

Doktori (Ph.D.) értekezés

**SZÉNHIDROGÉN-SZÁRMAZÉKOK MEGKÖTŐDÉSE
KÜLÖNBÖZŐ SZERKEZETŰ SZORBENSEKEN
ÉS
FOTOOXIDÁCIÓS LEBONTÁSUK
TiO₂-FOTOKATALIZÁTOR SZUSZPENZIÓKBAN**

**Pernyeszi Tímea Judit
okleveles vegyész**

**Témavezető: Dr. Dékány Imre
egyetemi tanár
az MTA levelező tagja**

**Szegedi Tudományegyetem, TTK
Kolloidkémiai Tanszék
Szeged, 2002**

TARTALOMJEGYZÉK

	oldal
1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK.....	3
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	5
2.1. Az aszfaltének mint kőolaj-komponensek jellemzése és szerepe a kőolajtermelésben.....	5
2.2. Az aszfaltének adszorpciójának és deszorpciójának jellemzése.....	10
2.3. A szerves molekulák lebontása TiO ₂ -fotokatalizátor alkalmazásával szilárd/folyadék határfelületen.....	16
3. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK.....	28
3.1. Kísérleti anyagok.....	28
3.2. Kísérleti módszerek.....	30
3.2.1. A N ₂ adszorpciós izotermák meghatározása.....	30
3.2.2. A röntgendiffrakciós mérések.....	31
3.2.3. A kisszögű röntgenszórás.....	31
3.2.4. Az aszfaltén oldatadszorpciós izotermák meghatározása.....	32
3.2.5. A mikrokolorimetriás mérések.....	32
3.2.6. Az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok.....	32
3.2.7. A deszorpció alkalmazása az aszfaltének eltávolítására dinamikus (áramlásos) körülmények között nagy hőmérsékleten és nagy nyomáson.....	33
3.2.8. A fotokatalitikus oxidáció alkalmazása a szerves anyagok részleges eltávolítására.....	34
4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELESÜK.....	36
4.1. Az aszfaltének adszorpciójának jellemzése talajkomponenseken és természetes kőzeteken.....	36
4.1.1. Az adszorbensek szerkezetének és felületi tulajdonságainak jellemzése kisszögű röntgenszórással és N ₂ adszorpcióval.....	36
4.1.2. Az aszfaltén adszorpciós izoterma meghatározása jó oldószerből és lecsapószer/oldószer elegyekből talajkomponenseken és természetes kőzeteken.....	46
4.1.3. Az aszfaltének felületi hidrofobizálásának jellemzése szerkezetvizsgálati módszerekkel.....	53
4.1.3.1. A N ₂ adszorpciós izotermák analízise.....	53
4.1.3.2. A röntgendiffrakciós mérések eredményei.....	53
4.1.3.3. A kisszögű röntgenszórás eredményei.....	55
4.1.3.4. A mikrokolorimetriás mérések eredményei.....	57
4.1.3.5. Az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok eredményei.....	58

4.2.	Az aszfaltének adszorpciójának és deszorpciójának jellemzése pórusos szorbensen dinamikus (áramlásos) körülmények között nagy hőmérsékleten és nagy nyomáson.....	61
4.2.1.	Az aszfaltén adszorpció izotermák meghatározása a porózus hidrofil és hidrofób szilikagélén.....	61
4.2.2.	Az aszfaltén deszorpciója a porózus, hidrofil szilikagél felületéről...	62
4.2.3.	Az aszfaltén deszorpciója okozta szerkezeti változások jellemzése szerkezetvizsgálati módszerekkel.....	65
4.2.3.1.	A N ₂ adszorpció izotermák analízise.....	65
4.2.3.2.	A kisszögű röntgenszórás eredményei.....	68
4.2.3.3.	Az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok eredményei.....	72
4.3.	A szerves anyagok fotokatalitikus oxidációja TiO ₂ vizes szuszpenziójában.....	75
4.3.1.	A vízzel emulgeált kőolaj lebontása TiO ₂ híg vizes szuszpenziójában.....	75
4.3.2.	A β-naftol, a kőolaj és az aszfaltén lebontása TiO ₂ -tartalmú agyagásvány tömény vizes szuszpenziójában.....	77
5.	ÖSSZEFOGLALÁS.....	84
6.	SUMMARY.....	87
7.	ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK.....	90
8.	FÜGGELÉK.....	93
9.	IRODALOMJEGYZÉK.....	98

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITÚZÉSEK

A kőolajban található aszfaltének különböző szerkezetű szorbenseken (réteges szerkezetű agyagásványok, porózus szilikagél, kőzetminták) történő adszorpciójának–deszorpciójának tanulmányozása két szempontból is jelentős. Egyrészt a talajkomponenseken és a tárolókőzeteken adszorbeált aszfaltén mennyisége és annak leszorítása az IOR/EOR eljárások kidolgozásában játszik fontos szerepet, másrészt az aszfaltén/szilárd kölcsönhatások jellemzése, a szénhidrogén-származékok eltávolításának és lebontásának tanulmányozása új eredményeket hozhat a környezeti kémiában.

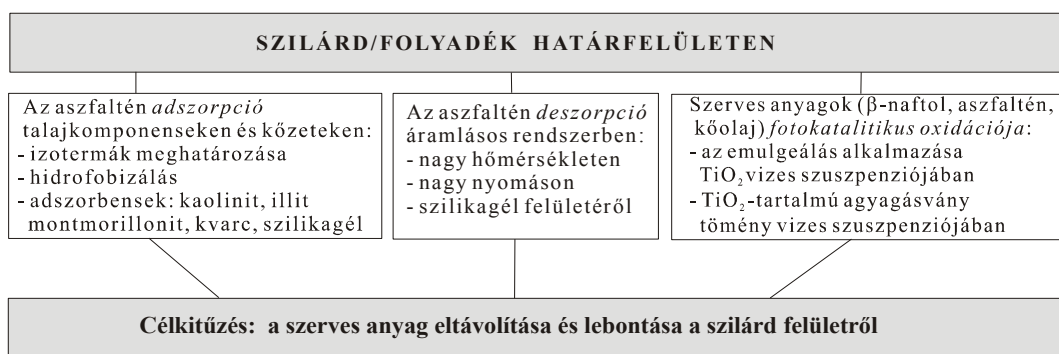
Mivel a kőolaj az ipari termelés és feldolgozás szintjén, valamint környezetünkben is komoly problémákat okozó, nehezen lebontható és eltávolítható komponensei az aszfaltének, ezért elsősorban ezen vegyületek adszorpció tulajdonságait és hidrofobizáló hatásait vizsgáltam talajkomponenseken, különböző jól definiált adszorbenseken és kőzeteken. Tekintettel arra, hogy a kőolajtermelő kutaknál az ún. kúttalpnál a nyomáscsökkenés miatt az aszfaltének és a paraffin-származékok lerakódnak a pórusokban, és ezáltal csökken a kőolaj áramlási sebessége, csökken a kutak termelése, a felszín alatti körülményeket modellezve – ahol nagy a hőmérséklet és nagy a nyomás – tanulmányoztam a kőzetkomponensekkel kölcsönhatásba kerülő szénhidrogén-származékok eltávolításának (deszorpciójának) egyik lehetséges mód-szerét pórusos adszorbensen. A kőolaj szállítása miatt a tengeri és folyami hajózásból a felszíni vizeinkbe kerülnek azok a szénhidrogén-származékok, amelyek a felszín alatti kőolajvezetékekből és tartályokból is kiszivároghatnak, rosszabb esetben eláraszthatják a talajt és bekerülhetnek a talajvízbe. Környezetvédelmi vonatkozásában tartottam fontosnak a kőolaj és komponenseinek eltávolítását, valamint azok lebontását talajok vizes közegű szuszpenzióiban, megvalósításához a heterogén fotokatalízist alkalmaztam, amely napjainkban is rohamosan fejlődő kutatási terület.

A szénhidrogének nehéz frakciói és az aszfaltének erősen kötődnek a különböző felületi tulajdonságú talajkomponenseken és tárolókőzeteken. A szénhidrogén-szennyezők eltávolítása két gyakorlati jelentőségű területen is indokolt:

- a kőolajtermelésben: a szénhidrogének tárolókőzetek felületéről történő leszorítása,
- a környezetvédelemben: a talajok és a felszíni vizek szénhidrogénektől való mentesítése.

E két terület vonatkozásában a disszertációm konkrét célkitűzései a következők voltak (1. ábra):

1. A különböző talajkomponensek (réteges agyagásványok) és tárolókőzetek szerkezetének, porozitásának és felületi tulajdonságainak jellemzése N₂ adszorpcióval és kisszögű röntgenszórással (SAXS).
2. Az aszfaltén adszorpciós izotermák meghatározása jó (aromás) oldószerből (toluol) és különböző koncentrációjú lecsapószer/oldószer elegyekből (n-heptán/toluol) pórusos adszorbenseken.
3. Az adhéziós kölcsönhatások, az adszorpció okozta hidrofobizálás és szerkezeti változások jellemzése a következő vizsgálati módszerekkel: N₂ adszorpció, röntgendiffrakció (XRD), kisszögű röntgenszórás (SAXS), mikrokalorimetria, infravörös spektroszkópia (FT-IR).
4. A nyomás (P = 10, 40 és 80 bar) és a peptizátor hatású adalékanyag szerepének vizsgálata az aszfaltén deszorpciójában pórusos felületről, áramlásos rendszerben és nagy hőmérsékleten (T = 50, 90 és 150 °C).
5. Az emulgeálás módszerének alkalmazása vízben rosszul oldódó szénhidrogének fotooxidációs lebontásában. Modellvegyület (β-naftol) és környezetreleváns szennyezőanyagok (aszfaltének, kőolajok) eltávolításának és lebontásának vizsgálata szilárd/folyadék határfelületen teljes szerves széntartalom (TOC) meghatározásával TiO₂ P25 fotokatalizátor-tartalmú tömény bentonit vizes szuszpenziójában.



1. ábra

A disszertáció célkitűzései

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Az aszfaltének mint kőolaj-komponensek jellemzése és szerepe a kőolajtermelésben

Boussingault alkotta meg az "aszfaltén" szót Franciaországban 1837-ben, aki ebben az időben Franciaország keleti részén és Peruban talált bitumenek (aszfalt) alkotójaként jellemezte az anyagot. Tekintettel arra, hogy hasonlított az eredeti aszfaltra, az "aszfalt" desztillációs maradékából kinyert, alkoholban oldhatatlan és terpentinolajban jól oldódó, szilárd halmazállapotú anyagként definiálta. A kutatások ma már kiterjednek más széntartalmú forrásokból származó frakciókra is, mint pl. a kőszénre vagy az agyagos olajpalára [1,2]. Ezzel a kiterjesztéssel bővítették az aszfaltének kutatását a kémiai szerkezet és a kolloidkémiai tulajdonságok vonatkozásaiban is.

Az aszfalténfrakció molekulái a legnehezebb kőolaj-komponensek közé tartoznak. Klasszikus definíciójuk az olajmaradék különböző oldószerekben, kis molekulatömegű n-paraffin szénhidrogénekben és benzolban való oldékonysági tulajdonságán alapszik, amely szerint jól oldódnak aromás oldószerekben és szén-diszulfidban, de oldhatatlanok paraffin szénhidrogénekben [2,3,4]. Oldékonysági tulajdonságuk olyan fizikai sajátosságok eredménye, amelyek a kémiai szerkezetből következnek.

A különböző forrásokból származó és különböző oldószerekkel leválasztott aszfalténfrakciók elemi összetétele, ennek megfelelően molekulatömege és polaritása is jelentősen változik, ugyanakkor közös amfifil sajátosságot mutatnak, mert poláris és apoláris csoportokkal egyaránt rendelkeznek [2,5,6]. A 2.a ábra a Föld különböző részeiről származó aszfaltének hipotetikus szerkezetét, a 2.b. ábra pedig az analitikai módszerekkel, pl. NMR-rel, GCP-vel történő mérések alapján meghatározott szerkezetét mutatja be [7]. A frakciók összetétele nem pontosan ismert, feltételezhetően szubsztituált alkilláncokkal és funkciós csoportokkal rendelkező poliaromás lapok asszociált rendszereiből épülnek fel [8]. Az aszfaltének molekulatömege nagy, és a publikált adatok szerint a közelítő molekulatömeg-tartomány: 1 000–2 000 000 [2,9–12]. A molekulatömeg jelentősen változik attól függően, hogy milyen mérési metodikát használnak meghatározásukhoz. Különböző mérési körülmények között az aszfaltének asszociációja az egyik legfontosabb szempont, amit tekintetbe kell venni a fizikai paraméter megállapításakor, amelynek legelterjedtebb módszere a gőznyomás ozmometria (VPO). Te-

kintettel arra, hogy az aszfaltének aggregált állapota függ az oldószertől és az intermolekuláris erőktől az oldatban, s a mért értéket befolyásolja a hőmérséklet, az oldószer minősége és a dielektromos állandója is, így a VPO-módszerrel meghatározott molekulatömegek kellő óvatossággal értékelhetők [13,14]. Az elektronmikroszkópos és ultracentrifugás mérésekből nagy, ezzel szemben az oldat viszkozitásából és krioszkópos módszerrel kis értékek adhatók meg a molekulatömegre vonatkozóan [2,9-12]. A n-heptánnal és a n-pentánnal hígított kőolajban meghatározott részecskeméret-eloszlások szerint az olaj/oldószer arány is fontos tényező a kicsapódó aszfaltén részecskék méretének meghatározásában. A kőolaj aszfalténfrakciójára vonatkozóan 65 Å-nál kisebb méretű részecskéket mutattak ki [15-21]. Witherspoon és munkatársai [18] ultracentrifugás technikával 35–40 Å, elektronmikrográfiával és gyors liofilizációval viszont kisebb, 20–30 Å részecskeméret-tartományt publikáltak [20]. Az eredeti olajban vagy oldatokban az aszfaltén részecskék mérete azonban ennek kétszerese is lehet [19,21].

2.a-b ábrák

Az aszfaltének aromás gyűrűket tartalmazó hipotetikus szerkezete [7]

Tekintettel arra, hogy az aszfaltének nem kristályosíthatók, ennek megfelelően nem elválaszthatók egyedi részecskékre vagy kisebb frakciókra – ha figyelembe vesszük, hogy a gyanták erősen adszorbeálódnak az aszfalténeken –, így az elemi analízis nem ad megbízható információt összetételükre vonatkozóan. Melegítés során frakciójuk fázisátalakulása nem következik be, viszont elbomlanak szénre és más illékony komponensekre 300–400 °C hőmérséklet felett. A kőolajok és csapadékainak érdekes színe a gyanták és az aszfaltének együttes jelenlétének és összetett hatásuknak tulajdonítható.

Nagyon kis koncentrációban a benzolban oldott aszfaltének színe mély vörös, viszont 0,0003 %-nál az oldat egyértelműen besárgul [22].

Poblémát jelenthet a v/o típusú emulziók kialakulása a kőolajfeldolgozás során, amely az aszfalténfrakciók aggregálódásával van összefüggésben [23,24]. Az aromás oldószerekben kolloid oldatot képező aszfaltének liofil sajátsággal rendelkeznek, viszont a paraffin szénhidrogénekben (mint pl. a n-pentán), különösen a kis molekulatömegűek, liofób karakterűek. Így a kőolajban az aszfaltének diszperzitásának foka függ az olaj kémiai összetételétől és az aromás rendszerek mennyiségétől [25]. A nehéz, aromástartalmú olajokban az aszfaltének kolloidálisan diszpergáltak, de paraffin szénhidrogének jelenlétében mennyiségüktől függő mértékben koagulálnak és kicsapódnak. Az aromás szénhidrogének adagolásának hatására a koagulált és kicsapódott aszfaltének újra peptizálhatók (kolloidálisan diszpergálhatók) [22]. Az első javaslatot először Pfeiffer és Saal [26] adta bitumenekre vonatkozóan, kőolajok vonatkozásában pedig Ray és Witherspoon igazolta ezt a hatást [18]. Lecsapószeres, pl. n-pentán, megfelelő mennyiségének adagolása a micella megszűnését és az aszfaltének irreverzibilis flokkulálását eredményezi. A különböző folyadékok aszfalténeket peptizáló és kicsapódásukat kiváltó tulajdonságai az oldószer felületi tenziójával és a flokkulálószer kémiai szerkezetével vannak összefüggésben [27,28].

Sachanen [29] szerint az aszfaltének oldódását a porított aszfaltének hőfejlődéssel járó duzzadása előzi meg aromás oldószerben. Az agglomerált aszfaltének oligomerizációjára, ami az aromás molekulák közvetlen felvételét jelenti az agglomerátumba, kedvezően hat az aromás vegyületek koncentrációjának növekedése (toluol, xilol) [30-32]. A kis aszfaltén részecskék v/o határfelületen történő akkumulációja pedig a részecske és/vagy sztérikus stabilizált v/o típusú emulziók kialakulását idézi elő [33-35]. Rogel és munkatársai [36] a molekula-modellezés technikáját alkalmazva kiszámították, hogyan változik az aszfaltén szolubilitási paramétere az aggregált állapottal. Az eredmények jó egyezést mutattak a kísérleti bizonyítékokkal, amely szerint az aggregátum aszfaltén molekulái számának növekedésével csökken a szolubilitási paraméter [14]. A 3. ábrán bemutatott aszfaltének szerkezete egy olyan pseudomicellához hasonlít, amelynek aromás magját alifás láncok veszik körül. Az aggregátumok számított szerkezete egyezésben van a Yen által, kisszögű röntgenszórás és röntgendiffrakció módszerével származtatott aszfaltén szerkezeti modelljével [37]. Rogel [36] megállapította, hogy az aggregátumok kialakulása egy energetikailag kedvezőbb szerkezet kiala-

kulását eredményezi, de bármely oldószer jelenléte már befolyásolja szerkezetüket. Molekula-dinamikai számítások alapján, n-heptán/toluol elegyekben a n-heptán mennyiségének növekedésével energetikailag még stabilabb dimerek alakulnak ki a hosszabb szénláncú aszfaltén részecskék viselkedésével egyezésben (3. ábra).

3. ábra

Az aszfaltén és aggregátumainak molekula-modellezéssel szimulált szerkezete [36]

A kőolaj aszfaltén-komponensei lényegében szerves kolloidok és a stabilitásukat befolyásoló tényezőkre vonatkozóan számtalan publikáció jelent meg [18,26,27,38]. Az aszfaltén méreteloszlásának széles eloszlása azt sugallja, hogy részlegesen oldott és részlegesen peptizált (vagy stabilizált) kolloid állapotban (szuszpenzióban) vannak elsődlegesen azáltal, hogy a gyanta részecskék adszorbeálódnak az aszfaltén részecskék felületén, s a gyanták peptizáló ágens szerepét töltik be [11,17,38-40]. A nagymértékben poláris gyanták és a nagy molekulatömegű aromások könnyen adszorbeálódnak az aszfalténeken, védőréteget képeznek töltött felületük következtében, izolálják a kolloid aszfaltén részecskéket a kőolaj lipofób komponenseinek koaguláló hatásától (4. ábra).

Az aszfaltének és gyanták a szerves vegyületeknek egy olyan elegye, amely nem desztillálható termikus krakkolás nélkül [27]. Molekuláik nagy poliaromás és poli-

ciklusos kondenzált gyűrűs, heteroatomokat (nitrogén, oxigén, kén és más fémek) is tartalmazó szerkezettel rendelkeznek. Ennek következtében könnyen kölcsönhatásba lépnek a közetekkel. A gyanták és aszfaltének közötti különbségek n-paraffinokban való oldékonysági tulajdonságaikon alapulnak. A gyanták n-pentánban oldódnak, míg az aszfaltének nem [26]. Általában a gyanták kevésbé polarisak, kevésbé aromások és kisebb molekulatömeggel rendelkeznek, mint az aszfaltének. Sachanen és Marcusson szerint [29] egy szoros összefüggés van a kőolajban jelenlevő aszfaltének, gyanták és a nagy molekulatömegű policiklusos aromás szénhidrogének koncentrációja között. McLean, Kilpatrick [41] és Kallevik [42] a kőolajból leválasztott aszfalténekből és gyantákból preparált v/o típusú emulziók stabilitásában a specifikus gyanta/aszfaltén kölcsönhatásokat tanulmányozták n-heptán/toluol elegyekben. Az emulziók stabilitására vonatkozó elsődleges tényezők: a közeg aromacitása (n-heptán/toluol arány), az aszfaltén koncentrációja és a szolvatáló gyanták elérhetősége a közegben (gyanta/aszfaltén arány) [41,42]. A v/o határfelületen akkumulálódó, a gyantákból és az aszfalténekből álló felületaktív aggregátumok mérete, szerkezete és polaritása nagymértékben befolyásolja az emulzió stabilitását. Rogel és Leon [43] az instabil olajból származtatott aszfalténeket nagy aromás- és kis hidrogéntartalommal, az aromás rendszerek kondenzációjával jellemzik.

