol/l) jönnek létre, ami elősegíti a kisméretű, jelentős elektrokinetikai potenciállal rendelkező, alacsony hidratáltság-fokú, főleg primer minimumban aggregálódó részecskék képződését. Nagyobb pH-val (9 felett) rendelkező és nagyobb lúgosság-tartalmú (3 mmol/l) vízben létrejött, az előzőhöz képest kisebb töltésű és nagyobb hidratáltság-fokú, nagyméretű, szekunder minimumban aggregálódó részecskék olyan aggregátumok képződéséhez vezetnek, amelyek keverés hatására könnyebben roncsolódnak és nehezebben rekonstruálhatók.
3. Elsőként vizsgáltam kationos tenzidek hatását bentonit-részecskék aggregációjának kinetikájára a reagens-dózis és keverés intenzitásának függvényében. Kimutattam, hogy a meghatározott optimális tenzid mennyiség jelenlétében képződő nagyméretű aggregátumok szilárdsága és a koagulálás sebessége - ellentétben a polimerekkel történő flokkuláltatással - csak kismértékben függ az alkalmazott nyíróerő nagyságától. A keverés intenzitásának növelése az aggregátumok méretének növekedéséhez vezet. A megfigyelt törvényszerűségeket azzal magyaráztam, hogy kationos tenzid jelenlétében megvalósuló neutralizációs koaguláció szilárd, kompakt, nehezen roncsolható aggregátumokat eredményez.

4. Kimutattam, hogy híg agyagásvány szuszpenziókban a hozzáadott kationos polielektrolitok mennyiségének növelésével az aggregáció mértéke először növekszik, majd csökken, míg tömény szuszpenziókban a polimer-koncentráció növekedésével a flokkuláció mértéke folyamatosan növekszik. A megfigyelt törvényszerűséget az adszorbeált polimer egyensúlyi állapotának a szilárd fázis koncentrációja növekedésével bekövetkező változásaival magyaráztam. Közepes és jelentős töltéssűrűségű kationos polielektrolitok hozzáadásával a flokkuláltatás a kaolin és bentonit részecskék elektrokinetikai potenciáljának széles intervallumában valósul meg, ami arra utal, hogy a flokkuláció mechanizmusában a felületi töltés-semlegesítés mellett a polimer híd-képződés is jelentős szerepet kap.
5. Részletesen vizsgáltam kaolin- és bentonit-szuszenziók kationos polimerek által megvalósított flokkuláltatásának kinetikáját és a képződött flokkulumok szilárdságát a hozzáadott polimer töltéssűrűségének és mennyiségének, valamint az alkalmazott nyíróerők intenzitásának (mechanikai és mágneses keverés) függvényében.
 - 5.1 Kimutattam, hogy az intenzív flokkuláltatás beindulásához szükséges polimer-mennyiség mellett a keverés intenzitásának növelése (50-700 ford/perc mechanikai keverővel) először az aggregátumok méretének növekedéséhez, majd csökkenéséhez vezet. A maximális méret eléréséhez szükséges keverési sebesség a hozzáadott polielektrolit szerkezetének, mennyiségének és töltéssűrűségének függvénye.
 - 5.2 Megállapítottam, hogy lassú (50 ford/perc) keverés alkalmazása kationos polimer-oldatokkal előidézett flokkulálás során minden esetben először meggyorsítja az aggregátumok képződését és ezek méretei a flokkuláns és a szilárd fázis mennyiségének emelésével növekednek, majd idővel csökkennek. Egy rövid intenzív (500 ford/perc) keverési szakasz beiktatása az aggregátumok méreteinek jelentős növekedéséhez vezet, amelyek a további huzamosabb lassú keverés feltételei mellett alig változnak. Optimális polimer mennyiség hozzáadása esetén a legnagyobb méretű és legszilárdabb flokkulumok képződése a lassú és gyors keverés kombinálása révén érhető el. A megfigyelt törvényszerűségeket az adszorbeált polimer-láncok konformációjának a keverés hatására bekövetkező változásaival és a részecskéknek az aggregátumokban való különböző elrendeződésével magyaráztam.
 - 5.3 Megállapítottam, hogy a különböző mennyiségű polielektrolitot tartalmazó aggregátumok eltérően viselkednek a nyíróerők intenzitásának növekedésével, nevezetesen: (a) a flokkuláció beindulásához szükséges minimális mennyiségű polielektrolitot tartalmazó szuszpenziókban, a keverés intenzitásának növelése először