4. ábra

A gyanták és az aszfaltének kölcsönhatásának sematikus mechanizmusa [31]

A kőolajtermelés és -feldolgozás folyamatai során az aszfaltének kiválása nehezen megoldható problémákat okozhat [11,43-49], mivel a kolloid oldatok kicsapódnak a pórusos közegen és a kapillárisokban történő áramlás során. A nyomás, a hőmérséklet

és más fizikai–kémiai faktorok változásainak hatására kicsapódó aszfaltének a csővezetékekben, a közetrétegekben és a kutakban eltömődést okoznak, kölcsönhatásba lépnek a kőzetalkotó ásványokkal, módosítva a kőzetek nedvesedési sajátságait, és jelentősen csökkentik az olajkitermelés hatékonyságát [47-50]. Az aszfaltének kicsapódását általában a csapadék flokkulációja és polimerizációja követi, amely a tárolóban oldhatatlan anyagot eredményez [1,40,45,51]. Az aszfaltének és gyanták tulajdonságainak összetettsége miatt az anyagok precipitációjának és flokkulációjának jelenségét még pontosan nem ismerjük. Lichaa és Herrera szerint [45] a kicsapódást a pórusfalakkal való elektromos kölcsönhatások eredményezik, mert olyan nagy áramlási potenciálok generálódnak, amelyek megzavarják az aszfaltén részecskéket stabilizáló elektromos erőket a micella körül, és ennek eredményeként a részecskék agglomerálódnak és kicsapódnak. Ez megerősíti azt a tényt, hogy az aszfaltén/gyanta micellák elektromosan töltöttek. A kolloid aszfaltén részecskék töltésére vonatkozóan még nem adtak kielégítő magyarázatot, elsősorban az aszfalténtartalmú anyagok komplex összetétele miatt. Kokal és munkatársai [47] elektroforetikus mobilitásukat vizes közegben, és elektrokinetikai sajátságait pedig szerves oldószerben vizsgálták. Kimutatták, hogy az aszfaltének pozitív és negatív töltéseket hordoznak vizes oldatban. A töltés nagyságát a pH, az ionerősség, az ionösszetétel és az elektrolitoldat koncentrációja befolyásolja.

2.2. Az aszfaltének adszorpciójának és deszorpciójának jellemzése

A felületaktív komponensek adszorbeálódnak az ásványokon, az agyagásványokon és a tárolókőzeteken, módosítva azok nedvesedési tulajdonságait, valamint stabilizálják a v/o típusú emulziókat és a természetes g/o habokat. Az aszfaltének agyagásványokon történő adszorpciójának vizsgálata támpontot szolgáltat az olajtároló sajátságainak meghatározásában. Az adszorpció során az agyagásványok természetes stabilizálódási folyamata is lejátszódik, mivel az agyagásványok kationcserélő kapacitása lecsökken, az agyagásványok nedvesedési sajátságai megváltoznak, a hidrofíl (víz-nedves) felület hidrofóbbá (olaj-nedves) válik [6,45,47,48,49,50,52], valamint a duzzadó agyagásványok expanziója, az effektív felületük és a kationcserélő kapacitásuk is csökken. Craig [53] szerint a nedvesedés egy folyadéknak valamely szilárd felületen történő adhéziójaként vagy adszorpciójaként definiált fogalom, egy másik nem elegyedő folyadék jelenlétében (az olajtárolóban a kőzetfelület az olajos vagy a vizes fázishoz való affinitásának a mérése). A nedvesedés fontos szerepet játszik a folyadékok eloszlá-

sának meghatározásában a tárolón belül, valamint az EOR-folyamatokkal történő olajkinyerésben. A tárolók nedvesedését befolyásoló tényezők a következők [54]:

- (i) az olaj összetétele,
- (ii) a nyomás,
- (iii) a hőmérséklet,
- (iv) a kőzetek ásványos összetétele,
- (v) a rétegvizek vagy "sóoldatok" kémiai (ionerősség, pH, többértékű kationok jelenléte).

Az aszfaltének adszorpciójára vonatkozóan már több publikáció, deszorpciójára vonatkozóan viszont kevés jelent meg [47-50,55-63]. Az aszfaltének és a gyanták kőzetfelületeken való adszorpcióját befolyásoló tényezők a következők [63]:

- (i) az ásványok kémiai és szerkezeti tulajdonságai,
- (ii) a kőolaj aszfaltén- és gyantatartalma, valamint kolloid állapotban, micellák és aggregátumok formájában való jelenlétük,
- (iii) a vizes film (tapadó víz) jelenléte az ásvány felületén,
- (iv) az adszorpció kísérlethez használt oldószer.

Monomolekuláris adszorpcióra jellemző Langmuir-típusú izotermákat határoztak meg különböző ásványfelületeken toluolos oldatból [47,57,60-63]. Az adszorbeált mennyiségek tömegegységre vonatkoztatva a következők: dolomitra kapott 0,3 mg/g értéktől a Berea-agyagokra meghatározott 30 mg/g értékig [47]. A különböző származású ásványminták fajlagos felületeinek olyan széles tartománya van, amely az adszorbeált aszfaltén mennyiségét befolyásolja. Tekintettel arra, hogy az agyagásványok általában nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, és tömegegységre vonatkoztatva több aszfaltént adszorbeálnak, a kőzeteket kis mennyiségben alkotó agyagásványok megnövelik a kőzetek fajlagos felületét és meghatározzák az adszorbeált aszfaltén mennyiségét is [47].

Moschopedis és munkatársai [64] szerint az aszfaltének molekuláris aggregátumokat képeznek és asszociációjukra hatással van az aszfaltének koncentrációja, valamint az oldószer minősége. Az aggregáció folyamata az aszfaltén szerkezetében jelenlévő –OH- és –NH-csoportok közötti intermolekuláris hidrogénhidak kialakításával megy végbe, amely egyben egy lehetséges mechanizmus a kőzetfelületen történő aszfaltén adszorpció folyamatában is [50,64]. Egy másik lehetséges mechanizmus a kation-

csere a pozitív töltésű nitrogéncsoportokkal és az aromás gyűrű π - elektronjainak kölcsönhatása.

Az aszfaltén adszorpcióját gátolja a tapadó víz jelenléte az ásványfelületen [48,49]. Clementz és munkatársai [48] kis mennyiségű vizet kevertek kaolinhoz, hogy 30 %-ban vizet tartalmazó tömény szuszpenziót kapjanak, amelyhez toluolos aszfaltén oldatot adagoltak. Megállapították, hogy a fenti körülmények között a felületen adszorbeálódott víz jelenléte akadályozza a folyamat lejátszódását. Montmorillonit esetében is ezt tapasztalták, de az adszorbeált víz mennyisége csak 25 %-ot ért el. A kísérleteket úgy is elvégezték, hogy a toluolos aszfaltén oldatot telítették vízzel (0,51 mg H₂O/ml toluol), amelyhez száraz és szénhidrogénkezelt agyagásványt adagoltak. Kimutatták, hogy kevesebb aszfaltén adszorbeálódik víztartalmú toluol használata esetében, mert az oldószer víztartalma kedvezményezetten adszorbeálódik az agyagásványon, és akadályozza az aszfaltén adszorpcióját. Kaoliniten a maximális adszorbeált mennyiség lecsökken 30 mg/g (víz jelenléte nélkül) értékről 22 mg/g értékre 2,3 % víztartalom mellett. A víztartalmat növelve 6,6 %-ra, az adszorbeált mennyiség tovább csökken 13 mg/g értékre. Az adszorbeált vizes film jelenléte az ásvány felületén csökkenti, de nem eliminálja az aszfaltén adszorpcióját [49].

Az aszfaltén adszorpcióját befolyásolja a kísérlethez használt oldószer is. Az ásványfelületen az adszorbeált aszfaltén mennyisége csökken a szolubilitás paraméterének vagy az oldószer erősségének növekedésével [49-50].

González és Middea [5,60] az aszfaltének és gyanták adszorpcióját, annak az ásvány/oldat határfelület sajátosságaira gyakorolt hatását tanulmányozták toluolból kvarcon, földpáton és kalciton. Megállapították, hogy az aszfaltének nagyobb mértékben adszorbeálódnak, mint a gyanták, s az elegy adszorpciója ekvivalens a külön-külön mindkét komponens esetében meghatározott adszorpciós érték átlagával. A kvarc és a földpát részecskék elektroforetikus mobilitását nem befolyásolja a szerves részecske adszorpciója, feltételezve azt, hogy az ásvány felületi töltéseiért felelős helyeken nem kötődnek meg az aszfaltének. Az aszfaltének az ásványokat részlegesen hidrofobizálják. Elektrolitoldatban az aszfalténnel borított részecskéknek nincs immerziójuk, a peremszög nagyobb, mint 90°. Az immerzió viszont spontán következik be a metanol-víz és az etanol-víz folyadékelegyekben, ha a határfelületi feszültség értéke kisebb, mint 35 mNm⁻¹.

González és Moreira [62] Langmuir-típusú izotermákat határoztak meg toluolból kaolinon, szmektiten és fluoriton. Megállapították, hogy kaolin és szmektit esetében az adszorbeált mennyiség jelentős tömegegységben kifejezve. Felületegységre vonatkoztatva az adszorbeált mennyiségek összehasonlíthatóvá válnak, és kisebbek, mint a következő ásványokra, pl. kvarcra, kalcitra, földpátra és alumínium-szilikátokra kapott értékekre, az aszfaltén adszorpció nem specifikus az ásványfelületek vonatkozásában. Kimutatták továbbá, hogy a maximális adszorbeált mennyiség hematiton nagyobb, mint a legtöbb ásvány esetében. Hematiton kis aszfaltén-koncentrációknál az adszorpció nem jelentős, viszont növekedése figyelhető meg a nagyobb koncentrációknál. Az adszorpció következtében az ásványok nedvesedési sajátságai megváltoznak, semleges pH-értéken, ásvány/víz/toluol határfelületen a mért peremszögek aszfalténnel borított rézecsckéken a következők: kvarcra 102° , kalcitra 89° , magnézitra 72° és csillámra 110° , a tiszta ásványokra vonatkozó értékek $32 \pm 2^\circ$. Ezt megerősítő eredményeket kaptak immerziós tesztekre, a porított, tiszta ásványminták esetében is.

Marlow és munkatársai [58] vizsgálatai szerint az aszfaltének adszorpciója kedvez a stabil illit szuszpenzió kialakulásának, az adszorpció gyors, energetikailag kedvező és főként irreverzibilis. Dean és McAtee [57] azt tanulmányozták, hogy az agyagásványok sajátságai, pl. az expanzió mértéke, a kationcserélő képessége, a kristályosodás foka hogyan befolyásolja az aszfaltén adszorpcióját. Jól kristályosodott kaolinon a kationcsere nem befolyásolja nagymértékben a kezdeti adszorpciót, a maximális adszorbeált mennyiség $28,7 \text{ mg/g}$, míg a kismértékben kristályosodott kaolinon $48,6 \text{ mg/g}$. Száritott Na^+ - és Ca^{2+} -montmorilloniton viszont az adszorpció mértéke kisebb, mint kaolinon. Az aszfaltén/montmorillonit komplexek röntgendiffrakciós vizsgálatai alapján az aszfaltén nem adszorbeálódik a rétegek közti térben és száritott felületen. A kismértékű adszorpciónak két magyarázata lehetséges:

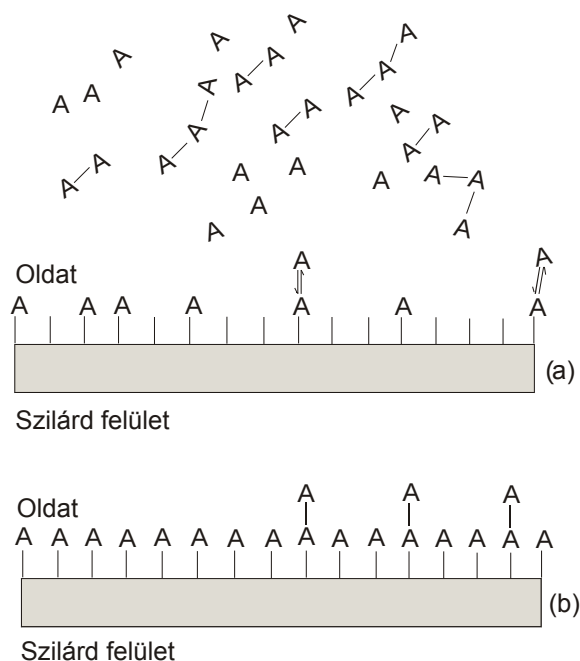
- (i) a montmorillonit fajlagos felületének csökkenése,
- (ii) a felület csökkent affinitása az aszfaltén adszorpciójára vonatkozóan.

Ormerod és Newman [55] szerint 110°C -n történő hosszantartó melegítés hatására a montmorillonit rétegek közti tere kollapszust szenved ($d_L = 9,6 \text{ \AA}$), és melegítés során a montmorillonit rétegek közti térben maradt víz mennyisége függ az adszorbeált kationok hidratációs entalpiájától [56]. Dean és McAtee [57] vizsgálatai alapján a Ca^{2+} -montmorilloniton több aszfaltén adszorbeálódik, mint a Na^+ -forma esetén. Clementz

[48] kationcserélt montmorillonitokon lejátszódó adszorpcióra vonatkozóan pedig a következő összefüggést állította fel: $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$, amely azonos sorrendet követ az ionok hidratációs entalpiájával. Ez alapján az aszfaltén adszorpció mértékének csökkenése egy öregedési folyamattal, ténylegesen a felület adszorpcióra vonatkozó affinitásának és az adszorpciónak megfelelő fajlagos felület csökkenésével magyarázható.

Gloton és munkatársai [65] toluolból az aszfalténnek az üvegfelületen történő adszorpcióját tanulmányozva arra a következtetésre jutottak, hogy az adszorpció irreverzibilis és a hidrofób (olaj-nedves) jelleg kialakulását okozza. Kimutatták továbbá, hogy az oktadecil-triklór-szilánnal (OTS) kezelt üveg felülete viszont kevésbé válik hidrofóbbá az adszorpció következtében. Az aszfaltén megkötődése egymást követő, változó, az aszfaltének polárisabb és kevésbé poláris részeinek kiépülésével folytatódik egy szabályos amfifil, változó liofilitású rétegekben történő adszorpció analógiája alapján, mely szerint az aszfaltén amfifil tulajdonsága lényegében bizonyított [65]. Az aszfaltének deszorpciójára vonatkozó vizsgálataik alapján, az adszorbeált aszfalténeket a nátrium-dodecil-szulfát vizes oldata nem szorítja le a felületről. Az NaDS-oldattal való kezelés a felületi sajátságok egy szignifikáns megváltozásához vezet, ami a felület-aktív anyag aszfalténrétegeken történő adszorpciójával értelmezhető [65]. Kimutatták továbbá, hogy az aszfaltének kén- és oxigéntartalma nem befolyásolja az üvegfelület nedvesedési sajátságainak megváltozását, másrészt viszont az aszfaltének H/C aránya, valamint nitrogéntartalma jobb indikátorai az aszfaltén felületi aktivitásának [65].

González és Middea [61] megállapították, hogy egy bizonyos koncentráció felett az aszfaltének adszorpciója irreverzibilissé válik, amelynek egy lehetséges magyarázatát az 5. ábra mutatja be. Kis és közepes borítottság esetén (5.a ábra) az adszorbeált molekulák izoláltak a szilárd felületen, ezért ezek a molekulák individuálisan deszorbeálódhatnak és lecserélődhetnek más aszfaltén-, oldószer- vagy tenzidmolekulákkal. Nagy felületi borítottság esetén az aszfaltének viselkedése megváltozik a határfelületen, és a deszorpció nem, csak az adszorbeált aszfaltén molekulák közötti laterális kölcsönhatásokkal történő molekulák újrendeződése játszódhat le a felületen (5.b ábra). Ebben az új szerkezetben a deszorpció folyamata a különböző molekulák szimultán deszorpcióját jelentheti, amelynek valószínűsége azonban nem jelentős [62].



5. ábra

Az aszfaltének adszorpciójának/deszorpciójának sematikus bemutatása szilárd/folyadék határfelületen (a) kis felületi borítottság és (b) nagy felületi borítottság esetén, A: az oldószer vagy felületaktív molekula [61]

Dubey és Waxman [63] agyagásványokon, szilikátokon és karbonátokon tanulmányozták az aszfaltének adszorpcióját–deszorpcióját, és igazolták azt a megállapítást, hogy nagymértékben irreverzibilis a folyamat több oldószerből. Különböző oldószerek aszfaltén deszorpciójára gyakorolt hatásait is tanulmányozták, hogy megbecsüljék deszorpciós hatékonyságukat a gyakorlatban, a magtisztítási operációs folyamatokban. A kloroform/metanol azeotrópos elegyet találták a leghatékonyabb oldószernek, azt követően a piridint, mert eltávolítják a kőolaj 98,9 %-át a szilícium-dioxid-tartamú tároló magmintából. A toluol viszont hatástalan a szénhidrogének eltávolításában. Kísérleteik szerint a kettős oldószeres extrakció alkalmazása még hatékonyabb módszer, ami a metil-kloriddal és a kloroform/metanol azeotrópos eleggyel való extrakciót jelenti [63]. A tárolóközvetekben kivált aszfaltének oldására, diszpergálására olyan aromás oldószereket is alkalmaznak a megfelelő olajkitermelés elérése érdekében, amelyek néhány esetben kémiai adalékanyagokat is tartalmaznak. A leggyakrabban használt oldószerek a toluoltól a könnyű petróleumpárlatokig felsorolhatók, míg az adalékanyagok lehetnek alifás aminok, alkil-benzol-szulfonsavak, fenolok és különböző típusú polimerek [63,66].

Sok esetben az aszfaltén oldékonysági kísérletek során figyelmen kívül hagyják a közetfelületen adszorbeált aszfalténréteget, és így elmarad az aszfaltén/ásvány kölcsön-

hatás következményeinek tekintetbe vétele. Az adszorbeált aszfalténrétegek befolyásolják a kőolaj kitermelhetőségét azáltal, hogy megváltoztatják az olaj/víz rendszer relatív permeabilitását, vagy pedig az olajos közegben végbemenő aszfaltén aggregáció és flokkuláció változtatja meg a kitermelés hatékonyságát [67]. Az aszfaltén/közet kölcsönhatás szerepének tisztázása és jellemzése tehát fontos a megfelelő kőolajkitermelést javító kezelések és a környezeti kémia problémáinak vonatkozásában is. Mivel kevés publikáció jelent meg eddig az aszfaltének deszorpciójára vonatkozóan, fontosnak tartottam az aszfaltén elúciójában szerepet játszó adalékanyagok hatásának vizsgálatát a fizikai paraméterek (hőmérséklet és nyomás) változtatásával.

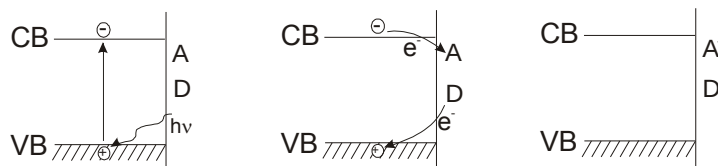
2.3. A szerves molekulák lebontása TiO₂-fotokatalizátor alkalmazásával szilárd/folyadék határfelületen

Az oxidációs technika és a heterogén fotokatalízis alkalmazása a környezetünkben levő veszélyesnek minősíthető szerves vegyületek lebontásában nagy érdeklődést tanúsított az elmúlt két évtizedben. A hagyományos technikákkal szemben legnagyobb előnye a teljes mineralizáció lejátszódása. Általános értelemben fotokatalízisnek azt nevezzük, ha valamely katalizátor jelenléte meggyorsítja az adott fotokémiai reakciót, a fény és a katalizátor egyidejű hatása idézi elő a kémiai átalakulást és a reakció felgyorsítását [68]. A meghatározás magában foglalja a fotoérzékenyítést is, ahol a fotoérzékenyítő anyag abszorbeálja a fotonokat, és ennek hatására megy végbe a reakció. A fotoreakció mechanizmusától függően a katalizátor kölcsönhatásba léphet akár az alap akár a gerjesztett állapotú kiindulási molekulával, vagy a primer fototermékkel is. Szűkebb értelemben csak akkor tekintenek egy reakciót fotokatalitikusnak, ha az átalakulás a fotonokra nézve katalitikus, azaz egy elnyelt foton több molekula átalakulását eredményezi [69]. A heterogén fotokatalízis rendszerében fotoindukált molekuláris átalakulások és reakciók játszódnak le a katalizátor felületén. A rendszer kezdeti gerjesztését elektron- és/vagy energiatranszfer követi, amely a heterogén fotokatalízis folyamataiban kémiai reakcióhoz vezet. Az elektrontranszfer folyamata olyan egyelektronos reakció, amely során egy elektron ugrik át a donor betöltött pályájáról az akceptor egy üres pályájára. A gerjesztés a donor ($D \rightarrow D^*$) vagy az akceptor ($A \rightarrow A^*$) molekulában kezdődik. Az elektrontranszfer folyamata a donor betöltött molekulapályája és az akceptor félig betöltött vagy üres molekulapályája közötti átlapolódást követeli meg, amelynek következté-

ben az elektrontranszfer folyamata egy donor-kationt (D^+) és egy akceptor-aniont (A^-), vagyis egy ionpárt eredményez.

Fotoindukált elektrontranszfer folyamatok a katalizátor felületén: Gerjesztett állapotban a molekula vagy félvezető részecske nagymértékben reaktívvá válik. Az elektronátvitel lejátszódik a molekulák között a felületen, vagy egy felületi hely és az adszorbeátum molekula között. A fotokatalízishez hasonlóan az elektronátviteli folyamatok is általánosan két nagy csoportba sorolhatók. A két csoport magában foglalja egy foton által történő adszorbeátum közvetlen gerjesztését vagy a katalizátor részecske gerjesztését, amit az adszorbeátum gerjesztése követ [70]. A 6. ábra a félvezetőben kezdődő gerjesztést mutatja. A félvezetőben egy elektron gerjesztődik a félvezető vezetési sávjára a vegyértéksávon pozitív töltéshordozót, ún. lyukat hagyva, és egy elektron kerül a katalizátor vezetési sávjáról az akceptor üres pályájára. Szimultán a donor betöltött pályájáról egy elektront donál, hogy rekombinálódjon a vegyértéksáv szintjén levő lyukkal. Ez az eset általában a legtöbb, széles tiltott sávval rendelkező félvezető felületeken lejátszódó fotokatalízis folyamataiban mutatható ki [70].

Félvezető vagy szigetelő



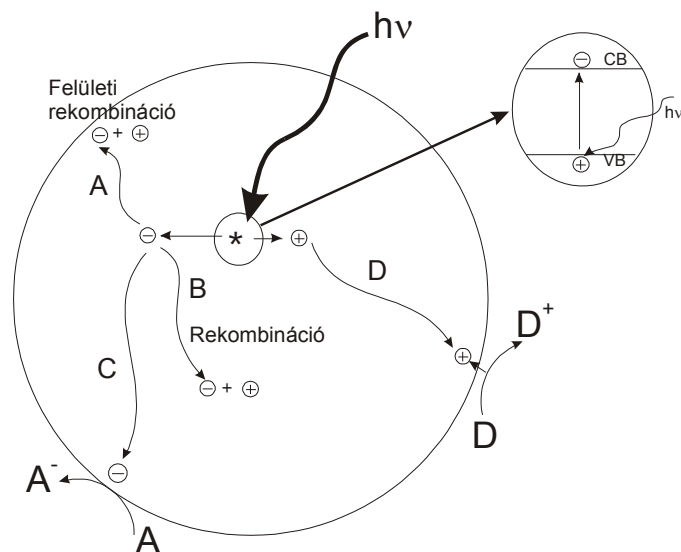
6. ábra

Az elektrontranszfer folyamat a félvezető részecskében

A félvezetők gerjesztése: A félvezetők olyan üres energiasávval rendelkeznek, amely nem segíti elő a fotoaktiváció által kiváltott elektron és lyuk rekombinációját. A gerjesztés energiájának el kell érnie a vegyértéksáv és a vezetési sáv energiaszintjének különbségét, a tiltott sáv energiáját ($h\nu \geq \Delta E$). A tiltott sáv energiájának megfelelő gerjesztés esetén elégséges a gerjesztett állapot élettartama nanoszekundumos tartományon belül az elektron–lyuk pár generálásához és a töltés átviteléhez a félvezető felületén adszorbeált részecskére oldat- vagy gázfázisból [71]. Ha a félvezető érintetlen marad, a töltésátvitel folyamatos és exotermikus az adszorbeált részecskére, a folyamatot heterogén fotokatalízisnek nevezik [70]. A szerves és szervetlen vegyületek félvezetők által lejátszódó heterogén fotokatalízisében a folyamat kezdete az elektron–lyuk párok generálása a félvezető részecskében. A 7. ábra a vegyértéksávból a vezetési sávba egy

elektron fényabszorpció által történő gerjesztését és a generált elektron–lyuk pár sorsát bemutató útvonalakat mutatja. Az adszorbeált szerves és szervetlen részecskékre, vagy az oldószer-molekulákra történő fotoindukált elektronátviteli folyamatot az elektronok és a lyukak félvezető felületére való migrációja eredményezi. Az elektronátviteli folyamatok hatékonyabbak, ha a részecskék preadszorbeált állapotban vannak a felületen [72]. Míg a felületen a félvezető elektronokat donálhat az elektronakceptor redukálásához (gyakran oxigén a levegőztetett rendszerben) (C útvonal), addig a lyuk a felületre migrálhat, ahol a donor részecskéről származó elektron kombinálódhat a donor részecskét oxidáló felületi lyukkal (D útvonal). Az elektronok és lyukak töltésátviteli folyamatainak a valószínűsége függ a vegyértéksáv és vezetési sáv viszonylagos helyzetétől és a redoxirendszer donor, ill. akceptor szintje potenciáljától [70]. Az elektron–lyuk pár rekombinációja versenyben áll az adszorbeált részecskék felé irányuló töltésátviteli folyamatokkal. A szeparált elektron és lyuk rekombinációja bekövetkezhet a félvezető részecskében (B útvonal) vagy a felületen (A útvonal) hőfelszabadulással. A töltésátvitel után a visszadonálás folyamata is bekövetkezhet az adszorbeált részecskéről a félvezető felületére, de a 7. ábra ezt nem mutatja.

A fotokatalitikus folyamat hatékonyságát kvantumhatásfokkal mérik, ami az abszorbeált foton által bekövetkezett események száma. Az abszorbeált fotonok mérése nagyon nehéz a félvezető részecske felületének fényszórása miatt heterogén rendszerben. Gyakran tekintenek el a fényszórás tulajdonságától, s a hatékonyság látszólagos hatásfokára hivatkozva [70,73,74]. A hatékonyság vagy hatásfok meghatározásához a fotogenerált elektronra és lyukra vonatkozó összes lehetséges útvonalat figyelembe kell venni. Nyilvánvaló, hogy az elektron–lyuk rekombináció hátrányos a félvezető fotokatalizátor hatékonyságára. A félvezetők felületének módosítása fémekkel és más félvezetőkkel való kombinációjuk viszont előnyös hatással bír az elektron–lyuk pár rekombinációra, növelve ezáltal a fotokatalitikus folyamat hatásfokát [75-78]. Tekintettel arra, hogy a kolloid és polikristályos fotokatalizátorok preparációja során a félvezetők ideális szerkezete nem alakulhat ki, ezért felületi és "balk" hibahelyeket is tartalmaznak. Ezek a szabálytalanságok kapcsolatban vannak olyan felületi "elektronállapotokkal", amelyek energiájukban különböznek a félvezető "balk" fázisában levőktől, így ezen "elektronállapotok" a töltéshordozók csapdájának felelnek meg, és segítik az elektronok és lyukak rekombinációjának megakadályozását [70].



7. ábra

A fotokatalizátor részecske gerjesztésének és a rákövetkező lehetséges folyamatok sematikus bemutatása

A fotokatalizátorok nagy fajlagos felületű porok, ill. egykristály felületek, melyek kolloid részecskéket tartalmaznak. Napjainkban a TiO_2 -félvezetőt tartják a legígéretesebb fotokatalizátornak könnyű előállíthatósága, olcsósága és viszonylagos nagy hatékonysága miatt. A TiO_2 -fotokatalizátor alkalmazásával a szerves vegyületek fotomineralizációja, a rendszer teljes és nem szelektív fotooxidációs sajátosságai felhasználhatók a szennyezett vizek és ivóvizek, valamint talajok tisztítási eljárásaiban [68,79-88]. A szerves molekulák CO_2 -dá, vízzé és ásványi savakká (pl. HCl) alakulnak a TiO_2 vizes szuszpenziójában, mivel a félvezető részecskében fotogenerált lyukakat csapdázó gyökök és az elektronsapdázással aktivált oxigén részecskék a szerves molekulák erős oxidáló ágensei [68,83,89-97]. A heterogén fotokatalízis hatásfokát a vízben levő szerves szennyezők teljes oxidációjára vonatkozóan már néhány publikációban leközölték [82,96,98]. Ez meglehetősen jelentős érdeklődéshez vezetett, s részletesebben vizsgálták a TiO_2 fotoreaktivitásának mechanizmusát a fotokatalitikus aktivitás javítása érdekében [80,99].

A TiO_2 -fotokatalizátor jellemzése: A TiO_2 -fotokatalizátor anatáz módosulata nagyobb fotokatalitikus aktivitással rendelkezik, míg más stabil módosulata, a rutil, kevésbé fotoaktív különböző reakcióközegben, az oxigén mint oxidáló ágens jelenlétében [97,100,101]. Azonban a rutil módosulat is jelentős fotokatalitikus aktivitással rendelkezik az oxigéntől különböző, más oxidáló ágensek, pl. Ag^+ , H_2O_2 jelenlétében [102]. A rutil és az anatáz eltérő aktivitását a vezetési sáv elhelyezkedésével (rutilra

pozitívabb, mint anatózra), valamint azzal hozták összefüggésbe, hogy a rutilban fotogenerált elektron–lyuk párok nagyobb sebességgel rekombinálnának [101]. Más magyarázat szerint, különösen ha oxigén van jelen a fotokatalitikus rendszerben, az oxigén adszorbeálódik a TiO_2 felületén a redukció előtt. Az adszorbeálódó oxigén mennyisége viszont függ a felület hidratációjának mértékétől, és ennél fogva sav–bázis tulajdonságaitól [103]. Ennek következtében az OH-csoportok felületi sűrűsége befolyásolja a TiO_2 fotoaktivitását [103-105]. Ezek a sajátságok pedig a TiO_2 kémiai életétől, a preparálási metodikától és a hőkezeléstől függenek [68,106]. Vízrel kölcsönhatásba kerülve a TiO_2 felülete könnyen hidratálódik, mert molekuláris és disszociált formában megkötí a vizet. Az infravizsgálatok szerint bizonyos kristályfelületek, az 100- és az 101-felületek molekuláris, míg az 110 és a 001 OH-csoportok formájában is megkötik a vizet [107,108]. Több kutató szerint a TiO_2 felületi borítottsága 7-10 OH^-/nm^2 szobahőmérsékleten [107,109-111]. Ezek az eredmények megegyeznek az OH-csoportok és vízmolekulák általi teljes borítottsággal. A TiO_2 felülete általában nagymértékben hidratált, és fokozatosan adhatja le a vizet a hőkezelés során. Az OH-csoportok felületi sűrűségének csökkenése összefüggésben van a TiO_2 fotokatalitikus aktivitásának csökkenésével, ugyanis lehetővé teszi a molekuláris oxigén adszorpcióját, következésképpen annak redukálhatóságát a fotoelektronok által [103,112-115]. A nagy hőmérsékleten előállított TiO_2 rutil módosulatának OH-csoportjainak felületi sűrűsége viszont nagyon kis érték, és OH-csoportjainak felvétele vízben gyakorlatilag zérus [113]. A rutil alacsony fotokatalitikus aktivitásának egyik alapvető oka a kismértékű oxigén adszorpciós kapacitása [100,114].

A szilárd/folyadék határfelület összetettsége miatt több változtatható paraméter áll rendelkezésre a kinetikai tanulmányozásokhoz a szilárd/gáz rendszerrel szemben, ezért a kísérlet során kontrollálható paramétereket és ellentmondásokat figyelembe kell venni. Ilyen paraméterek: a felületi összetétel, a fajlagos felület, a preparálási metodika, a fotokatalizátor koncentrációja, az oldat pH-ja és annak hatása a felület szerkezetére, a reaktánsok koncentrációja, az oldószer, az oxigén parciális nyomása az oldatban, és a felülethez közeli diffúzió mértéke [97,101,115-119].

A vizes fázisban a fotokatalitikus oxidációs reakciók nagymértékben különböznek a tiszta szerves fázisban lejátszódó reakcióktól. A szerves vegyületek oxidációs reakciói általában teljesen végbemennek vizes fázisban. Az eltérő viselkedés oka a reakcióközeggel kölcsönhatásba kerülő szilárd fázis felületén keletkezett aktív oxidáló részecs-

kék különböző sajátságai. Sclafani és Herrmann [101] különböző eredetű TiO_2 -fotokatalizátorok anatáz és rutil módosulatait tesztelték folyadékfázisban (tisztá szerves folyadékban vagy vizes közegben) és gázfázisban a szerkezet függvényében (anatáz és rutil). Az anatáz nagyobb fotokatalitikus aktivitását (i) (vizes fázis) O^{2-} - és (gázfázis) O^- -anionok formájában nagyobb mértékű oxigén fotoadszorpciójával, (ii) fotodeszorpciójával és a (iii) kisebb elektron–lyuk rekombinációs sebességgel magyarázták. Gázfázisban az adszorbeált O^- részecskék, míg vizes fázisban az O_2^- részecskék vesznek részt az elektronbefogásban.

A fotooxidáció elsődleges eseményei a folyadék/szilárd határfelületen: A félvezető vizes diszperziójának folyamatos, megfelelő energiájú ($\lambda < 380 \text{ nm}$) besugárzása egy elektront gerjeszt a vegyértéksávból a vezetési sávba, és egy elektron–lyuk pár keletkezik a (T1) egyenlet szerint (1. táblázat). A vezetési- és vegyértéksáv pozíciójából a fotogenerált félvezető részecskék redoxiképessége megbecsülhető. A fotoelektronok és -lyukak rekombinálnak (T5 egyenlet) hőenergia termelésével, vagy gyorsan a felületre migrálnak, hogy reakcióba lépjenek az adszorbeált részecskével.

A töltéshordozó csapdázásának dinamikája, a rekombináció és a határfelületi elektronátvitel folyamata: Vizes oldatban, pikoszekundumos és nanoszekundumos lézer fotolízissel tanulmányozták a rekombináció és a csapdázódó töltéshordozók dinamikáját $60 \text{ \AA}$ méretű kolloid TiO_2 részecskékben [121]. Azt a következtetést vonták le, hogy a vezetési sáv elektronjainak csapdázódása nagyon gyors folyamat, 30 ps alatt bekövetkezik. A vegyértéksáv lyukainak csapdázódása viszont sokkal lassúbb folyamat, átlagban 250 ns alatt, a csapdázott elektronok rekombinációja a szabad vagy a csapdázott lyukakkal pedig 10^{-11} – 10^{-6} s alatt játszódik le. A töltéshordozók kis koncentrációja esetén az elektron–lyuk pár élettartama $\sim 30 \text{ ns}$ egy félvezető részecskében, és a csapdázódó lyuk versenyben állhat a rekombináció folyamatával, de csapdázott állapotban a lyukak feltehetően nem reagálnak az elektronokkal [121]. Tekintettel arra, hogy az elektron–lyuk párok nagy koncentrációja esetén rövidebb, mint 1 ns , idő alatt rekombinálnak a töltéshordozók, a határfelületi töltéshordozóknak gyorsan kell csapdázódnuk, hogy az effektív fotokémiai konverziót elérjük, amely megköveteli a töltéshordozókat csapdázó felületi adszorbeátumok preadszorpcióját a katalizátor felületén. Bár a fenti eseményeket elfogadják a fotooxidáció kezdeti lépéseként, azonban a folyadék/szilárd határfelületen lejátszódó kémiai események homályosak maradtak, és ma is vitatottak.

A folyadék/szilárd fotooxidációs rendszerben a különböző kinetikai paraméterek és a lejátszódó reakciók mechanizmusának tanulmányozását tartalmazzák a megjelent publikációk [80,97,122-130]. Turchi és Ollis [120] a hidroxilgyök támadásának mechanizmusát vizsgálva kifejlesztett egy kinetikai modellt. Bizonyították, hogy a hidroxilgyökök, és nem a fotogenerált lyukak a fő oxidáló részecskék a szerves vegyületek oxidációjában, melynek lépéseit az 1. táblázat tartalmazza.

A hidroxilgyök mint elsődleges oxidáló ágens szerepe: Mivel nagy koncentrációban vannak jelen az OH-csoportok és a vízmolekulák a fotokatalizátor felületén, valószínű, hogy a fotogenerált lyukak reakcióba lépnek a részecskékkel a (T6a) és a (T6b) reakcióegyenletek szerint. A félvezető sávjainak potenciálértékei pH-függőek, az anatóz E_v -értéke körülbelül +2,6 V (vs NHE) semleges pH-értéken és $-0,059$ V/pH egységgel változik [120]. A (T6a) és (T6b) egyenleteknek megfelelő reakciók redoxipotenciál-értékei E_v -feletti (termodinamikai valószínűsége nagy) a teljes pH-tartományban, nagy pH-értékeken a (T6a) reakció, kis pH-értékeken pedig a (T6b) reakciók mennek végbe [131]. Így mind a savas, mind a bázikus körülmények között fotogenerált lyukak által a felülethez kötött OH-csoportok és vízmolekulák oxidációja OH $\cdot$ -gyökökké termodinamikailag preferált. Több szerves vegyület oxidációs potenciál-értékei az anatóz E_v -értéke felett vannak, így termodinamikailag képesek közvetlenül kölcsönhatásba lépni a fotogenerált lyukakkal a fotokatalizátor felületén. Vízmentes, levegőztetett szerves oldószerben azonban csak részleges oxidáció történik, ugyanis a víz vagy OH-csoportok jelenléte alapvető fontosságú a szerves vegyületek teljes oxidációval történő bomlásának lejátszódásához [132].

Kimutatták, hogy az aromás vegyületek fotokatalitikus bontása során a közti-termékek hidroxilált szerkezettel rendelkeznek [119,133,134]. Ezek a közti-termékek megegyeznek az ismert forrásból származó, OH $\cdot$ -gyökökkel reagáló, hasonló aromás molekulák esetében kimutatott termékekkel [135]. A hidroxilált oxidációs közti-termékek kémiai azonosítása és a hidroxilgyökök ESR-detektálása alapján igazolták a OH $\cdot$ -gyökök által vezetett mechanizmust, Jaeger és Bard [136] a hidroperoxil-gyökök (HO $_2\cdot$) jelenlétét is kimutatták. Kialakulásuk valószínűsített útvonala a szuperoxid-gyökion protonálódása a (14) egyenlet, és a fotogenerált H $_2$ O $_2$ OH $\cdot$ -gyökökkel való reakciója a (15) reakcióegyenlet szerint, mivel H $_2$ O $_2$ van jelen a rendszerben [137,138]. Míg OH $\cdot$ -gyökök termelődnek a fotokatalizátor felületén, deszorbeálódhatnak és reakcióba léphetnek a folyadékfázisban is.