az aggregáció növekedéséhez, majd csökkenéséhez vezet és (b) a flokkulációhoz szükséges optimális polielektrolit mennyiség többszörösének hozzáadása esetén a keverés sebességének növelése a képződött flokkulumok méretének jelentős növekedésével párosul, melyek a rendszer huzamosabb állandó intenzív keverésekor is csak kis mértékben roncsolódnak.

- 5.4 Kimutattam, hogy a kationos polielektrolit töltéssűrűségének hatása a flokkuláció kinetikájára elsősorban a szuszpenzió lassú keverésénél mutatkozik. A keverés intenzitásának növelésével a különböző töltéssűrűségű polielektrolitok jelenlétében képződött aggregátumok méretei közötti különbségek csökkennek. A kationos polielektrolit töltéssűrűségének növelésével a flokkulumok mérete és szilárdsága növekszik, ami a makroionok felülethez való affinitásának növekedésével magyarázható.
6. Kimutattam, hogy kis mennyiségű, nagy molekulatömegű anionos polimer önmagában nem flokkuláltatja a bentonit-szuszpenzió negatív részecskéit, de ennek kalcium vagy alumínium sókkal képzett elegyei igen hatékony flokkuláló szereknek bizonyulnak. Jelenlétükben az aggregáció, nagyméretű flokkulumok képződésével igen gyorsan játszódik le, melyek lassú keverés hatására nem roncsolódnak. Ugyanakkor anionos polimer jelenlétében a flokkulumok sokkal kisebb keverési intenzitásnál képződnek, ill. esnek szét, mint kationos polimer alkalmazása esetében, amit a flokkulációt előidéző többértékű fém-ionokkal összekapcsolt polimer-hidak aránylag könnyű szétszakíthatóságával, kis szilárdságával hoztam összefüggésbe.
7. Empirikus módszert dolgoztam ki a polimerek által előidézett flokkuláció hatékonyságának összehasonlítására különböző típusú (mágneses és mechanikai) keverőkkel kevert szuszpenziókban. Az alkalmazott keverő berendezéseknek a képződő aggregátumok méretére kifejtett hatása közötti összefüggést kationos polielektrolitot tartalmazó bentonit szuszpenziókban az alábbi regressziós egyenlettel határoztam meg
- $$M=1,8 \cdot L+11,1$$
- ahol: M a mágneses, L a mechanikai keverő berendezésre jellemző fordulatszám/perc érték.
- A fenti egyenlet segítségével meghatározhatóak azok a keverési sebesség-értékek, melyek alkalmazása esetén mindkét keverő berendezésnek a képződő aggregátumokra kifejtett hatása hasonló, azaz nagyjából egyforma méretű és szilárdságú flokkulumok képződése érhető el.
8. Meghatároztam anionos és kationos polimerek biner elegyeinek hatását kaolin és bentonit részecskék aggregálódásának kinetikájára, a képződött aggregátumok méretére és

szilárdságára a hozzáadott polimer mennyisége, töltéssűrűsége, az elegy összetétele és a szuszpenzió keverésének intenzitása függvényében. Kis és közepes töltéssűrűségű polielektrolit-elegyek flokkuláltató hatásában szinergizmust figyeltem meg, melynek mértéke az elegy komponensei adagolási sorrendjének függvénye: a legnagyobb méretű aggregátumok a kationos polimer, majd az anionos polimer késleltetett adagolása feltételénél képződnek. Kezdeti rövid intenzív keverés alkalmazása jelentősen meggyorsítja az aggregátumok képződését és növeli ezek méretét függetlenül a komponensek hozzáadásának sorrendjétől. Egy kezdeti gyors keverés utáni huzamos lassú keverési szakaszban a képződött flokkulumok méretei tovább nem változnak, ami ezek jelentős szilárdságára utal. A megfigyelt törvényszerűségeket a polielektrolit-elegyek adszorpciós rétegének konformációjával magyaráztam (l. alább).