1. táblázat

Fotokatalitikus reakciósémák [120]

A gerjesztés:	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow h^+ + e^-$	(T1)
Az adszorpció:	$\text{O}_\text{L}^{2-} + \text{Ti}^{\text{IV}} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_\text{L}\text{H}^- + \text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OH}^-$	(T2)
	$\text{Ti}^{\text{IV}} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{-H}_2\text{O}$	(T2b)
	Aktív hely + $\text{R}_1 \leftrightarrow \text{R}_{1,\text{adsz}}$	(T3)
	$\text{OH}\cdot + \text{Ti}^{\text{IV}} \leftrightarrow \text{Ti}^{\text{IV}} \mid \text{OH}\cdot$	(T4)
A rekombináció:	$h^+ + e^- \rightarrow h\nu$	(T5)
A csapdázódás:	$\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OH}^- + h^+ \leftrightarrow \text{Ti}^{\text{IV}} \mid \text{OH}\cdot$	(T6a)
	$\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-H}_2\text{O} + h^+ \leftrightarrow \text{Ti}^{\text{IV}} \mid \text{OH}\cdot + \text{H}^+$	(T6b)
	$\text{R}_{i,\text{adsz}} + h^+ \leftrightarrow \text{R}_{i,\text{adsz}}^+$	(T7)
	$\text{Ti}^{\text{IV}} + e^- \leftrightarrow \text{Ti}^{\text{III}}$	(T8a)
	$\text{Ti}^{\text{III}} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{-O}_2^- \cdot$	(T8b)
A hidroxil-támadás:	$\text{Ti}^{\text{IV}} \mid \text{OH}\cdot + \text{R}_{1,\text{adsz}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}} + \text{R}_{2,\text{adsz}}$	(T9)
	$\text{OH}\cdot + \text{R}_{1,\text{adsz}} \rightarrow \text{R}_{2,\text{adsz}}$	(T10)
	$\text{Ti}^{\text{IV}} \mid \text{OH}\cdot + \text{R}_1 \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}} + \text{R}_2$	(T11)
	$\text{OH}\cdot + \text{R}_1 \rightarrow \text{R}_2$	(T12)
Más gyökökkel való reakciók:		
	$e^- + \text{Ti}^{\text{IV}}\text{-O}_2^- \cdot + 2(\text{H}^+) \leftrightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O}_2)$	(T13)
	$\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-O}_2^- \cdot + (\text{H}^+) \leftrightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}(\text{HO}_2\cdot)$	(T14)
	$(\text{H}_2\text{O}_2) + (\text{OH}\cdot) \leftrightarrow (\text{HO}_2^- \cdot) + (\text{H}_2\text{O})$	(T15)
	$h^+ + \text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}^{2-}\text{-Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}^- \text{-Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2^- \text{-Ti}^{\text{IV}} \mid \text{OH}\cdot$	(*T16)

A gyökök és a szerves molekulák közötti reakciók lejátszódásának néhány lehetséges útvonala létezik attól függően, hogy a reagáló molekulák adszorbeálódnak-e a fotokatalizátor felületén a reakció pillanatában [120]. Feltételezik, hogy az adszorbeált hidroxidionok vagy a vízmolekulák az elsődleges lyukakat csapdázó részecskék (T2 reakció) [139]. A lyukcsapdázódás folyamata a hidroxilgyökök kialakulásával megy végbe a (T6) egyenlet szerint. Howe és Gratzel [140] azt javasolták, hogy (77 K-en) közvetlenül az adszorbeált hidroxidionok alatti, a felület alatti rácsalkotó oxigén az alapvető lyukcsapda. Valószínű, hogy a fotogenerált lyuk a felületre migrál és hidroxilgyök keletkezik, nagyobb hőmérsékleten. A hidroxilgyök kialakulása viszont egy elektron elvonását követeli meg az adszorbeátum molekulából a felületen. Közvetlenül a $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OH}\cdot$ kialakulása után, a hidroxilgyök még asszociációban van a Ti^{IV} hellyel közelsége miatt. Az asszociáció bemutatása a 1. táblázatban a következő: $\text{Ti}^{\text{IV}} | \text{OH}\cdot$. Három lehetőség van:

- (i) a hidroxilgyök kölcsönhatásba kerül a szilárd fázissal (T6 egyenlettől) vagy a (*T16) reakció ellentétes irányú folyamata játszódik le.
- (ii) a gyök megtámadja a szomszédos adszorbeált vagy a folyadékfázisban levő molekulát (T9 vagy T11 egyenlet),
- (iii) a gyök eltávozik a felületről, és később lép kölcsönhatásba egy adszorbeált vagy folyadékfázisban levő molekulával (T10 vagy T12 egyenlet).

Termodinamikailag lehetséges, de nem szignifikáns a közvetlen lyuk és szerves molekula közötti reakció (T7 egyenlet) lejátszódása, mert bizonyított a reaktivitás hiánya vízmentes szerves oldatban. Az aromás molekulák inkább közvetlenül a felületi hidroxilcsoportokhoz, mint a TiO_2 -rácsra adszorbeálódnak [141]. Erre az esetre az aromás molekula oxidatív támadása analóg a (T11) reakcióegyenlettel.

A fotogenerált elektronok a Ti^{IV} -centrumokon csapdázódnak (T8a egyenlet) [140]. Ha oxigén is van jelen a rendszerben, a Ti^{III} -felület könnyen oxidálódik a molekuláris oxigén által, és szuperoxid-gyökion keletkezik (8b egyenlet) [140,142], ami tovább redukálódhat H_2O_2 -dá a (13) reakcióegyenlet szerint [138,143]. Savas körülmények között a H^+ protonálja a szuperoxid-gyökiont, és hidroperoxil-gyök keletkezik

(T14 egyenlet), $pK_a = 4,8$). Az $OH^\cdot$ -, $HO_2^\cdot$ -gyökök és H_2O_2 közötti reakciókat a (T15) egyenlet mutatja be. Míg az előző három részecske a besugárzott TiO_2 vizes szuszpenziójában [136,138,143], a szuperoxid-gyökion ($O_2^{\cdot-}$) csak a gáz/szilárd rendszerben és kevésbé fotoaktív félvezetők bevilágított szuszpenziójában azonosítható egyértelműen [144]. Az oxigén specifikus szerepet játszik a fotooxidációban és a csapdázott elektronok elsöprésében [84,126,130,145,146].

Kimutatták, hogy a 4-klór-fenol fotodegradációja csak 20 %-ban játszódik le alternatív csapdázott elektronokat felsöprő elektronakceptor jelenlétében, míg a teljes mineralizáció elérhető oxigén jelenlétében hasonló időtartam alatt. Gerischer és munkatársai [130,146] szerint pedig a fotooxidáció mértéke megegyezik és korlátozva van az oldott oxigén redukciós arányával az oldatban. Elméletileg megjósolták és kísérletileg alátámasztották, hogy amikor az oxigén nem redukálódik megfelelően nagymértékben, elektronok akkumulálódnak a fotokatalizátor részecskék felületén, és erősödik a rekombináció folyamata addig, amíg az elektron–lyuk rekombináció és az oxigénhez történő elektronátvitel mértéke meg nem egyezik a lyukgenerálásával [130,146,147]. Palládium részecskék felvitele a TiO_2 részecskére viszont elősegíti az elektron átvitelét az oxigénhez, és eliminálja az elektron akkumulációját a TiO_2 részecskéken [147].

Az adszorpciók hatásai: Mivel a fotogenerált elektron és lyuk kialakulása gyorsan bekövetkezik (pikoszekundumos időskálán belül), a határfelületi elektronátvitel kinetikailag csak akkor kompetitív, amikor a releváns donor és akceptor preadszorbeálódik a fotolízis lejátsszódása előtt. Valójában azt feltételezik, hogy az előzetes adszorpció előfeltétele a nagyhatékonyságú detoxifikálásnak [72]. Fém-oxid vizes szuszpenziójában a hidroxilcsoportok és a vízmolekulák felülethez kötött csapdák szerepét töltik be a fotogenerált lyukak számára, így adszorbeált hidroxilgyökök keletkeznek. Számtalan szerves molekula is csapda szerepét tölti be közvetlenül vagy a felületi hidroxilgyök közvetítőjén keresztül. Infravörös tanulmányok bizonyítják, hogy az alkoholok kemisorbeálódnak hidroxilcsoportokon keresztül a TiO_2 felületén, felületi észter-szerű részecskék keletkezése közben [148]. Etanollal például, az elsődleges reakciótermék további besugárzás hatására acetaldehiddé alakul. Két mechanizmus idézhető fel a termékek keletkezésére vonatkozóan:

- (i) a lyuk közvetlen redukciója és aldehid keletkezése,

- (ii) az alkohol dehidratációja alkénné, amelyet a $C=C$ kettős kötés CO_2 -dá való oxidációja és az eredeti alkoholnál kisebb szénatomszámú aldehid keletkezése követ.

Fém-oxidokon mind a szubsztrát, mind az oxigén adszorpciója fokozódik a fotolízis alatt, a hidrogén-peroxid koncentrációjának növekedésével hosszabb besugárzási periódus esetén [149]. Így a fotoadszorpció jelentősen perturbálja a sötétben meghatározott adszorpciós izotermákat [150]. Minero, Catozzo és Pelizzetti [127] az adszorpció szerepét vizsgálták a szerves molekulák fotokatalitikus oxidációjában TiO_2 vizes szuszpenziójában. Az erősen adszorbeálódó vegyületek fotokatalizált átalakítását tanulmányozták különböző fotoaktív és inert hordozók jelenlétében. Megállapították, hogy a bomlás sebességét a nem fotokatalitikus aktivitást mutató anyagokon történő (SiO_2 és Al_2O_3) adszorpció csak kismértékben befolyásolja [127,150].

A pH hatása: A fém-oxid félvezetők vizes szuszpenzióiban lejátszódó fotokatalitikus reakciók egy jellegzetessége, hogy a reakciósebesség kismértékben függ az oldat pH-értékétől [151-153]. A pH nagymértékben befolyásolja a TiO_2 részecskeméretét, a felületi töltését és a tiltott sáv energiáját. [154]. Vízben az izoelektromos pont értéke körülbelül $pH = 6$ érték, a TiO_2 pozitív felületi töltéssel rendelkezik kis, és negatív felületi töltéssel nagy pH-értékeken. A vizsgált teljes pH-tartományon belül a fotokatalitikus aktivitás sebességének kismértékű változása gyakran egy nagyságrenden belül van. A felületi töltés szerepének a szubsztrátum adszorpciós képességére vonatkozó jelentősége ellenére mind a kis, mind a nagy pH-értéken lejátszódó, különböző fotokatalitikus konverziók nagyobb reakciósebességeire vonatkozó bizonyítékok találhatók az irodalomban. Kimutatták, hogy szuszpendált TiO_2 -fotokatalizátor részecskéket (anatáz és rutil) tartalmazó vizes ezüst-nitrát oldatban az oxigén és az elemi ezüst fototermelésének sebességét befolyásolja az oldat pH-ja [155]. A pH-hatást az ezüstion adszorpciójának felületi töltéstől való függésének tulajdonítják: a pH csökkenése a hidatépítő felületi O^- és OH -csoportok protonálódásához vezet, amely inhibálja az ezüstion adszorpcióját a felületen.

A hőmérséklet hatása: A legtöbb fotoredukció, fotokatalitikus reakció nem, vagy csak kismértékben érzékeny a hőmérséklet változására, így az alifás alkoholok "fotoasszisztált" bomlása is érzéketlen a hőmérsékletváltozásra [156]. A potenciális hőmérsékletfüggő lépések, így az adszorpció, a deszorpció, a felületi migráció és az átrendeződés nem sebességhatározók ebben az esetben. Arrhenius-viselkedést fi-

gyeltek meg a szalicilsav és a fenol fotodetoxifikálásában, de a reakciósebesség hőmérséklettől való lineáris függését is közölték a kloroform fotokatalizált dekompozíciójában [157,158].

A fotokatalitikus oxidáció *gyakorlatban történő alkalmazhatósága*: Környezetvédelmi vonatkozásban, a fotokatalitikus oxidáció egy lehetséges, a gyakorlatban is alkalmazható módszer a talajokat szennyező, a különböző felületi tulajdonságú talajkomponenseken megkötött szénhidrogén-származékok eltávolítására, amelyre vonatkozóan kevés irodalmi hivatkozás található [88]. A gyakorlatban is alkalmazható eljárások kifejlesztéséhez elsősorban tömény szuszpenziókban történő fotokatalitikus vizsgálatokra van szükség. Elegendő a kiszivárgó és a környező területet elárasztó szénhidrogének (kőolaj-szennyezések) talajban történő megkötődésével és a szennyezés helyben való lebontásával kapcsolatos problémákra gondolni azért, hogy a környezetben okozott károk csökkentésére alkalmas hatékony, gazdaságos és a gyorsan alkalmazható technológiák fejlesztését szorgalmazzák [88]. A szénhidrogénekkel szennyezett talajok helyreállítására alkalmas eljárás kiválasztása függ a szennyező anyag minőségétől és a koncentrációjától, a terület jellemzőitől, a követelményektől, a költségektől és a rendelkezésre álló időtől [88]. A talajtisztítási technológiáknak eleget kell tenniük az előírt határértékeknek is, pl. a szénhidrogének (TPH) talajban maradó megengedett koncentrációja 1000 mg/kg, de egyes területeken 100 mg/kg TPH [88].

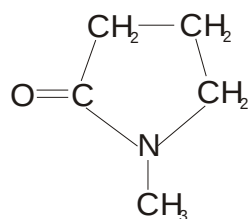
3. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

3.1. Kísérleti anyagok

Az *aszfaltént* az Algyői-olajmező 556-os kútjából (Alg. 556 Ap 13/B, Dél-Magyarország) származó kőolaj nehéz frakciójából preparáltam toluolos oldatból n-hexánnal történő lecsapással [159]. Az oldószerként használt toluolt és n-heptánt 0,4 nm-es molekulaszűrőn (Merck AG, Németország) szárítottam 24 órán át az adszorpciós kísérletek előtt. Az aszfalténminták molekulatömegét gőznyomás ozmometriával (Knauer AG, Berlin, Németország) határoztam meg toluolban: $\overline{M}_n$: 17 000.

Az *aszfaltén adszorpciójának* tanulmányozásához a következő 110 °C-on szárított adszorbenseket használtam: kvarc (Fehérvárcsurgó, Magyarország, $a_{\text{BET}}^s = 0,7 \text{ m}^2/\text{g}$), illit (Koromhegy, Magyarország, $a_{\text{BET}}^s = 27,7 \text{ m}^2/\text{g}$), kaolinit (Zettlitz, Németország, $a_{\text{BET}}^s = 18,2 \text{ m}^2/\text{g}$), montmorillonit (Mád, Magyarország, $a_{\text{BET}}^s = 20,0 \text{ m}^2/\text{g}$), az 1500-1600 m mélységből származó tárolóközetek (Dél-Magyarország): A92 ($a_{\text{BET}}^s = 17,4 \text{ m}^2/\text{g}$) és SZRB ($a_{\text{BET}}^s = 48,5 \text{ m}^2/\text{g}$), valamint 140 °C-on szárított Kieselgel 60 ($a_{\text{BET}}^s = 338 \text{ m}^2/\text{g}$, Merck AG, Germany) és metanollal előkezelt Kieselgel 60 ($a_{\text{BET}}^s = 330 \text{ m}^2/\text{g}$) szilikagél szorbensek voltak.

Az adszorbensek szerkezetének és felületi tulajdonságainak kisszögű röntgenschórással és nitrogén adszorpcióval történő jellemzéséhez Ca-montmorilloniton (Süd-Chemie, Moosburg, Németország, $a_{\text{BET}}^s = 73,7 \text{ m}^2/\text{g}$) végeztem méréseket.



8. ábra

Az N-metil-pirrolidon (Targon II.)

A nagy hőmérsékleten és a nagy nyomáson történő aszfaltén elúciós kísérletekhez az aszfaltén/Kieselgel 60 organokomplex minta preparálása a következők szerint történt: 140 °C-on 4 órán keresztül hevített 20 g K60-szilikagélhez az aszfaltén 1 mg/ml koncentrációjú 1000 ml toluolos oldatát adtam, egyensúly beállása (48 óra) után a

rendszert szűrtem, mostam toluollal, és a komplex mintát szobahőmérsékleten szárítottam. Az adszorbeált aszfaltén mennyiség $n^s = 7,1 \text{ mg/g}$.

Az aszfaltén deszorpció vizsgálatához oldószerként 0,4 nm-es molekulaszűrőn (Merck AG.) vízmentesített toluolt és n-heptánt használtam. Eluensként az N-metil-pirrolidonból, szárított toluolban (Halliburton Co., USA-gyártmány, márkaneve Targon II., peptizáló hatású adalékanyag, amelynek azonosítása az SZTE Fizikai Kémiai Tanszékén Bio-Rad FTS, 56/A FT-IR spektrométer segítségével történt) 2,5; 5 és 10 v/v %-os koncentrációkban oldatokat készítettem (8.ábra).

A következő *szerves anyagok fotokatalitikus oxidációját* vizsgáltam *TiO₂-tartalmú tömény bentonit vizes szuszpenziókban*:

- β -naftol (2-naftol, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$, analitikai tisztaságú Fluka-gyártmány) $20 \pm 0,5$ °C-on telített vizes oldata,
- Algyői-olajmező 556-os kútjából származó kőolaj,
- aszfaltén, amelyet az Algyői-olajmező 556-os kút nehéz frakciójának toluolos oldatából állítottam elő, n-hexánnal történő lecsapással.

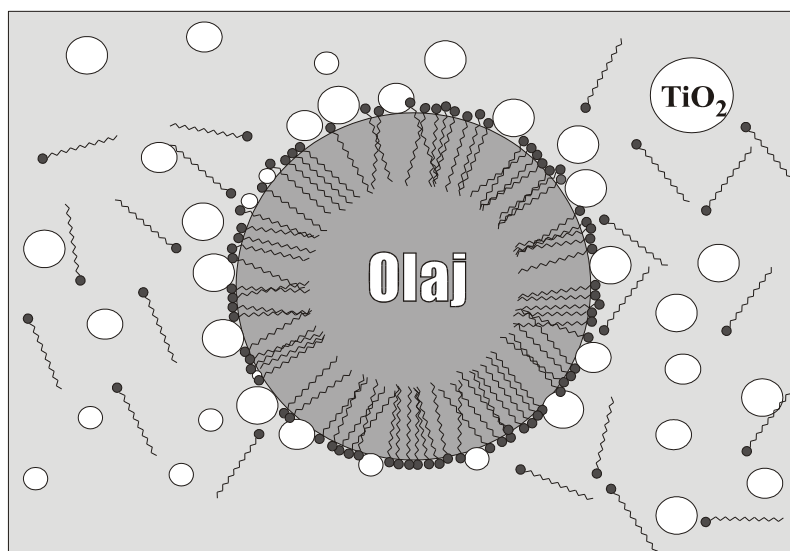
Fotokatalizátorként P25-jelölésű, Degussa-gyártmányú, $50 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felületű titán-dioxidot, valamint Süd-Chemie (Németország) által forgalmazott Na-, ill. Ca-bentonitot alkalmaztam.

Adott mennyiségű Ca-bentonit és titán-dioxid örlemény különböző összetételű keverékekhez egyenként annyi 0,06 g/100 ml koncentrációjú telített β -naftol vizes oldatot adagoltam, hogy a rendszerek teljes szerves széntartalma (TOC) 1–2 mg/g fotokatalizátor legyen. A mintákat homogenizáltam, majd desztillált vízzel ~40 %-os víztartalmú, pépes konzisztenciájú tömény szuszpenziókat készítettem és fénykamrába helyeztem.

A kőolaj és az aszfaltén fotokatalitikus bontását Na-bentoniton, TiO_2 -katalizátoron és 50 % TiO_2 -ot tartalmazó Na-bentonit keveréken végeztem. A fotokatalizátor örleményekhez egyenként, meghatározott mennyiségű, toluollal 25 %-osra hígított kőolajat, ill. 2,4 g/100 ml koncentrációjú toluolos aszfaltén oldatot adagoltam, majd kevertetés közben, szárítószekrényben 60 °C-on tömegállandóságig szárítottam, hogy az illékony komponensek elpárologjanak. Ezután a kőolajos és aszfalténes mintákat annyi desztillált vízzel homogenizáltam pépesre, hogy a szuszpenziók nedvességtartalma ~25

%-os legyen, majd az egyik kísérleti mintasort fénykamrába, a másikat pedig napfényre helyeztem.

Az emulgeált kőolaj fotokatalitikus oxidációját TiO_2 -fotokatalizátor híg (0,1 m/v %) vizes szuszpenziójában vizsgáltam H_2O_2 adagolásával. Fotokatalizátorként P25-jelzésű, Degussa-gyártmányú titán-dioxidot használtam ($a_{\text{BET}}^{\text{S}} = 50 \text{ m}^2/\text{g}$). A kísérletekhez felhasznált, az Algyői-mezőről származó F2-jelű kőolajmintát 0,25 m/m % koncentrációban emulgeáltam ultraszűrt (Millipore) vízzel (TOC: 1-2 ppm), hogy a lebontás során a minták teljes szerves széntartalmának változását pontosan tudjam követni. Az összeállított o/v típusú emulziókat 20 percig ultrahangos kezeléssel stabilizáltam, és a vizsgálat előtt 12 órát állni hagytam (9. ábra).



9. ábra

Egy emulziócsepp sematikus ábrázolása
 TiO_2 vizes szuszpenziójában

3.2. Kísérleti módszerek

3.2.1. A N_2 adszorpciós izotermák meghatározása

A minták fajlagos felületét $-194\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten cseppfolyós nitrogénben határoztam meg N_2 -gáz adszorpciójával, automatizált GEMINI 2375 típusú (Micromeritics, USA) szorpciós berendezéssel. Ez a mérés technika lehetővé teszi az adszorpciós és deszorpciós izoterma automatizált (programozott) felvételét, és a deszorpciós izotermából számítható az adszorbens pórusainak átmérője különböző relatív nyomásoknál, a Kelvin-egyenlet alapján. A készülék a fajlagos felület BET-egyenlet szerinti meghatá-

rozásán kívül alkalmas a pórusméret-eloszlás meghatározására a 10-500 Å pórusméret-tartományban.