9. Meghatároztam különböző töltéssűrűségű anionos és kationos polielektrolit- elegyek hatását agyagásvány-részecskék elektrokinetikai potenciáljára, a közeg pH értéke, a hozzáadott dózis és adagolás sorrendjének függvényében. Megállapítottam, hogy az elegyekben a részecskék (minden esetben negatív) elektrokinetikai potenciál értékét a hozzáadott anionos polimer mennyisége határozza meg, függetlenül a minta töltéssűrűségétől, az elegy összetételétől és a komponensek hozzáadásának sorrendjétől. A megfigyelt törvényszerűségek jól értelmezhetők, ha feltételezzük, hogy a polimer-elegyben a kationos polielektrolit nagyszámú, főleg elektrosztatikus kötéssel kapcsolódik a felülethez, ezen vékony adszorpciós réteget képezve, míg az anionos polimer szegmensei csak kisszámú kötéspontot létesítenek a negatív töltésű felülettel, hosszú hurkok és láncvégek, azaz vastag réteg képződésével, melyben a kationos polimer-réteg elrejtve marad. Ezzel magyarázható, hogy a részecskék zéta-potenciál értékét és aggregálódásra való képességét a periférikus anionos szegmensek határozzák meg.

5 Az eredmények gyakorlati hasznosíthatósága

5.1 Alkalmazás élővízi iszapok sűrítésére

A Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Karának Eljárástechnikai Tanszékén „Élővizek iszap-mentesítése hidromechanizációval, komplex iszapkezelés” című project keretében 2006-ban nyílt lehetőségem olyan kisüzemi méretű technológia/ berendezés kifejlesztésében részt venni, amellyel az élővizekből kitermelt kis koncentrációjú iszap sűríthető, amely az iszap szállítását, ill. a feldolgozását és hasznosítását is lehetővé teszi. Jómagam Fajtl József egy. docens felkérésére és közreműködésével a fenti projekt keretében laboratóriumi kísérleteket végeztem polielektrolitok, alumínium sók és ezek biner elegyei iszapkezelésre (sűrítésre) való felhasználása témakörben.

Meghatároztam a leggyorsabb ülepedés eléréséhez szükséges optimális hozzáadott polimer-mennyiséget. Az elvégzett kísérletek alapján a legjobban sűríthetőnek a 0,07-0,08 mg/g (0,25 mg/l hozzáadott polimer) Magnafloc LT 27 polimert tartalmazó 60-70 g/l szemcsekoncentrációjú iszap bizonyult. Ebben az esetben 5 mg Magnafloc LT 27 hozzáadása szükséges 1 l 60-70 g/l-es töménységű iszap szuszpenzióhoz. Ez a polimer-mennyiség nem közelíti meg a polimer toxicitás értéket, így élővizek iszapjának sűrítésére a kidolgozott kisüzemi rendszerben kockázatmentesen alkalmazható.

5.2 Alkalmazás a szennyvíztisztításban

“Kis méretű szennyvíztisztító és víz újrahasznosító berendezés fejlesztése” című project keretében 2009-től lehetőségem nyílt különböző típusú flokkuláló és koagulálószeres hatásának szennyvíziszapokra gyakorolt hatásának vizsgálatára. A munka fő célkitűzése a kínai fél által kidolgozott kisméretű, JDL-MBR-50E típusú szennyvíztisztító berendezés teljesítményének fokozása. A tisztítási határfok növelése céljából vizsgáltuk hidrolizáló vas-és alumínium sók, ezek elegyei, valamint nagy-molekulatömegű kationos polimer hatását a sajóbábonyi és sajószentpéteri kommunális szennyvizekben fellelhető szerves és lebegő anyagok eltávolításának mértékére.

Kimutattuk, hogy a fenti szennyvizek hatékonyan tisztíthatók meghatározott mennyiségű vas-klorid és annak alumínium-szulfáttal képzett elegyének adagolásával pH 7,4 érték mellett. Ezeknél a feltételeknél a sajóbábonyi kommunális szennyvíz KOI értéke a harmadára, a sajószentpéteri szennyvíz KOI-ja (csak vas-klorid adagolása mellett) szintén a kiinduló érték egy-harmadára csökkent. Mindkét szennyvíz össz-foszfor tartalma a kezelés során a kiinduló érték egy-tizedére esett vissza, míg az ammónium tartalom csökkenése csak kismértékben volt megfigyelhető. A szennyvízben a

hidrolizáló vas- klorid, illetve vas-klorid+ alumínium szulfát elegy oldatából képződött hidroxid csapadék 15-17 perc alatt kiülepszik és az üledék további tömörülése (zsugorodása), a legkisebb térfogatú csapadék képződése a folyamat 30. percéig lényegében befejeződik. Ez azt jelenti, hogy a kezelendő víz tartózkodási ideje a tervezett ülepítőben kb. 30 percre becsülhető.

6 Summary

Aggregation of dispersed particles plays an important role during phase separation processes, in particular in the course of water conditioning and treatment. Typically, these processes are initiated or enhanced by adding hydrolysing salts or high molecular polymeric flocculants to the water to be treated. Efficiency of these processes depends on a big number of factors; some laws, kinetics and mechanisms of coagulation by hydrolysing salts/flocculation by polymers are well known, others need further clarifying.

The aim of my study was:

- to elucidate the kinetics, degree and mechanisms of aggregation of (mainly used in water treatment) normal and basic aluminium salts hydrolysis product particles (HPP), as well as the strenght of aggregates formed as a function of the water parameters and surface characteristics of the HPP;
- to establish the effect of cationic and anionic polyelectrolytes and their binary mixtures on the electrokinetic potential, kinetics, degree and mechanisms of flocculation of kaolin and bentonite particles (models of suspended matter in waters) vs. polymers dose, charge density of added polyelectrolyte, solid content, type and concentration of electrolytes in suspension;
- to establish the effect of shear conditions (mixing with different mode and rate) on the strength of flocs, their formation, destruction and ability for reconstruction in the presence of different amounts of cationic and anionic polyelectrolytes and their binary mixtures;
- to develop efficient water treatment methods using hydrolysing aluminium salts and polymeric flocculants.

To solve these problems, I have performed a complex study including measurements of the aluminium salts HPP surface area, electrokinetic potential (by microelectrophoresis) and size of aggregates (by intensity fluctuations of the transmitted light and small-angle light scattering) formed from HPP or clay mineral particles as well as determination of polymer adsorption on solid surfaces (by colloid titration or COD measurements).

The major results of the study can be summarized as follows:

1. The size, surface area, electrokinetic potential, rate of aggregation, stability and break-up of aggregates formed from aluminium sulphate, basic aluminium chlorides and sulphates hydrolysis product particles (HPP) as a function of the salt dosage, pH, alkalinity and ionic strength of the water, OH/Al ratio in the basic salt molecule as well as shear conditions (intensity of stirring) of the system has been determined. A relationship between the particles size, degree of their hydration and electrokinetic potential, and degree and mechanisms of HPP aggregation/stability of aggregates is established. The efficiency of aluminium salts HPP in removal of dispersed particles (kaolin) from water is demonstrated. It has been shown that at sufficiently high coagulant doses the efficiency of colloids removal by "sweep" coagulation is much higher than the purification by charge neutralisation mechanism that is characteristic for low salt doses. The investigations performed testify that aluminium sulphate HPP aggregates formed in a model water with parameters that facilitate appearance of small particles with relatively high charge and zeta-potential values, low degree of hydration and with interaction of particles predominantly in the primary minimum, are stronger and more easily re-formed after their breakage during intensive stirring, than aggregates built of particles with lower charge, higher initial particle size and hydration, aggregating in the secondary minimum.
2. It has been shown that at optimum cationic surfactant dose, the rate of coagulation of clay mineral particles and strength of aggregates are practically independent of the intensity of stirring the system. An increase of the stirring rate is accompanied by an increase of the size of aggregates. The regularities established are explained by neutralization coagulation of suspensions which results in formation of strong, compact aggregates hardly destructed by intensive shear.
3. It has been shown that in dilute suspensions the degree of particles aggregation vs. added amount of flocculants reveals a maximum, whereas in concentrated suspensions it continuously increases. This was explained by changes in the equilibrium state of adsorbed macromolecules on the surface. Flocculation of kaolin and bentonite suspensions by cationic polyelectrolytes occurs in a broad interval of (negative and positive) electrokinetic potential of particles which indicates, alongside with the surface charge neutralization, the important role of polymer bridges formation in the mechanism of aggregation.
4. The effect of Zetag and SNF FO grade cationic polyelectrolytes on the kinetics of aggregation and size of flocs in bentonite and kaolin suspensions has been studied as a function of the polymer dose, its charge density, intensity and regimes of stirring the system, the type of

stirrer (mechanic and magnetic). It is shown that an optimum stirring regime exists – alternating the slow and fast stirring- at which the biggest and most stable flocs are formed. The rate of aggregation and the flocs size increases with increasing the polyelectrolyte dose (in flocculation regime concentration zone) and its charge density independently of the intensity of shear. The effect of the reagent charge density on the kinetics of flocculation is revealed at low stirring rates, and with increasing its intensity the differences between size of aggregates for polymers of different charge are nivelling. An empirical method is developed to compare the flocculation capacity of polymers in suspensions subjected to stirring with stirrers of different type.

5. Small amounts of high-molecular anionic polymers have no effect on the stability of clay mineral suspensions but their mixtures with calcium or aluminium salts turned to be very efficient flocculating agents. Addition of such mixtures results in quick formation of big aggregates at relatively slow mixing conditions that can be easily destructed by moderate stirring the system. This can be explained by low strength of complex bridges between particles containing both polyelectrolyte and multivalent cations.
6. The effect of binary mixtures of cationic and anionic electrolytes on the kinetics of aggregation, size and strength of flocs formed from kaolin and bentonite particles as a function of the polymer dose, its charge density, sequence of the components addition and the intensity of stirring the system has been studied in detail. A synergism in the flocculation capacity in mixtures of moderate and weakly charged polyelectrolytes was observed; the biggest aggregates have been fixed at condition of adding first the cationic polymer then the anionic one. An initial intensive short stirring the suspension accelerates the aggregation process and increases the size of flocs independently of the sequence of addition of the polymers. It has been also shown that in mixtures of cationic and anionic polyelectrolytes, the ζ -potential of particles is determined by the adsorbed amount of anionic polymer independently of the charge density of polyelectrolyte and way of addition of the mixture components to the suspension. The regularity observed was explained by features of polyelectrolytes conformation in adsorbed mixed polymer layers.

7 A disszertáció témájában született publikációk listája

7.1 Folyóiratban megjelent cikkek

1. Bárány S., **Mészáros R.**: Alumínium sók hidrolízis termékeinek nanorészecskéi és alkalmazásuk a víztisztításban, Magyar Kémiai Folyóirat 112 évf. pp.56-71, 2006
2. **R. Mészáros**, S. Bárány: Strength of flocs formed from aluminium sulfate hydrolysis product particles, Progr. Colloid Polym. Sci. vol 135. pp. 70-76, 2008
3. S. Bárány, **R. Mészáros**, I. Kozakova, I. Skvarla: Kinetics and mechanism of flocculation of bentonite and kaoline suspensions with polyelectrolytes and strength of flocs formed, Colloid Journal, 71, no. 3, pp. 291-298, 2009
4. **R. Mészáros**, S. Barany, I. Solomentseva, Effect of hydrodynamic conditions on the kinetics of flocculation of bentonite suspensions and strength of flocs, Colloid Journal, 72, no. 2, pp. 1-9, 2010