Kísérleteim során az adszorbenseket minősítő, kisszögű röntgenszórásból meghatározott fraktáldimenziókat a gázadszorpciós izotermák elemzéséből kapott fraktáldimenziókkal is összehasonlítottam. Az elemzés alapja a Frenkel–Halsey–Hill-egyenlet [160]:

$$\Theta = K[\ln(p_o / p)]^{D_s-3} \quad (1)$$

ahol Θ a relatív adszorbeált mennyiséget, p_o/p a relatív nyomás reciprokát és K a rendszerre jellemző konstansokat jelenti.

Az elméleti alapokat Pfeifer és munkatársai dolgozták ki, melynek segítségével az Frenkel–Halsey–Hill-izoterma logaritmizált ábrázolásmódjából számítható ki a felület-fraktál-dimenzió [161,162]:

$$\ln(V/V_m) = \text{konstans} + D - 3[\ln \ln(p_o / p)] \quad (2)$$

A fenti egyenletben az iránytangens értéke: $D-3$, ha pórusos adszorbenst vizsgálunk, és $\text{tg}\alpha = (D-3)/3$, ha pórusmentes adszorbensre vonatkozik mérésünk.

3.2.2. A röntgendiffrakciós mérések

Az aszfaltén/agyagásvány organokompex minták diffrakciós vizsgálatát Philips PW 1820 diffraktométerrel tanulmányoztam szuszpenzió és por formában. ($\text{CuK}\alpha$ -sugárzás, $\alpha = 0,154$ nm). A bázislaptávolságokat (d_L) a Bragg-egyenlet szerint számítottam a PC-APD 3,5 szoftver segítségével, $\pm 0,01$ nm pontossággal. Az aszfaltén interkalációját in situ az adszorpciós egyensúlyban ellenőriztem Mylar-fóliával borított mintatartóban (25 μm) 298 K-en.

3.2.3. A kisszögű röntgenszórás

A kisszögű röntgenszórást PW 1830 generátorral előállított $\text{CuK}\alpha$ röntgensugárzással ($\lambda = 0,154$ nm) mértem. A primer sugarat Ni-szűrőn át vezettem a KCEC/3 típusú kompakt Kratky-kamerába, amelyben a sugár szélessége 1,5 cm, vastagsága 80 μm volt. A felvételeket levegő atmoszférában készítettem 4–6 órán át. A szórt sugárzás intenzitását PW 1710 mikroprocesszorral vezérelt 100 μm résszélességgel ellátott proporcionális detektorral mértem $2\Theta = 0,1 - 7^\circ$ szögtartományban. A röntgenabszorpciós

intenzitás (A_S, A_B) az ún. mozgórés módszerrel határozható meg [163]. Mivel a Kratky-kamerában mért $I_S(h)$ szórásfüggvény nem alkalmas a szerkezeti adatok meghatározására, ezért a mért eredeti függvényből (I_S) a háttér szórását (I_B) kivontam, korrekciót és normálást végeztem a következő egyenlet szerint:

$$I(h) = I_S/A_S - I_B/A_B \quad (3)$$

ahol $A_S = N_S/N_0$, valamint $A_B = N_B/N_0$, ahol N_S a minta mért impulzusszáma/sec, N_B a háttér intenzitása, és N_0 az üres mintatartóval mért impulzusszám.

A kiértékeléshez szükséges számítási módszert a „Függelék”-ben adom meg.

3.2.4. Az aszfaltén oldatadszorpció izotermák meghatározása

Zárható kémcsövekbe, 0,2–0,3 g adszorbenshez 10 ml térfogatú különböző kiindulási koncentrációjú aszfaltént adagoltam toluol/n-heptán oldatban. A szuszpenziókat intenzív rázogatós közben 48 órán keresztül állni hagytam. Az adszorpció egyensúlyi koncentrációját UVIKON 930 spektrofotométeren határoztam meg $\lambda = 600$ nm hullámhossznál.

A fajlagos adszorbeált mennyiség $n^{\sigma(v)}$ a következő összefüggéssel számítható:

$$n^{\sigma(v)} = v (c_0 - c_e) / m \quad (4)$$

ahol: m : adszorbens tömege (g), v : az oldat (elegy) térfogata (ml), c_0 : az aszfaltén oldat kiindulási koncentrációja (mg/ml), c_e : pedig az egyensúlyi koncentrációja (mg/ml). Híg oldatok adszorpciója esetén $n^{\sigma(v)} \approx n^s$ az adszorpció réteg anyagtartalmával közel azonosnak tekinthető [164,165].

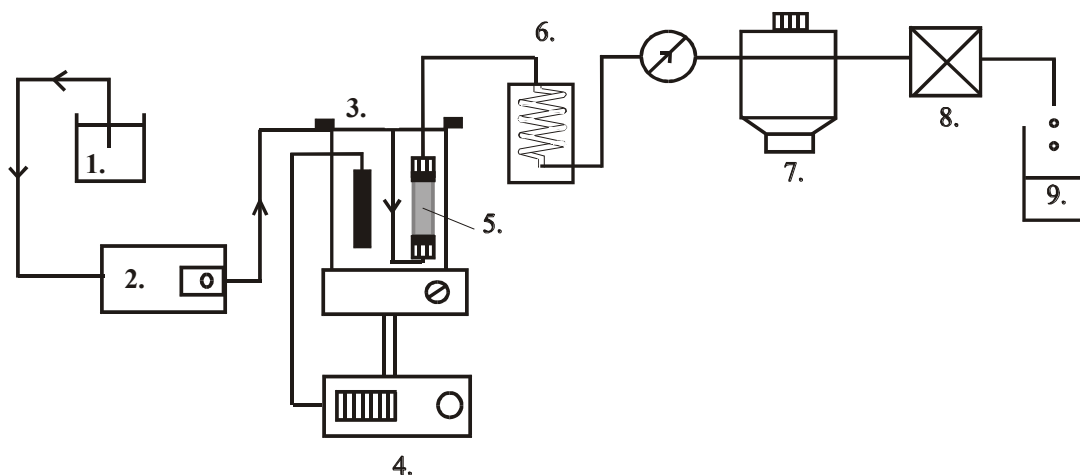
3.2.5. A mikrokolorimetriás mérések

Az immerziós nedvesedési entalpiákat LKB 2107 típusú izoterm szorpció mikrokaloriméterrel határoztam meg. A mérőcellába bemért aszfaltén/agyagásvány organokomplexeit 423 K-en, 10^{-3} torr nyomáson kezeltem elő, majd 0,5 ml immerziós folyadékkal árasztottam el. A folyadék beömlését kísérő exoterm hőeffektus korrekcióját azonos kísérleti körülmények között, de adszorbens nélküli kísérlettel adtam meg.

3.2.6. Az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok

Az adszorbenseken megkötött szerves anyagok kimutatása céljából 10 mg mintát tartalmazó standard KBr-pasztillákat (150 mg) preparáltam. A minták spektrumait a Bio-Rad Digilab Division FTS-65A/869 FT-IR spektrométeren vettem fel. Folyékony

nitrogénnel hűtött "wide-band MCT" detektor használata mellett a méréseket 4 cm^{-1} optikai felbontással és 256 scanszámmal végeztem. A fotokatalitikus oxidáció kísérleti eredményeire a diffúz reflexió módszerét alkalmaztam, melynek során 20 mg mintát homogenizáltam 300 mg KBr-ban.



10. ábra:

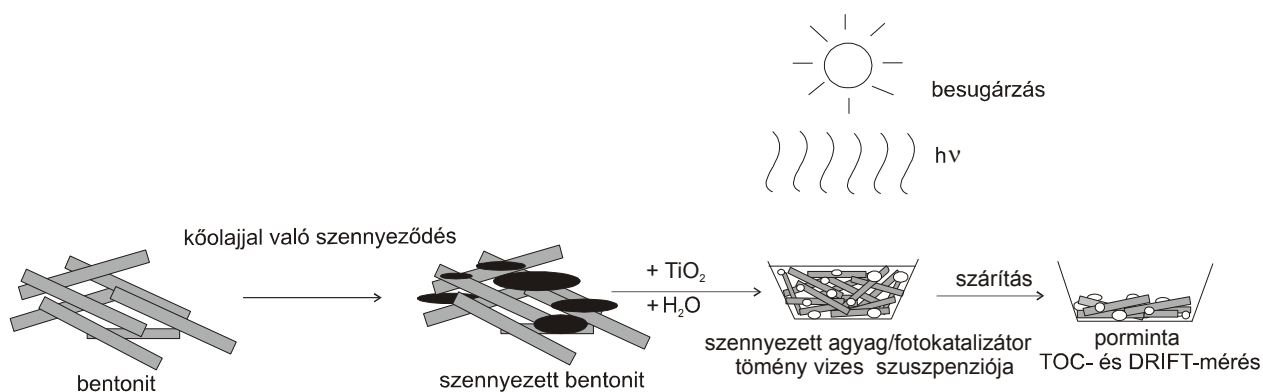
A nagynyomású deszorpciós készülék sematikus ábrázolása:

1. eluens folyadék, 2. HPLC-pumpa, 3. termométer, 4. hőmérséklet-szabályozó, 5. adszorbens, 6. hűtő, 7. nyomásszabályozó, 8. mágnesszelep, 9. aszfaltén oldat

3.2.7. A deszorpció alkalmazása az aszfaltének eltávolítására dinamikus

(áramlásos) körülmények között nagy hőmérsékleten és nagy nyomáson

Az eluens folyadékot (toluol, 2,5, 5 és 10 v/v % Targon/toluol elegy) egy HPLC-pumpa segítségével áramoltattam az aszfalténtartalmú adszorbenssel megtöltött preparatív folyadékkromatográfiás oszlopon (10. ábra), amelynek hőmérsékletét automatikus fűtésszabályozó rendszerrel a kívánt állandó hőmérsékleten tartottam. Az oszlopon áthaladó eluens folyadék spirálhűtőbe került, amelyhez egy nyomásmérő kapcsolódik. A nagynyomású folyadékot ezután expandáltattam egy nyomásszabályozó rendszerrel és elektromágnessel vezérelt szeleppel a megfelelő időpontokban mintát vettem az elúciós folyadékból. Ezen folyadékban spektrofotometriásan ($\lambda = 600\text{ nm}$ -nél) egy előzetes kalibrációs méréssorozat alapján meghatároztam az aszfaltén koncentrációját.



11. ábra

A szénhidrogén/agyagásvány/TiO₂ minták preparációja és besugárzása

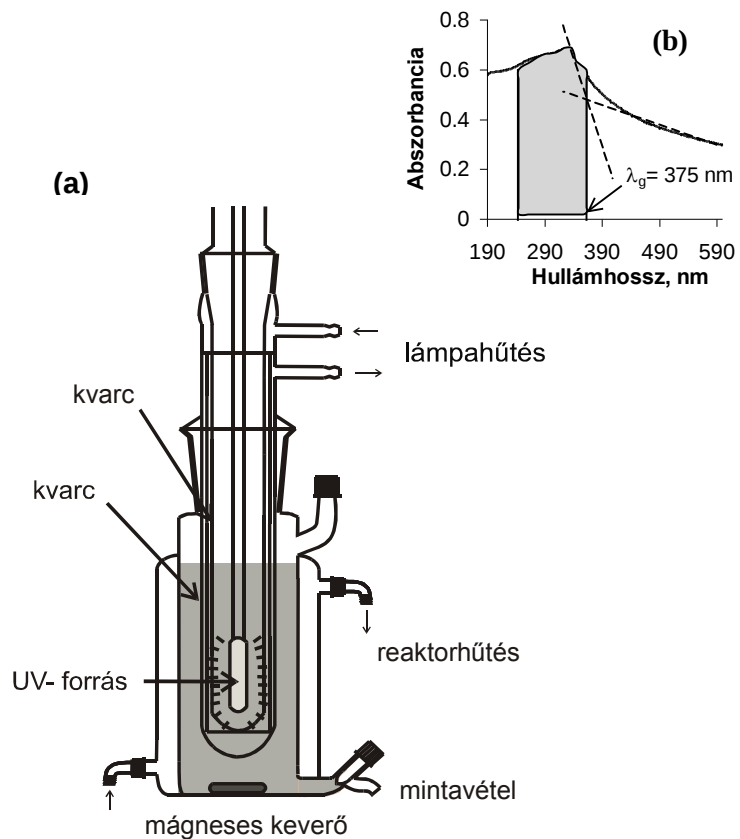
3.2.8. A fotokatalitikus oxidáció alkalmazása a szerves anyagok részleges eltávolítására

Fotokatalitikus oxidáció a TiO₂-fotokatalizátor híg vizes szuszpenziójában: A fotookidációs kísérleteket TiO₂ 0,1 m/v %-os vizes szuszpenziójában egy nagynyomású merülő higanygőzlámpával (150 W) működő 350 ml térfogatú fotoreaktorban (12.a-b ábra) 25±0,5 °C hőmérsékleten intenzív hűtés mellett hajtottam végre 10 órás besugárzással.

Tömény szuszpenzióban a szerves anyagok fotokatalitikus oxidációját olyan mágneses keverővel ellátott fénykamrában végeztem, amelyben a minták ~25 cm-re voltak a 150 wattos HANAU közepes nyomású higanygőzlámpától ($\lambda = 240 - 580$ nm). Mivel fotookidáció sebességét – kevertetés ellenére – befolyásolja a felületegységre jutó anyagmennyiség, ezért a szerves anyagok bontását minden esetben 8 cm átmérőjű üvegtálban végeztem, állandó, közelítően 15 mm-es szuszpenzió rétegvastagság mellett. A minták állandó kevertetése közben, folyamatosan pótoltam az elpárolgó vízmennyiséget. A napfényen történő vizsgálatokat június és július hónapokban végeztem.

Adott bevilágítási idők után a minták széntartalmát Euroglas-gyártmányú TOC 1200 analízátor nagy érzékenységu detektorával határoztam meg. A kísérleti eredmények értékelésénél a fotokatalizátor széntartalmát korrekcióba vettem. A vizsgálatokhoz szükséges aliquotokat szárítószekrényben, 60 °C-on pároltam be. A mérések pontossága a TOC-értékre vonatkoztatva: ±1%. A minták infravörös spektrumait KBr-dal homogenizálva, a Bio-Rad Digilab Division FTS-65A/869 FT-IR spektrométeren,

folyékony nitrogénnel hűtött detektorral vettem fel. A kőolaj és az aszfaltén vizsgálatához diffúz reflexiós módszert alkalmaztam. A felvételekhez 20 mg pormintát homogenizáltam 300 mg KBr-ban.



12. ábra

(a) Nagynyomású merülő higanygőzlámpával működő fotoreaktor,
(b) TiO₂ 0,1 m/v %-os vizes szuszpenziójának UV-VIS spektruma

4.1.2.1. Mikrokalorimetria

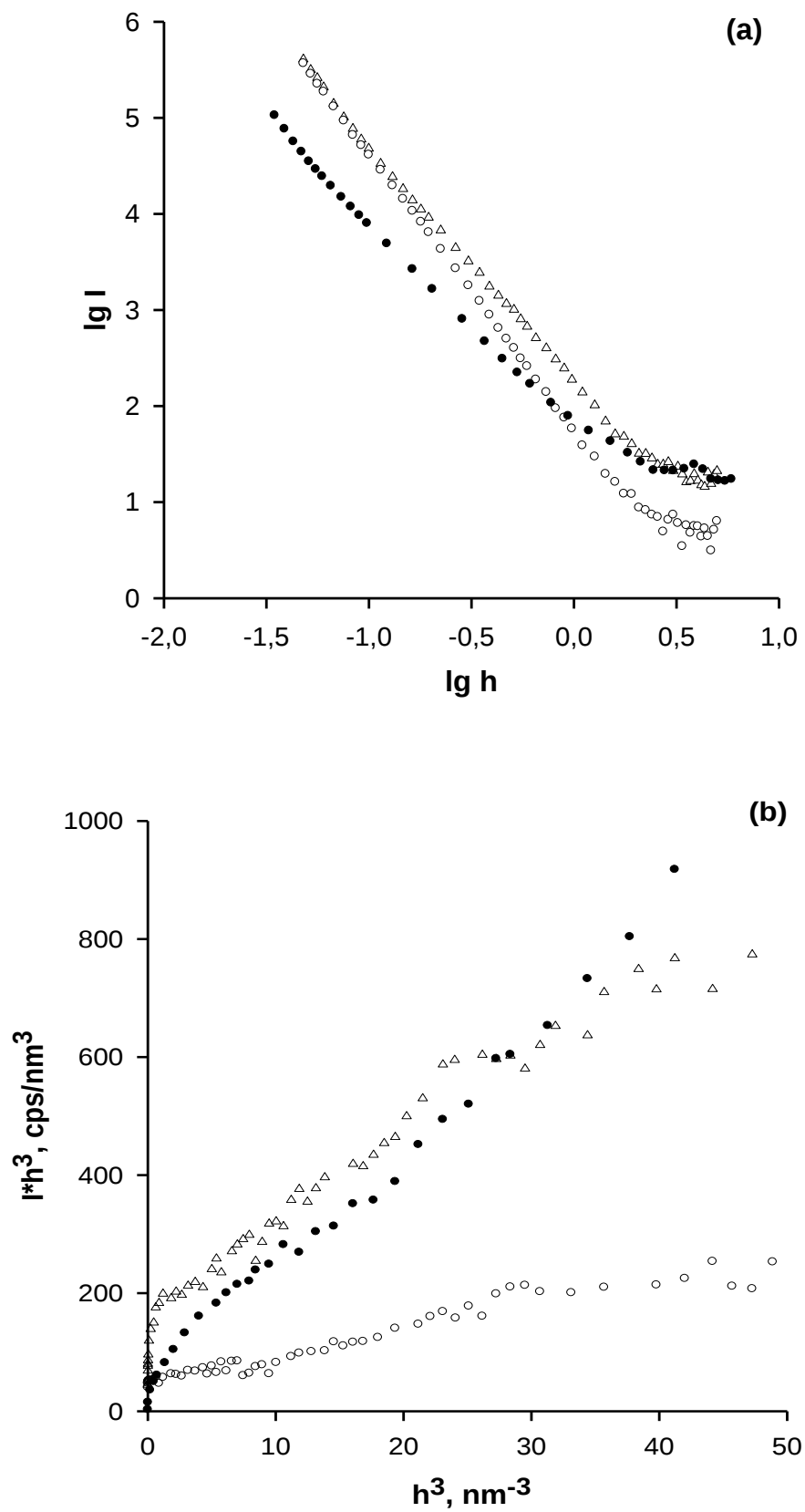
A poláris metanolt mint nedvesítő folyadékot használtam a felület hidrofóbizálásának jellemzésére. Megállapítható, hogy a kaolinit és az illit esetén a $\Delta_{\infty}H$ immerziós hő az aszfalténnel történő hidrofóbizálás miatt csökken. A kaolinit esetében minimumot mutat, amely arra utal, hogy az $n^s = 11,13$ mg/g adszorbeált mennyiség teljesen hidrofóbizálja a kaolinit szemcséket. További aszfaltén adszorpció már fordított orientációjú poláris tulajdonságokat mutató réteget épít ki a felületen (28. ábra), ezért $\Delta_{\infty}H$ kismértékben növekszik.. Montmorillonit organokomplex mintáknál nincs jelentős különbség az eredeti és a kezelt minta között (8. táblázat), mivel az aszfaltének csak a külső felületen kötődnek.

4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

4.1. Az aszfaltének adszorpciójának jellemzése talajkomponenseken és természetes kőzeteken

4.1.1. Az adszorbensek szerkezetének és felületi tulajdonságainak jellemzése kisszögű röntgenszórással és N_2 adszorpcióval

Vizsgálataimhoz három réteges szerkezetű agyagásványt, a nem duzzadó kaolinitet és illitet, valamint a duzzadó montmorillonitot alkalmaztam. Az agyagásvány porminták vizsgálatakor meghatározott szerkezeti paramétereket a 2. táblázatban tüntettem fel, hogy összefüggő képet kapjak az anyagok fontosabb jellemzőiről. A 13.a ábra az agyagásványok szórásgörbéit mutatja be. A kísérletileg mért szórásgörbéket a (3) egyenlet szerinti háttérkorrekció alkalmazását követően adom meg, amelyet külön kísérletben határoztam meg. A $\log I = f(\log h)$ reprezentációban szembevetve a réteges szerkezetű agyagásványok szórásgörbéinek lefutása közti jelentős különbség. A korrigált szórásintenzitás és a görbék meredeksége a kaolinit–illit–montmorillonit sorrendjében csökken. A $h = 3,94 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 1,55 \text{ nm}$) értéknél megjelenik a duzzadó montmorillonitra jellemző elsőrendű Bragg-reflexiója, melyet a kiértékelésben figyelembe vettem. A 13.a ábrán a lineáris szakasz meredekségéből számított felületfraktáldimenziók (D_s) értékei a következők: kaolinitre $D_s = 2,12$; illitre 2,58 és montmorillonitra 2,83; amely szerint simább felületű a kaolinit, míg az illit és a montmorillonit érdesebb, porózusabb felülettel rendelkezik (2. táblázat). Az egyenesek illesztése a $h = 0,04 - 1,47 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 1,57 - 4,27 \text{ nm}$) szórásvektor-tartományban történt. A 2. táblázatban Turi és Dékány által közölt sík felületű és tömör, nem pórusos A200 Degussa aerosil SAXS-paramétereit is bemutatom a pórusos agyagásványok fizikai paramétereinek összehasonlítása céljából [166]. A sík felületű, nem pórusos A200 felületfraktáldimenziójára ($D_s = 2,01$) vonatkoztatva egyértelműen megállapítható az agyagásványok és a SiO_2 porozitása közti különbség, mely szerint nem tartalmaz pórusokat az A200, míg a porozitás nő kaolinit–illit–montmorillonit sorrendjében.



13. ábra

A (a) szórásgörbe, (b) a Porod-függvény

○ kaolinit, ● montmorillonit és Δ illit pormintákon

Folytatva a SAXS-mérések analízisét az 13.b ábrán a Porod-féle $I \cdot h^3 = f(h^3)$ reprezentáció látható, melynek tengelymetszete a Porod-konstanst (K_p , tail-end) adja meg. Az 2. táblázatban feltüntetett paramétereket összehasonlítva egyértelműen megállapítható, hogy az A200-ra legkisebb a K_p -értéke, 13,4 cps/nm². Az egyeneseket a következő szórásvektor-tartományban illesztettem: $h = 0,42 - 2,85 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 2,2 - 15,05 \text{ nm}$). A Porod-konstans értékeit K_p/M_1 hányadosként is figyelembe vettem, amelyek kaolinit–illit–montmorillonit sorrendjében növekednek (2. táblázat). A K_p/M_1 arány alapján számított fajlagos felületek (S/V és S_p) a „Függelék” (26)-(28) egyenletei, az ℓ_c korrelációs hossz a (19) egyenlete szerint számíthatók ki. A térfogategységre eső fajlagos felület értékei (S/V), amelyek az összes inhomogenitásra vonatkoznak, azonos tendenciát követnek a K_p/M_1 hányadosra vonatkozó értékekkel és az eddig kapott szerkezeti paraméterekkel: kaolinitre $S/V = 0,055 \text{ nm}^2/\text{nm}^3$, illitre $0,106 \text{ nm}^2/\text{nm}^3$, montmorillonitra $0,113 \text{ nm}^2/\text{nm}^3$ és az A200-ra meghatározott érték a legkisebb, $0,018 \text{ nm}^2/\text{nm}^3$. A kisszögű röntgenszórásból az A200 fajlagos felületére kapott érték közel megegyezik a N₂ adszorpcióból BET-egyenlet szerint számított értékkel ($S_p = 201$; $a^s_{\text{BET}} = 192 \text{ m}^2/\text{g}$), viszont agyagásványok esetében az értékek nagyobbak (2. táblázat). A montmorillonitra a kisszögű röntgenszórásból számított fajlagos felület ($S_p = 74,5 \text{ m}^2/\text{g}$) közel azonos az illitével ($S_p = 76 \text{ m}^2/\text{g}$), míg a kaolinitnek ($S_p = 44 \text{ m}^2/\text{g}$) a legkisebb. Az ℓ_c korrelációs hossz, amely a diszperz rendszerben lévő inhomogenitások statisztikus átlagtávolsága és kiszámítható a korrelációs függvény integrálásából, valamint a szórásgörbéből, legkisebb a kaolinitre, $\ell_c = 23,4 \text{ nm}$, és legnagyobb az illitre, $\ell_c = 40 \text{ nm}$. Külön a szilárd fázisokra jellemző átlagos inhomogenitási hossz értékei kaolinitre $\ell_1 = 36 \text{ nm}$, montmorillonitra $21,4 \text{ nm}$ és illitre 20 nm . Illit esetében az ℓ_1 értéke közel megegyezik a montmorillonitéval, amely arra utal, hogy a TO-szerkezetű kaolinit tömörebb szerkezettel rendelkezik, mint a TOT-szerkezetű illit és montmorillonit.

Erre vonatkozóan a N₂ adszorpció izotermák elemzése (2. táblázat) hasonló eredményhez vezetett, amelyeket a 14.a és a 14.b ábrák mutatnak be. A porózus adszorbensekre jellemző N₂ adszorpció és deszorpció histerézishurok (14.a ábra) montmorillonitra jelentősen nagyobb, kisebb illit és kaolinit esetében, ami arra utal, hogy mikropórusokat tartalmaznak. Mindhárom agyagásvány esetében az adszorpció izoterma végső szakaszának emelkedése a makropórusok jelenlétére utal, és 3–4 nm pórusátmérő-tartományban legnagyobb a pórustérfogat: $0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$ kaolinit, $0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$ illit és $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ montmorillonit esetében. A BET-egyenlet szerint számított legnagyobb

fajlagos felülettel az agyagásványok közül a montmorillonit rendelkezik ($a_{\text{BET}}^{\text{s}} = 73,7 \text{ m}^2/\text{g}$), míg az illit ($a_{\text{BET}}^{\text{s}} = 27,7 \text{ m}^2/\text{g}$) és a kaolinit ($a_{\text{BET}}^{\text{s}} = 18,2 \text{ m}^2/\text{g}$) sorrendjében lecsökken a porozitás kiterjedésének megfelelően. A200-ra $a_{\text{BET}}^{\text{s}} = 192 \text{ m}^2/\text{g}$, amely meg-
egyezik a külső felülettel, mivel nem tartalmaz pórusokat.

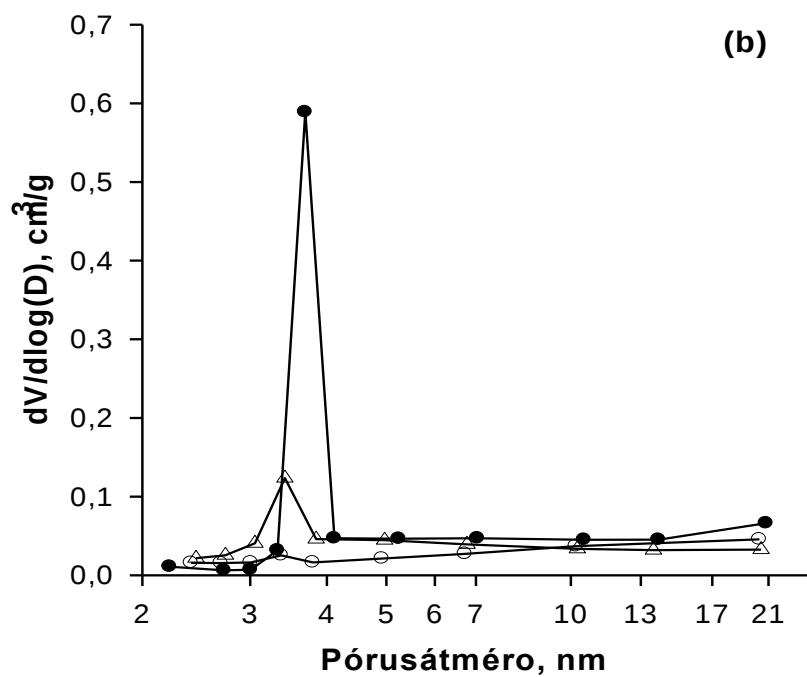
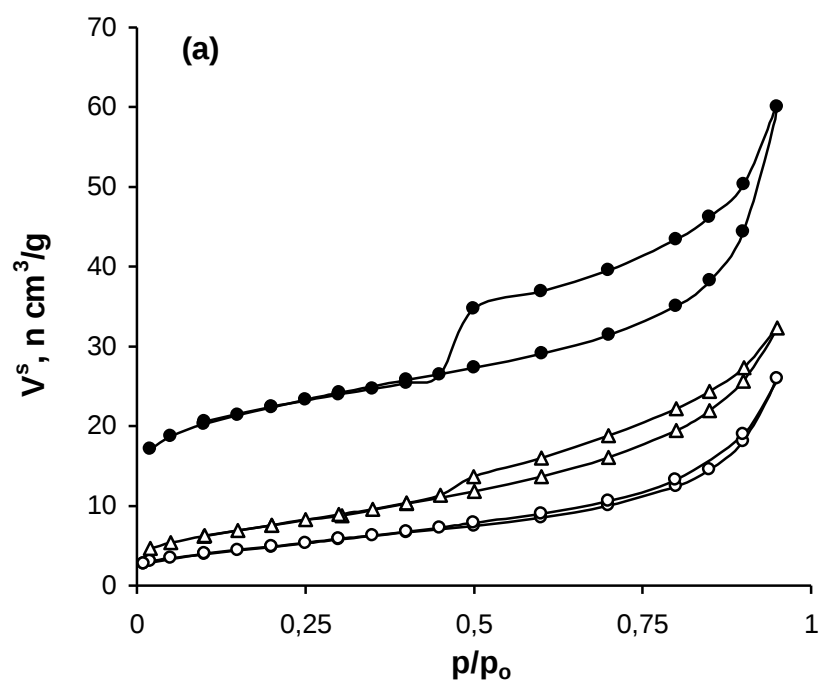
Az agyagásványok felületfraktál-dimenzióit a gázadszorpciós izotermából a (2) egyenlet szerint is meghatároztam úgy, hogy a megfelelő tartományban levő értékekre ($\ln(V/V_m)$ vs $\ln(\ln(p_0/p))$) (15. ábra) egyeneseket illesztettem a $0,4 < p_r > 0,8$ ($-1,5 < \ln(\ln(p_0/p)) > -0,09$) tartományban, és kiszámoltam a meredekségekből meghatározott következő felületfraktál-dimenziókat (2. táblázat): kaolinitre $D_s = 2,55$, illitre 2,55 és montmorillonitra 2,78. Az A200 esetében azonban a $-0,4 < \ln(\ln(p_0/p)) > -1,3$ értékek közé eső pontokra illesztett egyenes meredekségéből számított felületfraktál-dimenzió értéke 1,84-nek adódott, amely kisebb, mint a kisszögű röntgenszórásból nyert érték.

2. táblázat

Az agyagásványok N₂ adszorpciós izotermáiból
számított fajlagos felület, felületfraktál-dimenziók értékei és SAXS-paraméterei

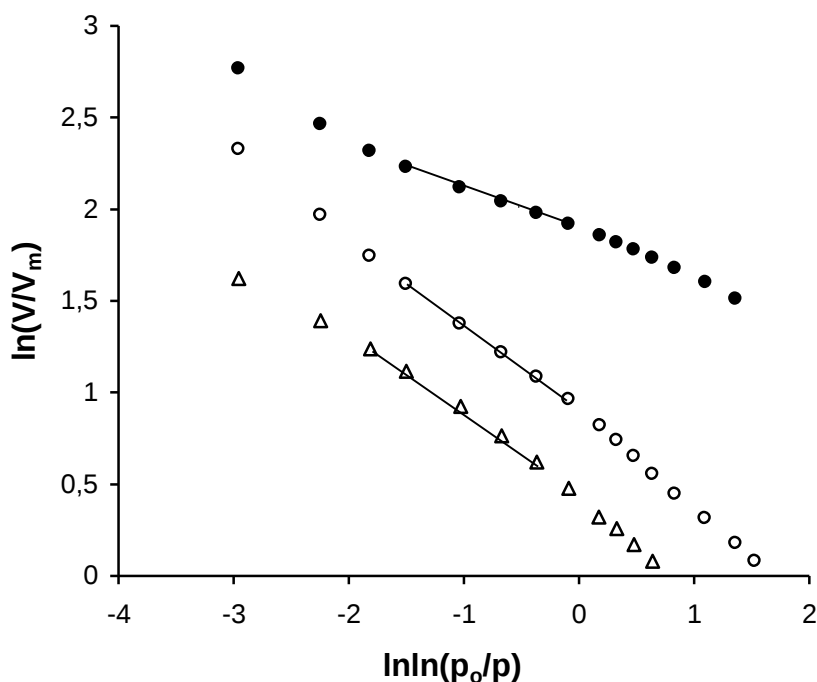
SAXS-paraméterek	SiO ₂ (A200)	Kaolinit	Illit	Montmorillonit
$K_p, \text{cps}/\text{nm}^2$	13,4	53,8	160,3	52,9
$K_p/ M_1, \text{nm}$	0,108	0,050	0,106	0,119
ℓ_c, nm	21,3	23,4	40	27,9
$S/V, \text{nm}^2/\text{nm}^3$	0,018	0,055	0,106	0,113
$S_p, \text{m}^2/\text{g}$	201,0	44,0	76,0	74,5
ℓ_1, nm	-	36,0	20,0	21,4
D_s	2,01	2,12	2,58	2,83
N₂ adszorpcióból számított adatok				
$a_{\text{BET}}^{\text{s}}, \text{m}^2/\text{g}$	192,0	18,2	27,7	73,7
$a_{\text{ext}}^{\text{s}}, \text{m}^2/\text{g}$	192,00	20,65	31,83	46,40
$a_{\text{mp}}^{\text{s}}, \text{m}^2/\text{g}$	0	0	0	27,3
$*V_m^{\text{s}}, \text{ncm}^3/\text{g}$	0	4,18	6,37	16,90
D_s	1,84	2,55	2,55	2,78

* de-Boer-féle t-görbe alapján számított érték [167]



14. ábra

A $\bigcirc$ kaolinit, $\bullet$ montmorillonit és Δ illit pormintákon
 (a) 77 K-en meghatározott N_2 adszorpciós izotermák,
 (b) a N_2 adszorpciós izotermából számított pórusméret-eloszlás görbék

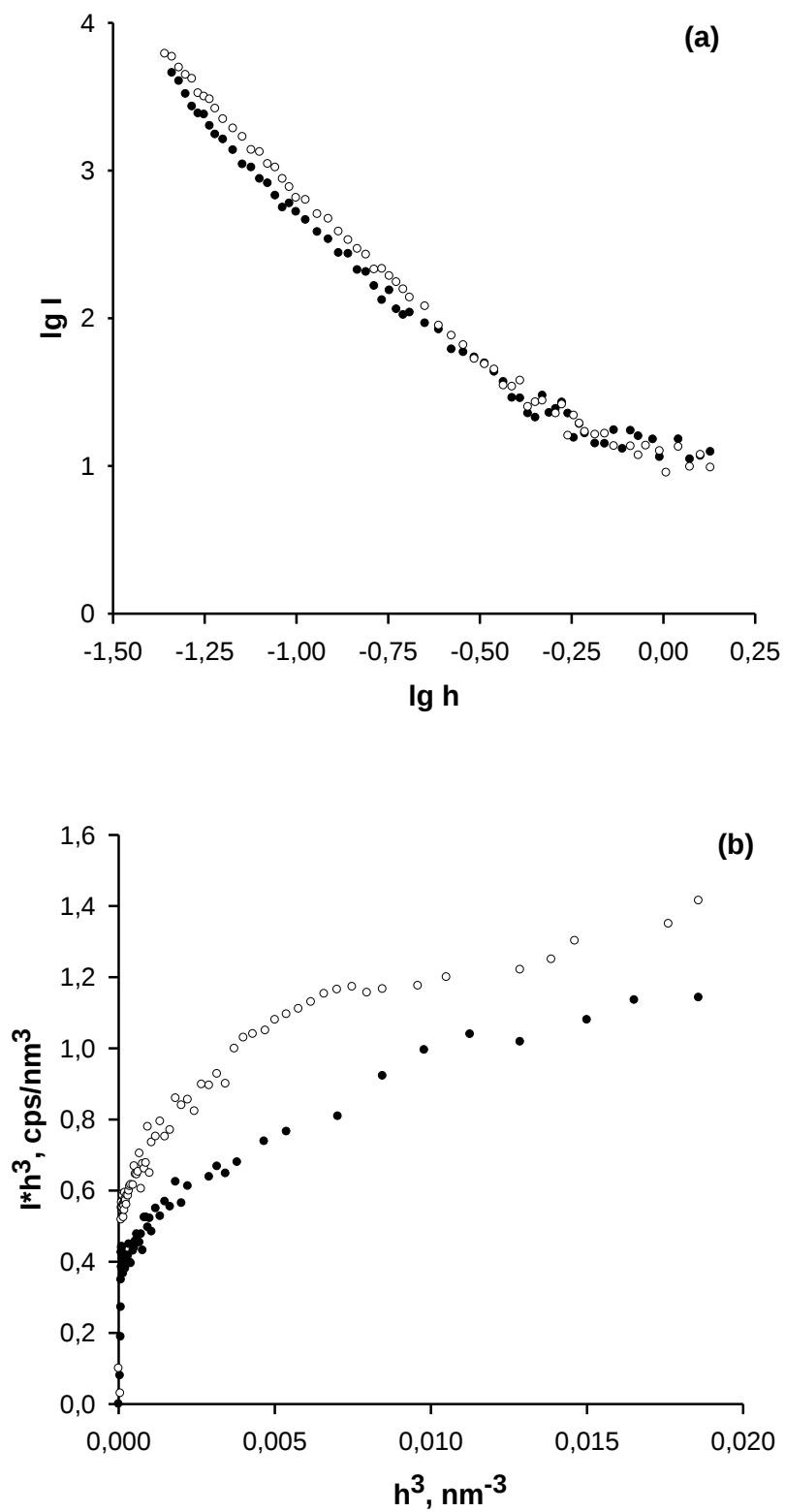


15. ábra

Az $\ln(V/V_m)$ ábrázolása az $\ln\ln(p_o/p)$ függvényében Δ illit
 $\circ$ kaolinit (1 egységgel eltolva) és $\bullet$ montmorillonit (2 egységgel eltolva)
 agyagásványok esetében

A gázadszorpcióból számított adatok szerint is sík felületű az A200, az illit és a kaolinit pedig közel azonos felületi fraktalitással rendelkezik, és a kisszőgű röntgenszórásból nyert adattal egyezésben montmorillonitnak legnagyobb a felületfraktáldimenziója. Az egyenlet a p/p_o relatív nyomás közbülső tartományában érvényes csak, ahol a van der Waals erőhatások (gáz/szilárd kölcsönhatás) dominálnak, és a folyadék/gáz felületi tenzióerők elhanyagolhatók [168,169].

A következőkben a különböző fajlagos felületű, porozitású és ásványösszetételű, agyagásványban dúsabb A92-jelű, és az agyagásványban szegényebb SZRB-jelű kőzeteket jellemeztem. A kőzetek relatív százalékos intenzitásértékeit a 3. táblázat tartalmazza, melyeket a röntgendiffraktogramok alapján határoztam meg. Az A92-jelű jelentős mennyiségben tartalmaz nagy töltéssűrűségű kaolinitet (19,2 %), míg montmorillonitot csak kisebb mennyiségben. Az SZRB-kőzet egyáltalán nem tartalmaz montmorillonitot, és kaolinitet is csak kis koncentrációban. A szórásgörbéket a 16.a ábra mutatja be a $\log I = f(\log h)$ reprezentációban. A görbék jól elkülönülő egyenes szakasszal rendelkeznek, melyek meredeksége és hossza alkalmassá teszi a fraktáldimenziók meghatározására a fentiekhez hasonló módon.



16. ábra
A (a) szórásfüggvény, (b) a Porod-függvény
○ A92- és ● SZRB-jelű pormintákon

A felületfraktál-dimenziók (D_s) meghatározása a következő szórásvektor-tartományban történt: $h = 0,05 - 0,39 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 16,23 - 128,5 \text{ nm}$). Az SZRB-minta felületfraktál-dimenziója kis mértékben nagyobb ($D_s = 2,73$), mint az A92-jelűé ($D_s = 2,6$), felületük érdeessége hasonló.