7.2 Kiadványban megjelent publikációk

1. S. Bárány, I. Solomentseva, **R. Mészáros**: Kinetics of destruction and recontruction of aggregates formed from the aluminium salt hydrolysis products, microCAD Nemzetközi Konferencia, Miskolc, pp. 23-30, 2004
2. **Mészáros R.**, Bárány S.: Agyagásvány szuszpenziók flokkuláltatása polimerekkel, 11. Int. Conf of Chem., Kolozsvár, pp. 387-390, 2005
3. Bárány S., **Mészáros R.**: Alumínium sók hidrolízis termékei és alkalmazásuk a víztisztításban, 11. Int. Conf of Chem., Kolozsvár, pp. 226-230, 2005
4. S. Bárány, **R. Mészáros**: The effect of mixing on stability and break up of aggregates formed from aluminium sulfate hydrolysis products, Mat. Sci. and Eng., Miskolc, vol 33., pp. 37-47., 2007
5. **R. Mészáros**, S. Bárány: Strength of flocs formed from clay mineral particles in the presence of polyelectrolytes, microCAD Nemzetközi Konferencia, Miskolc, pp. 89-93, 2007
6. **Mészáros R.**, Bárány S.: Agyagásvány szuszpenziók flokkuláltatása polimerekkel és alkalmazása élővízi iszapok sűrítésére, Tavaszi Szél, Budapest, pp. 96-102, 2007
7. **R. Mészáros**: Strength of flocs formed from clay mineral particles in the presence of polyelectrolytes, MAK Dokt. Fóruma, Miskolc, pp. 20-24, 2007

8. **Mészáros R.:** Agyagásvány szuszpenziók flokkuláltatása különböző töltésselőjelű polielektrolitokkal, Konf. a Magyar Tud Ünnepe Alk., Sopron, pp. 41-44, 2008

7.3 Konferenciákon elhangzott előadások

1. **Mészáros R.:** Agyagásvány szuszpenziók flokkuláltatása polimerekkel, XXVII. OTDK, Gödöllő, 2005
2. S. Bárány, I. Solomentseva, T. Chambino, **R. Mészáros:** Kinetics of destruction and reconstruction of aggregates formed from aluminium sulfate hydrolysis products, XVII. Europ. Chem. at Interfaces. Conf., Loughborough, UK, 2005
3. **R. Mészáros:** The effect of mixing on stability and break up of aggregates formed from aluminium sulfate hydrolysis products, 11. Int. Stud. Conf. on Env. Prot. and Rural Dev., Mezőtúr, 2005
4. **Mészáros R.:** Agyagásvány szuszpenziók flokkuláltatása polimerekkel, 11. Int. Stud. Conf. on Env. Prot. and Rural Dev., Mezőtúr, 2005
5. **Mészáros R.:** Agyagásvány szuszpenziók alumínium sók, tenzidek és polimerek általi flokkuláltatása, X. Orsz. Fokt. Környtud. Diákkonf., Eger, 2006
6. **Mészáros R.:** A Tisza-tó feliszapolódásának megelőzése érdekében alkalmazott módszerek összefoglalása, X. Orsz. Fokt. Környtud. Diákkonf., Eger, 2006
7. S. Bárány, T. Chambino, A. Correira, **R. Mészáros:** Strength of flocs formed from clay mineral particles in the presence of polyelectrolytes, Polyelectrolytes Int. Conf., Drezda, 2006
8. **Mészáros R.:** Agyagásvány szuszpenziók alumínium sók, tenzidek és polimerek általi flokkuláltatása, 12. Int. Stud. Conf. on Env. Prot. and Rural Dev., Mezőtúr, 2006
9. **Mészáros R.:** A Tisza-tó feliszapolódásának megelőzése érdekében alkalmazott módszerek összefoglalása, 12. Int. Stud. Conf. on Env. Prot. and Rural Dev., Mezőtúr, 2006
10. S. Bárány, **R. Mészáros:** Kinetics of destruction and reconstruction of aggregates formed from the aluminium salt hydrolysis products, 9. Int. Conf. on Coll. Chem., Siófok, 2007
11. **R. Mészáros:** Strength of flocs formed from clay mineral particles in the presence of polyelectrolytes, MAK Dokt. Fóruma, Miskolc, 2007
12. **R. Mészáros,** S. Bárány, T. Chambino, A. Correira: Strength of flocs formed from clay mineral particles in the presence of polyelectrolytes, 1. ERA Chem. Conf., Autrans, France, 2007
13. **Mészáros R.:** Agyagásvány szuszpenziók alumínium sók, tenzidek és polimerek általi flokkuláltatása, XXVIII. OTDK, Győr, 2007