A 16.b ábra az ún. Porod-féle ábrázolásmódot mutatja be. Az egyeneseket $h = 0,23 - 1,34 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 4,67 - 26,82 \text{ nm}$) tartományban illesztettem, és a tengelymetszeteiből kiszámított K_p -értékeket K_p/M_1 hányadosként értékeltem a fent említettekhez hasonlóan. Az SZRB-minta K_p/M_1 értéke kisebb, mint az A92-mintáé (4. táblázat), amely a kisebb agyagásvány-tartalommal magyarázható, valamint azzal, hogy montmorillonitot nem tartalmaz. A SAXS-mérésből számított fajlagos felület (S_p) A92 ($S_p = 13,3 \text{ m}^2/\text{g}$, $a_{\text{BET}}^S = 17,4 \text{ m}^2/\text{g}$) esetében nem különbözik jelentősen a gázadszorpcióból kapott értéktől, viszont az SZRB esetében jelentősen kisebb ($S_p = 6,9 \text{ m}^2/\text{g}$, $a_{\text{BET}}^S = 48,5 \text{ m}^2/\text{g}$). A térfogategységre számított fajlagos felület (S/V), amely az összes inhomogenitást magában hordozza, az A92 ($S/V = 0,03 \text{ nm}^2/\text{nm}^3$) – SZRB ($S/V = 0,016 \text{ nm}^2/\text{nm}^3$) minták sorrendjében csökken, a K_p/M_1 hányadossal és az S_p -értékkel azonos tendenciát követ, amely szintén a minta agyagásványban való szegénységével magyarázható. Az SZRB-minta korrelációs hossza (ℓ_c) is kisebb ($\ell_c = 23 \text{ nm}$), mint az A92-jelűé ($\ell_c = 28 \text{ nm}$). Jelentős különbség figyelhető meg külön az inhomogenitási hosszra (ℓ_1) vonatkozóan. A porózusabb SZRB-közetre $\ell_1 = 213 \text{ nm}$ értéke közel kétszer akkora, mint az A92-jelűé ($\ell_1 = 111 \text{ nm}$), ami a tömött, TO-szerkezetű kaolinit nagy koncentrációjával magyarázható. A kisszögű röntgenszórásból számított paraméterek alátámasztják a N_2 adszorpcióból kapott eredményeket az agyagásványok és a közetek porozitására vonatkozóan, és korrelálnak közetminták agyagásvány-tartalmával.

A közetek kisszögű röntgenszórásból meghatározott felületfraktál-dimenzióit szintén összehasonlítottam a gázadszorpció izotermából számított értékekkel. A relatív nyomás megfelelő $0,4 < p_r < 0,98$ ($-3,87 < \ln(p_o/p) < -0,086$) tartományába eső értékekre ($\ln(V/V_m)$ vs $\ln(p_o/p)$) (18. ábra) egyeneseket illesztettem, és kiszámoltam az egyenesek meredekségéből meghatározott felületfraktál-dimenziókat (4. táblázat). A közetmintákra gázadszorpcióból meghatározott felületfraktál-dimenziók között nincs jelentős különbség, az A92-re $D_s = 2,71$ és az SZRB-re $2,66$ amelyek jó egyezést mutatnak a SAXS-mérésből kapott adatokkal. A 17.a ábrán bemutatott N_2 adszorpció izotermák adszorpció–deszorpció ágai különböző lefutást mutatnak, és a pórusos

adszorbensekre jellemző hiszterézishurok jelenik meg az izotermájukon. A tanulmányozott adszorbensek mikropórusos szerkezetűek és nagy adszorpciós kapacitással rendelkeznek. Az izoterma végső szakaszának emelkedése, az agyagásványokhoz hasonlóan, a makropórusok jelenlétére enged következtetni. Mindkét kőzet esetében a 3–4 nm pórusátmérő-tartományban legnagyobb a pórustérfogat (17.b ábra), 0,32 cm³/g az SZRB, és kisebb, 0,09 cm³/g az A92 esetében. A BET-egyenlet szerint számított legnagyobb fajlagos felülettel az SZRB-kőzet rendelkezik ($a_{\text{BET}}^{\text{S}} = 48,5 \text{ m}^2/\text{g}$), melynek porozitása is nagyobb, mint az A92-jelűé ($a_{\text{BET}}^{\text{S}} = 17,4 \text{ m}^2/\text{g}$), viszont adszorpciós–deszorpciós hiszterézise is kisebb, mint a nagyobb fajlagos felületű SZRB-mintáé.

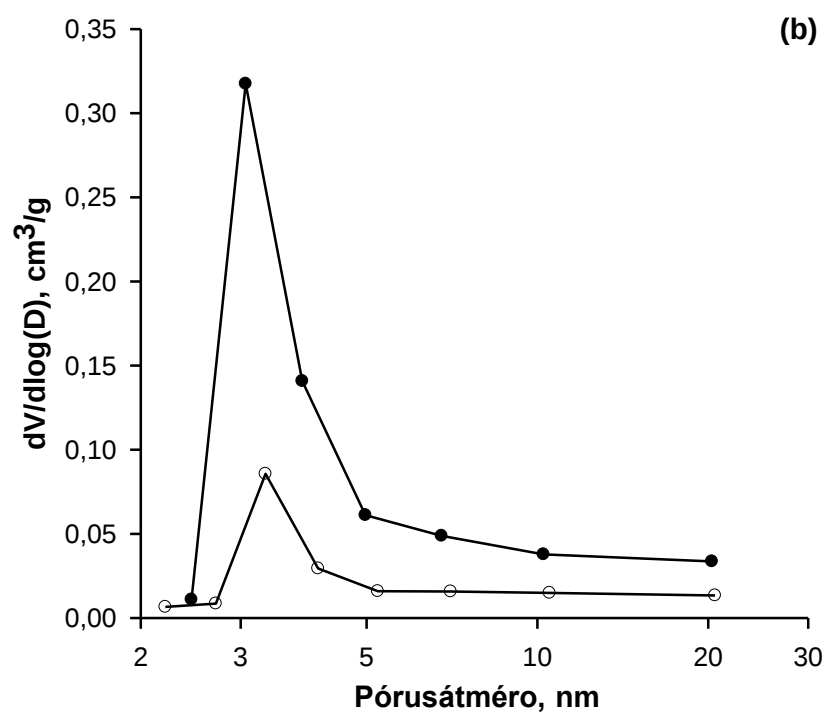
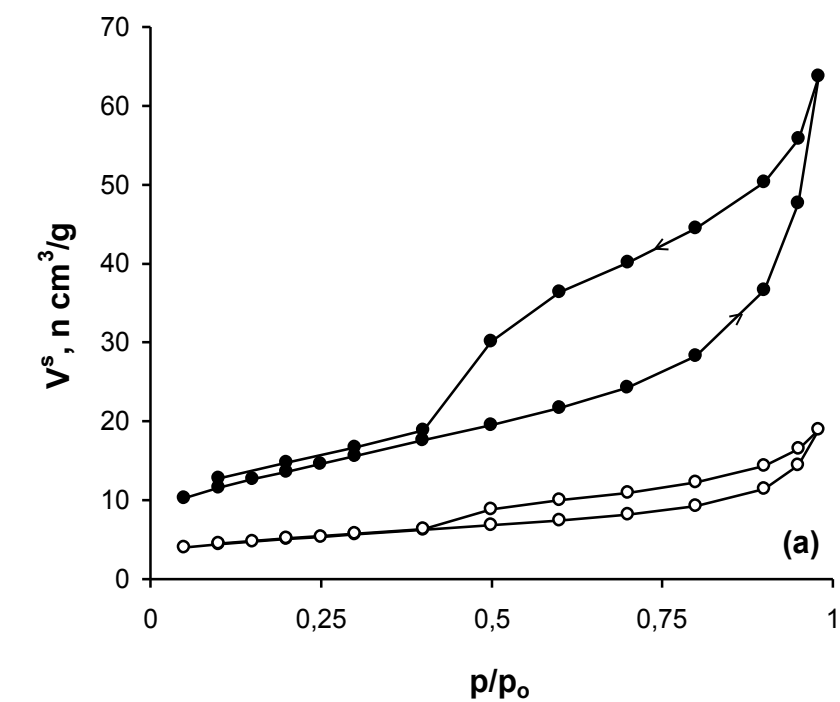
3. táblázat
Röntgendiffrakcióval (XRD) meghatározott tárolókőzetek
ásvány-komponenseinek relatív intenzitás értékei

Kőzet	Agyagásvány (I_{rel} , %)			Egyéb ásványok (I_{rel} , %)			
	montmorillonit	illit	kaolinit	kvarc	földpát	kalcit	dolomit
A92	4,4	7,0	19,2	19,6	11,4	22,8	20,9
SZRB	-	9,4	9,5	17,8	10,8	14,6	15,4

4. táblázat
A tárolókőzetek N₂ adszorpciós izotermáiból számított fajlagos felület,
felületfraktál-dimenziók és SAXS-paraméterei

SAXS-paraméter	A92	SZRB
$K_p, \text{cps}/\text{nm}^2$	1,81	1,00
$K_p/M_1, \text{nm}$	0,055	0,034
l_c, nm	28	23
$S/V, \text{nm}^2/\text{nm}^3$	0,030	0,016
$S_p, \text{m}^2/\text{g}$	13,3	6,9
l_1, nm	111	213
D_s	2,60	2,73
N₂ adszorpcióból számított adatok		
$a_{\text{BET}}^{\text{S}}, \text{m}^2/\text{g}$	17,4	48,5
$a_{\text{ext}}^{\text{S}}, \text{m}^2/\text{g}$	14,20	46,23
$a_{\text{mp}}^{\text{S}}, \text{m}^2/\text{g}$	3,20	2,26
$*V_m^{\text{S}}, \text{ncm}^3/\text{g}$	4,00	11,14
D_s	2,71	2,66

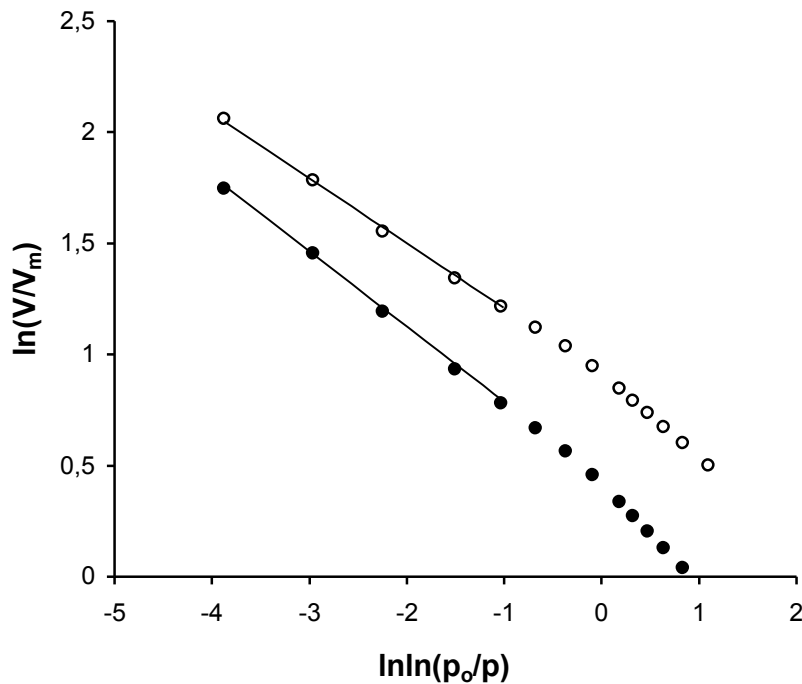
* de-Boer-féle t-görbe alapján számított érték [167]



17.ábra

Az ○ A92 és ● SZRB-jelű kőzetminták

(a) 77 K-en meghatározott N₂ adszorpciós izotermái,
 (b) az izotermákból számított pórusméret-eloszlás görbéi



18. ábra

Az $\ln(V/V_m)$ ábrázolása az $\ln\ln(p_o/p)$ függvényében a
 ● SZRB- és ○ A92-jelű (1 egységgel eltolva) közetek esetében

4.1.2. Az aszfaltén adszorpciós izoterma meghatározása jó oldószerből és lecsapószer/oldószer elegyekből talajkomponenseken és kőzeteken

Az agyagásványok felületén történő aszfaltén adszorpciót már több szerző tanulmányozta [47-50,55-63]. Monomolekuláris adszorpcióra jellemző Langmuir-típusú izotermákat határoztak meg toluolos oldatból különböző adszorbenseken [47,57,60-63]. Az agyagásványok és a tárolókőzetek felületén történő folyadékszorpciót tanulmányoztam 0,04–2,00 mg/ml aszfaltén-koncentrációjú toluolos oldatból mint jó oldószerből, és 10, 30, 35 v/v % n-heptán/toluol elegyekből. Viszonylag széles koncentráció-tartományban a kísérletileg meghatározott izotermák leírhatók az ún. Langmuir-izoterma-egyenlettel:

$$n^s = n_m^s \cdot c_e / (1/b + c_e) \quad (5)$$

amelynek linearizált alakja:

$$c_e / n^s = (K + c_e) / n_m^s = (1/n_m^s) K + (1/n_m^s) c_e \quad (6)$$

ahol c_e az oldat egyensúlyi koncentrációja, n^s az aszfaltén fajlagos adszorbeált menny-

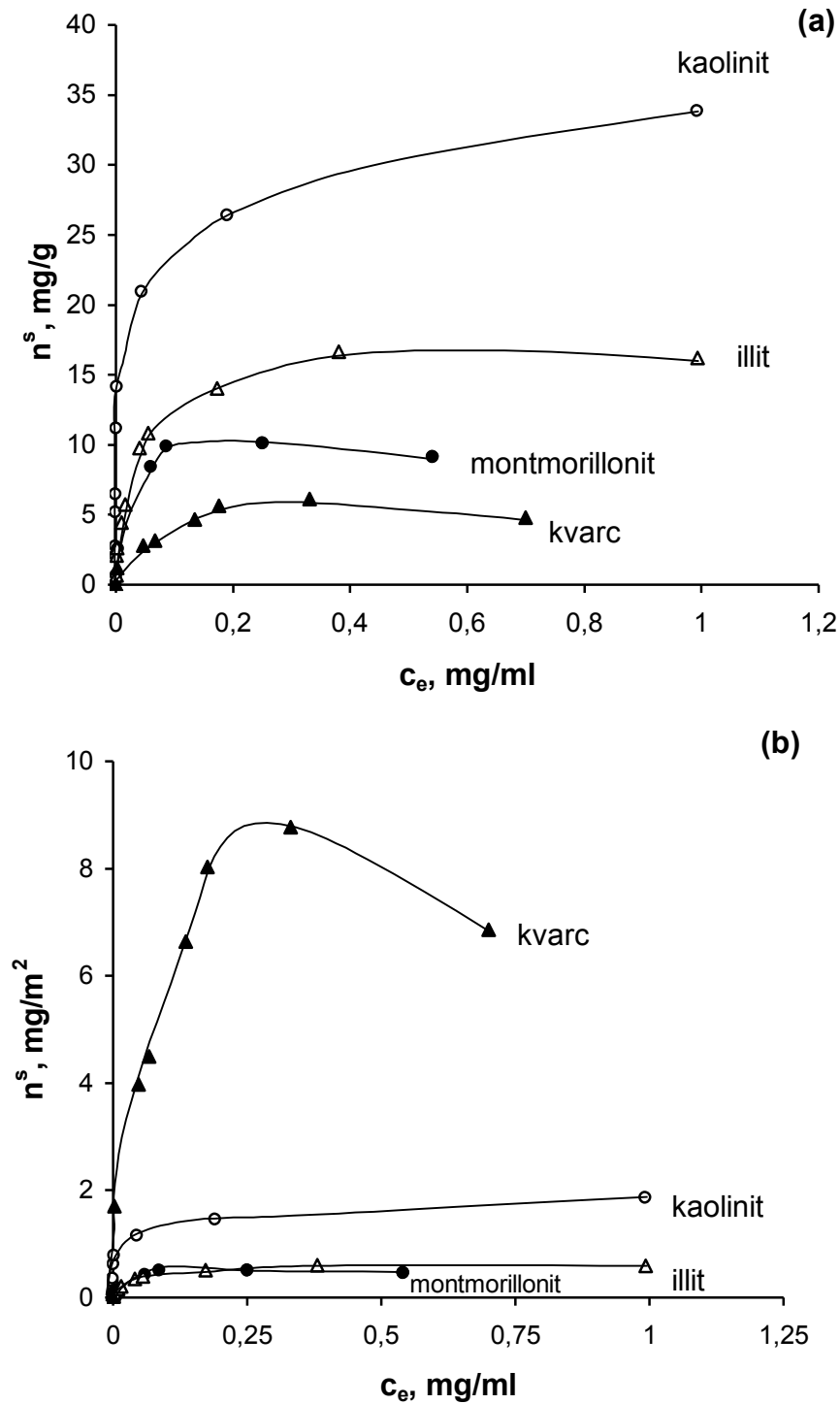
nyisége, n_m^s monomolekuláris adszorpciós kapacitás (mg/g) és b Langmuir-állandó. Az n_m^s és $1/b$ értékeit a $c_e/n^s = f(c_e)$ függvényből számítottam lineáris regresszió alkalmazásával (5. táblázat).

Az agyagásványok és kvarc felületén, toluolból történő adszorpció esetében Langmuir-típusú izotermákat kaptam. Az izotermák elemzése azt mutatja, hogy az aszfaltén adszorpció legnagyobb kaoliniten ($n_m^s = 33,9$ mg/g), míg illit ($n_m^s = 17,1$ mg/g), montmorillonit ($n_m^s = 9,4$ mg/g) és kvarc ($n_m^s = 6,4$ mg/g) sorrendjében az adszorpció mértéke csökken (19.a ábra). Kaoliniten az aszfaltén relatívan nagy adszorbeált mennyisége a kaolinit nagy töltéssűrűségével magyarázható (6. táblázat). Montmorilloniton az adszorbeált mennyiség meglepően kis érték, és a maximális adszorbeált mennyisége közel azonos a kvarcéval. Oka a montmorillonit kis töltéssűrűsége, valamint az, hogy csak a külső felületen, az interlamelláris térben ($d_L = 15-16$ Å) nem adszorbeálódik az aszfaltén. Mivel a fajlagos felületek nitrogén adszorpcióval (a_{BET}^s) vagy folyadék szorpcióval határozhatók meg [170,171], a fajlagos adszorbeált mennyiségeket mg/m^2 egységekben is kifejeztem. Így lehetővé válik a felületegységre vonatkoztatott adszorpciós adatokkal való összehasonlítás (19.b ábra).

A 10, 30, 35 v/v % n-heptán/toluol elegyekben mért izotermák kétlépcsősek (20. a-b és 21. a-b ábra). Az első lépcsőben egyedi aszfaltén molekulák, a másodikban molekuláris vagy aggregált formáinak adszorpciója feltételezhető. A 35 v/v %-os elegyben csak az aszfaltén 0,23 mg/ml kiindulási koncentrációjáig tudtam méréseket végezni, mivel a koncentráció növelése ebben az oldószer elegyben a precipitáció miatt akadályozott. A toluol az aszfaltének kitűnő oldószere, míg a n-heptán jó lecsapószere. A n-heptán mennyiségének növelésével az adszorpciós egyensúly eltolódik, amely a szolubilitás csökkenésének, és az aszfaltének megkötődési erősödésének tulajdonítható. Toluolos oldatban egy lazább, peptizáltabb szerkezet, míg n-heptán/toluol elegyben aggregáltabb szerkezet kialakulása lehetséges a lecsapószér jelenléte miatt (20. a-b és 21. a-b ábrák). Montmorillonit esetében a fajlagos adszorbeált mennyiségek növekednek a n-heptán koncentráció növekedésének arányában. Kaoliniten a maximális adszorbeált mennyiséget 10 v/v % n-heptán/toluol elegyben kaptam.

A tárolóközetek ásványos összetételét a relatív intenzitás értékeinek megadásával jellemeztem, a kőzetminták röntgendiffrakciós mérései alapján (3. táblázat). A két különböző ásványos összetételű minta toluolos oldatban meghatározott izotermái szintén Langmuir-típusúak. Az A92-kőzeten, amely a nagy adszorpciós kapacitású

kaolinitből jelentékeny mennyiséget (19,2 %), míg az alacsony adszorpciós kapacitású montmorillonitból 4,4 %-ot tartalmaz; 7,2 mg/g aszfaltén adszorbeálódik. Mind a kaolinitből (9,5 %), mind az illitből (9,4 %) kevesebbet tartalmazó SZRB-kőzetmintán az adszorbeált mennyiség csökken, $n_m^s = 4,6$ mg/g értékre (22.a-b).