14. **Mészáros R.:** Alumínium sók hidrolízis termékeinek nanorészecskéi és alkalmazásuk a víztisztítás folyamataiban, XXVIII. OTDK, Győr, 2007
15. **R. Mészáros:** Flocculation of bentonite particles in the presence of polyelectrolytes, 13. Int. Stud. Conf. on Env. Prot. and Rural Dev., Mezőtúr, 2007
16. S. Bárány, **R. Mészáros:** Nanoparticles of aluminium salts hydrolysis products and their use in water treatment, Porcelain Symp., Debrecen, 2008
17. **Mészáros R.:** Bentonit szuszpenziók flokkuláltatása különböző töltéserősségű polielektrolitokkal, MAK Dokt. Fórum, 2008
18. S. Bárány, I. Kozakova, **R. Mészáros**, J. Skvarla: Kinetics and mechanisms of aggregates formation and destruction of polymer containing clay mineral particles, 22. Conf. of the Europ. Coll. and Int. Soc., Kraków, 2008
19. **Mészáros R.:** Bentonit szuszpenziók flokkuláltatása különböző töltéserősségű polielektrolitokkal, 14. Int. Stud. Conf. on Env. Prot. and Rural Dev., Mezőtúr, 2008
20. **Mészáros R.:** Bentonit szuszpenziók flokkuláltatása különböző töltéssűrűségű polielektrolitokkal, 14. Int. Stud. Conf. on Env. Prot. and Rural Dev., Mezőtúr, 2008
21. **Mészáros R.:** Keverés módjának hatása agyagásvány szuszpenziók flokkuláltatására, 14. Int. Stud. Conf. on Env. Prot. and Rural Dev., Mezőtúr, 2008
22. **Mészáros R.:** Agyagásvány Szuszpenziók polielektrolitok általi flokkuláltatásának kinetikája és a képződött flokkulumok szilárdsága (PhD munka bemutatása), MTA Kolloidkémiai és Anyagtudományi Munkabizottság ülése, Mátrafüred, 2009
23. **Mészáros R.:** Polielektrolit elegyek szinergetikus hatásának vizsgálata az aggregátumképzésre agyagásvány szuszpenziókban, 15. Int. Stud. Conf. on Env. Prot. and Rural Dev., Mezőtúr, 2009
24. Zákányi B., **Mészáros R.:** Emulzióbontás új megvilágításban, 15. Int. Stud. Conf. on Env. Prot. and Rural Dev., Mezőtúr, 2009

8 Felhasznált irodalom

- 1 Shaw D.J.: Bevezetés a kolloid és felületi kémiába, Budapest, Műszaki Könyvkiadó, 1986.
- 2 Gregory J.: Progress in Filtration and Separation, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- 3 Gregory J.: Adv. Coll. Interf. Sci., 147–148, 2009, 109.
- 4 Gregory J, Chung H.: J Water Supply Res Technol AQUA, 44, 1995, 125.