19. ábra

Az aszfaltén adszorpciója toluolból (a) tömegegységre, (b) felületegységre vonatkoztatva agyagásványokon és kvarcon

5. táblázat
A különböző ásványokon meghatározott adszorpciós kapacitások

Adszorbens	Oldószer	$n^s_m(I)$ mg/g	$K(1/b)(I)$ mg/ml
Kvarc	Toluol	6,4	$3,16 \times 10^{-2}$
Kaolinit	Toluol	33,9	$1,12 \times 10^{-2}$
Illit	Toluol	17,1	$2,08 \times 10^{-2}$
Montmorillonit	Toluol	9,4	$5,25 \times 10^{-3}$
SZRB	Toluol	4,6	$7,34 \times 10^{-3}$
A92	Toluol	7,2	$4,36 \times 10^{-3}$
Kaolinit	10 v/v % n-heptán/toluol	66,3	$4,40 \times 10^{-2}$
Montmorillonit	10 v/v % n-heptán/toluol	8,7	$1,25 \times 10^{-2}$
Kaolinit	30 v/v % n-heptán/toluol	16,6	$5,50 \times 10^{-3}$
Montmorillonit	30 v/v % n-heptán/toluol	8,6	$3,40 \times 10^{-2}$
Montmorillonit	35 v/v % n-heptán/toluol	8,9	$2,40 \times 10^{-2}$

$n^s_m(I)$ = adszorbeált aszfaltén monomolekuláris kapacitása

6. táblázat
Az aszfalténnel borított agyagásványok és tárolókőzetek
fajlagos felületei

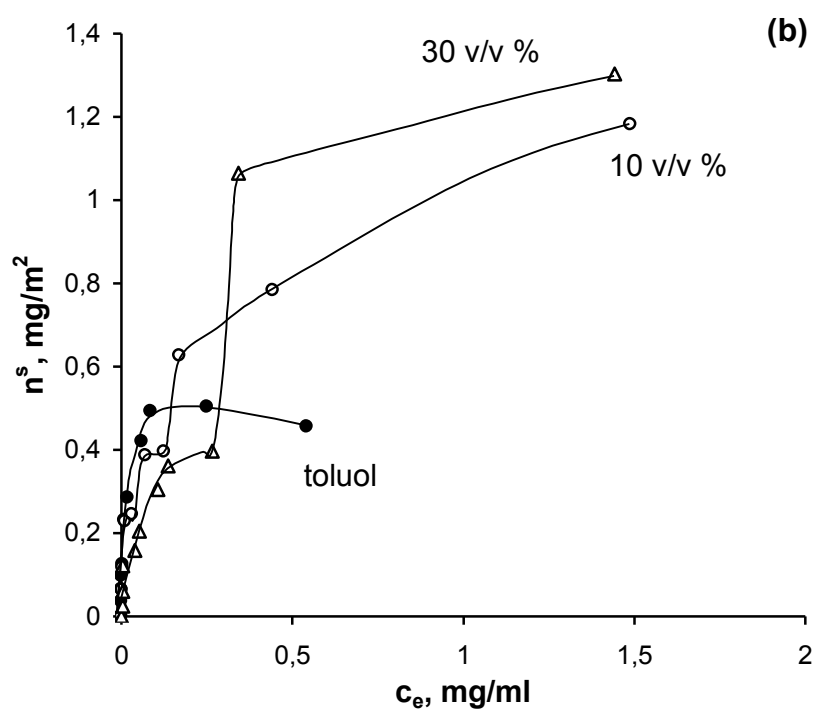
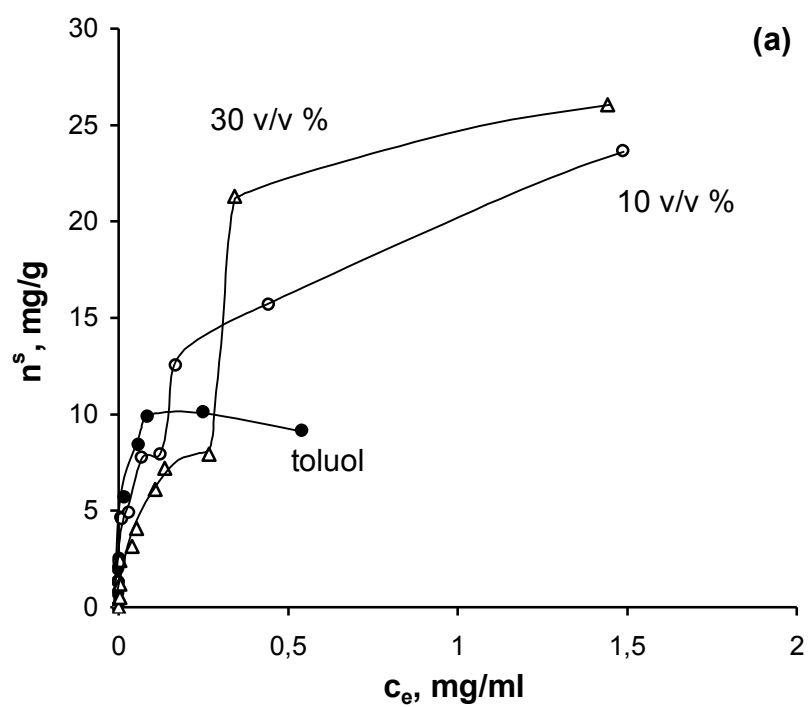
Ásvány/kőzet	C.e.c $\mu\text{eq/m}^2$	a^s_{BET} m^2/g	n^s mg/g
Kvarc	1,9	0,7	0
Kaolinit	0,41 ^a	18,2	0
	-	14,6	20,6 ^b
	-	13,0	15,9 ^c
Illit	1,6 ^a	27,7	0
Montmorillonit	1,12 ^a	20,0	0
	-	6,4	12,5 ^b
	-	9,3	7,9 ^c
Tárolókőzetek			
SZRB	-	48,5	0
A92	-	17,4	0
	-	6,0	12,2

^a a folyadék szorpciós kísérletekből számított fajlagos felületek [170, 171]

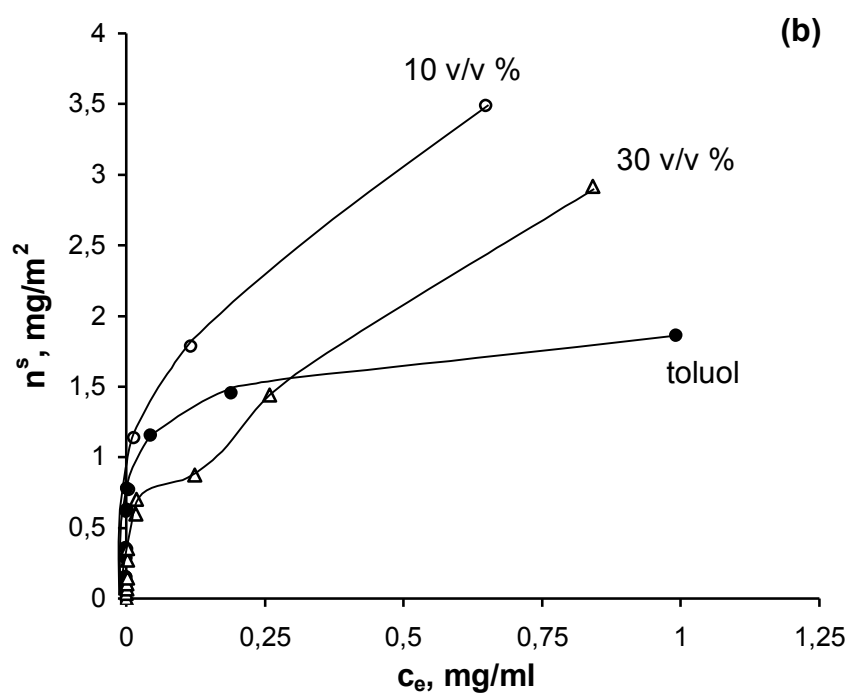
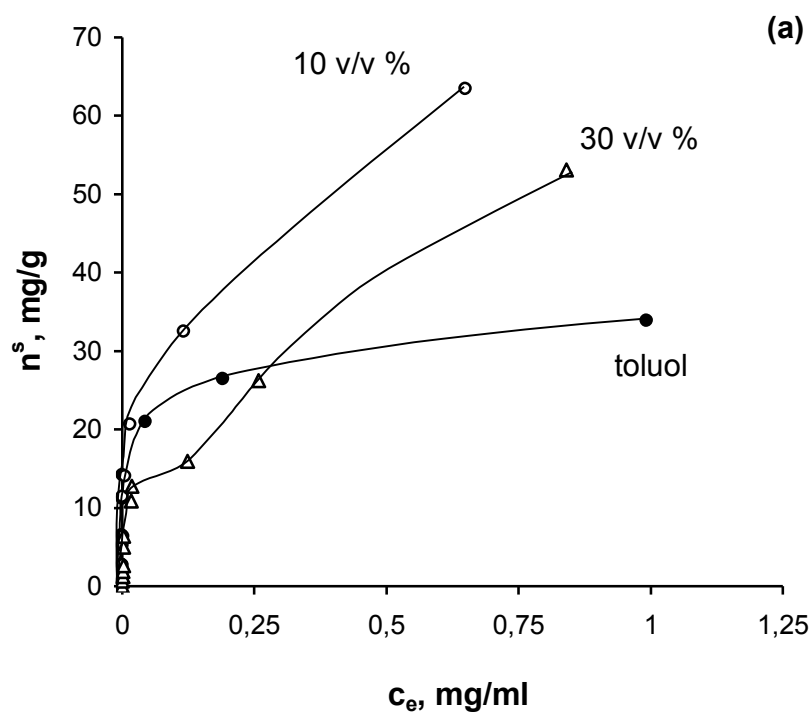
^b adszorpció 10 v/v % n-heptán/toluol elegyből

^c adszorpció 30 v/v % n-heptán/toluol elegyből

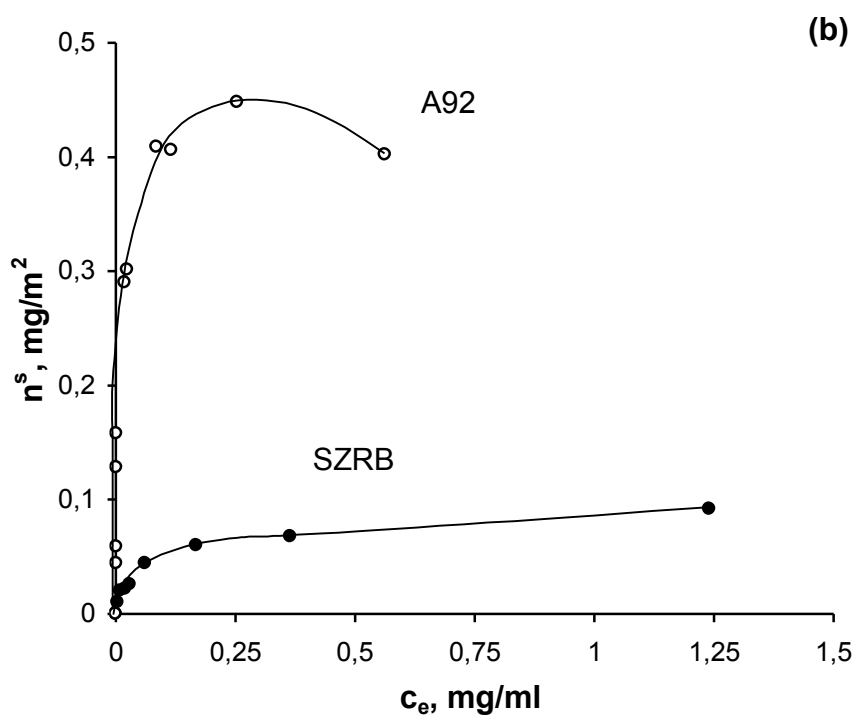
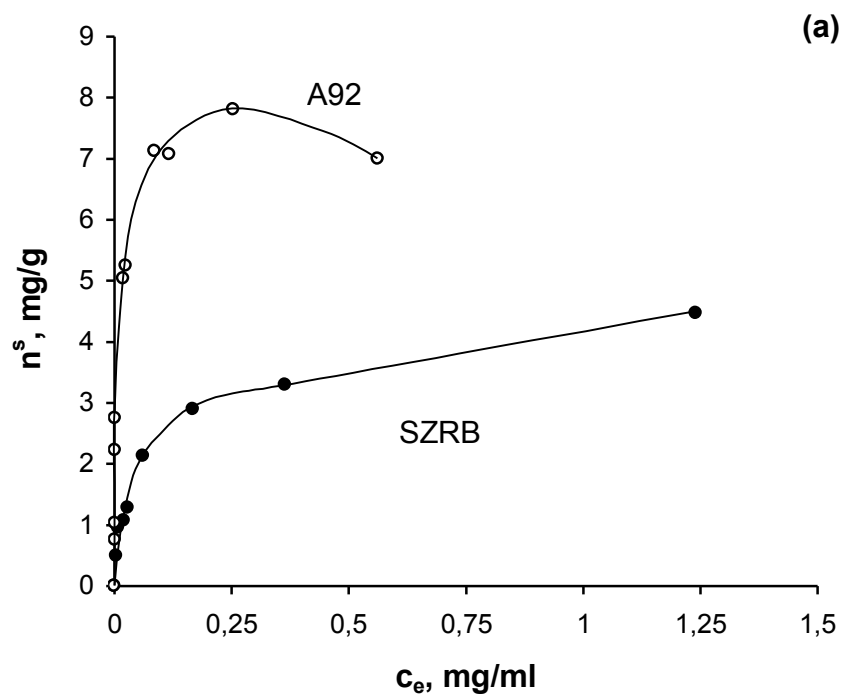
n^s = adszorbeált aszfaltén mennyisége



20. ábra
Az aszfaltének adszorpciója toluolból és
n-heptán/toluol elegyekből (a) tömegegységre,
(b) felületegységre vonatkoztatva montmorilloniton



21. ábra
Az aszfaltének adszorpciója toluolból és
n-heptán/toluol elegyekből (a) tömegegységre,
(b) felületegységre vonatkoztatva kaoliniten



22. ábra
Az aszfaltének adszorpciója toluolból (a) tömegegységre,
(b) felületgységre vonatkoztatva
○ A92- és ● SZRB-jelű tárolókőzeteken

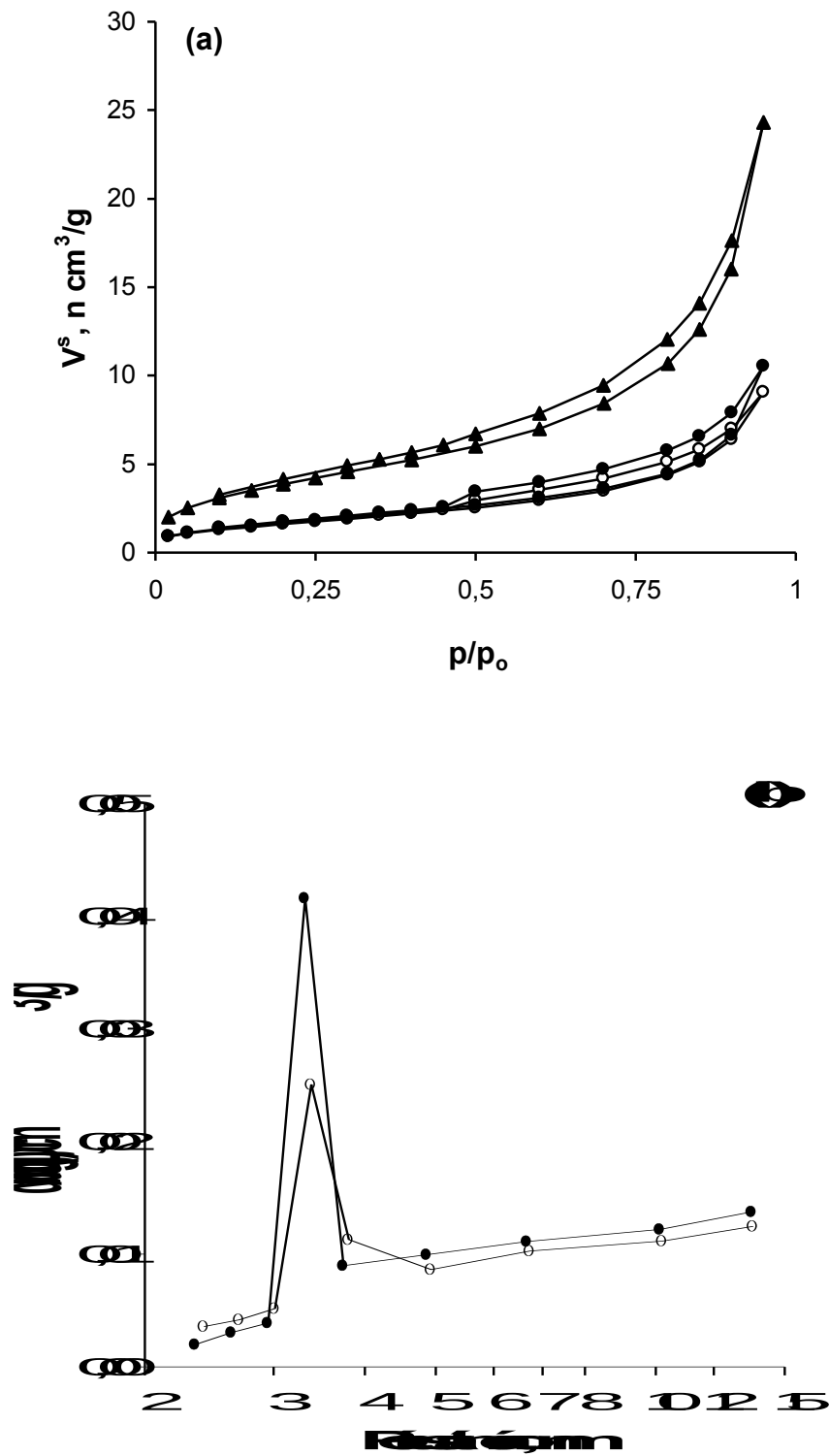
4.1.3. Az aszfaltének felületi hidrofobizálásának jellemzése szerkezetvizsgálati módszerekkel

4.1.3.1. A N_2 adszorpció izotermák analízise

Az agyagásványokon és tárolókőzeteken történő aszfaltén adszorpció elemzésére ismételten meghatároztam a minták fajlagos felületét és pórusméret-eloszlás görbéit a N_2 adszorpció mérésekből (6. táblázat, 23.a-b ábrák). A kőzetmintákat az aszfalténnel való borítás céljából 10 és 30 v/v %-os n-heptán/toluol aszfalténtartalmú elegyekkel hoztam kölcsönhatásba, s az adszorpció egyensúly beállása után az adszorbeált mennyiséget a „Kísérleti rész” című fejezetben leírt módon határoztam meg. Szűrés és szárítás után a N_2 adszorpció izotermákat montmorillonit, kaolinit agyagásványokon, valamint A92-kőzetmintán határoztam meg. Az aszfaltén adszorpció következtében a pórusok eltömődnek, ezért a fajlagos felület lecsökken. Mindkét agyagásvány és kőzetminta esetében a N_2 adszorpció–deszorpció histerézishurok kevésbé kifejezett, ami egyben alátámasztja az aszfaltének aggregáló hatását is. (23.a-b ábra). A kőzeteken adszorbeált aszfaltén mennyiségekre vonatkozóan egy ellentmondás fedezhető fel. A kisebb fajlagos felülettel rendelkező A92-minta nagyobb mennyiségű aszfaltént adszorbeál, mint a nagyobb fajlagos felületű SZRB-minta. Ez azzal a ténnyel magyarázható, hogy az A92-minta kaolinittartalma 19,2 %, tehát ebben a mintában a kaolinit koncentrációja nagyobb, mint az SZRB-mintáé (9,5 %, 3. táblázat). A tiszta agyagásványokra vonatkozó kísérletekben pedig kimutattam, hogy a kaolinit preferáltan adszorbeálja az aszfaltént, amely az ásvány nagy töltéssűrűségével magyarázható.

4.1.3.2. A röntgendiffrakció mérések eredményei

A réteges szerkezetű agyagásványok röntgendiffrakcióval eredményesen jellemezhetők szuszpendált állapotban is. Az adszorpció egyensúly állapotában a bázislap-távolságok (d_L) meghatározhatók. Az interlamelláris adszorpciót in situ az adszorpció egyensúlyban, és 330 K hőmérsékleten szárított aszfaltén/agyagásvány komplex mintákon ellenőriztem XRD-mérésekkel a duzzadó montmorillonit esetében. A bázislap-távolságok és a számított interlamelláris térfogatok értékeiből arra a következtetésre jutottam, hogy az aszfaltén nem interkalálódik a montmorillonitban sem toluolból, sem a 10, 30 v/v % n-heptán/toluol elegyekből, mivel a nagy aszfaltén molekulák vagy molekulaaggregátumok nem képesek behatolni a lamellák közé. Szuszpendált állapotban a bázislap-távolság $d_L = 15\text{--}16 \text{ \AA}$, adszorpció után légszáraz állapotban $d_L = 14\text{--}15 \text{ \AA}$.



23. ábra

Az ● aszfaltén/montmorillonit ($n^s = 12,5$ mg/g montmorillonit), ▲ aszfaltén/kaolinit ($n^s = 14,6$ mg/g kaolinit) és ○ aszfaltén/A92 komplex ($n^s = 6$ mg/g)
 (a) 77 K-en meghatározott N_2 adszorpciós izotermái,
 (b) az izotermákból számított pórusméret-eloszlás görbéi

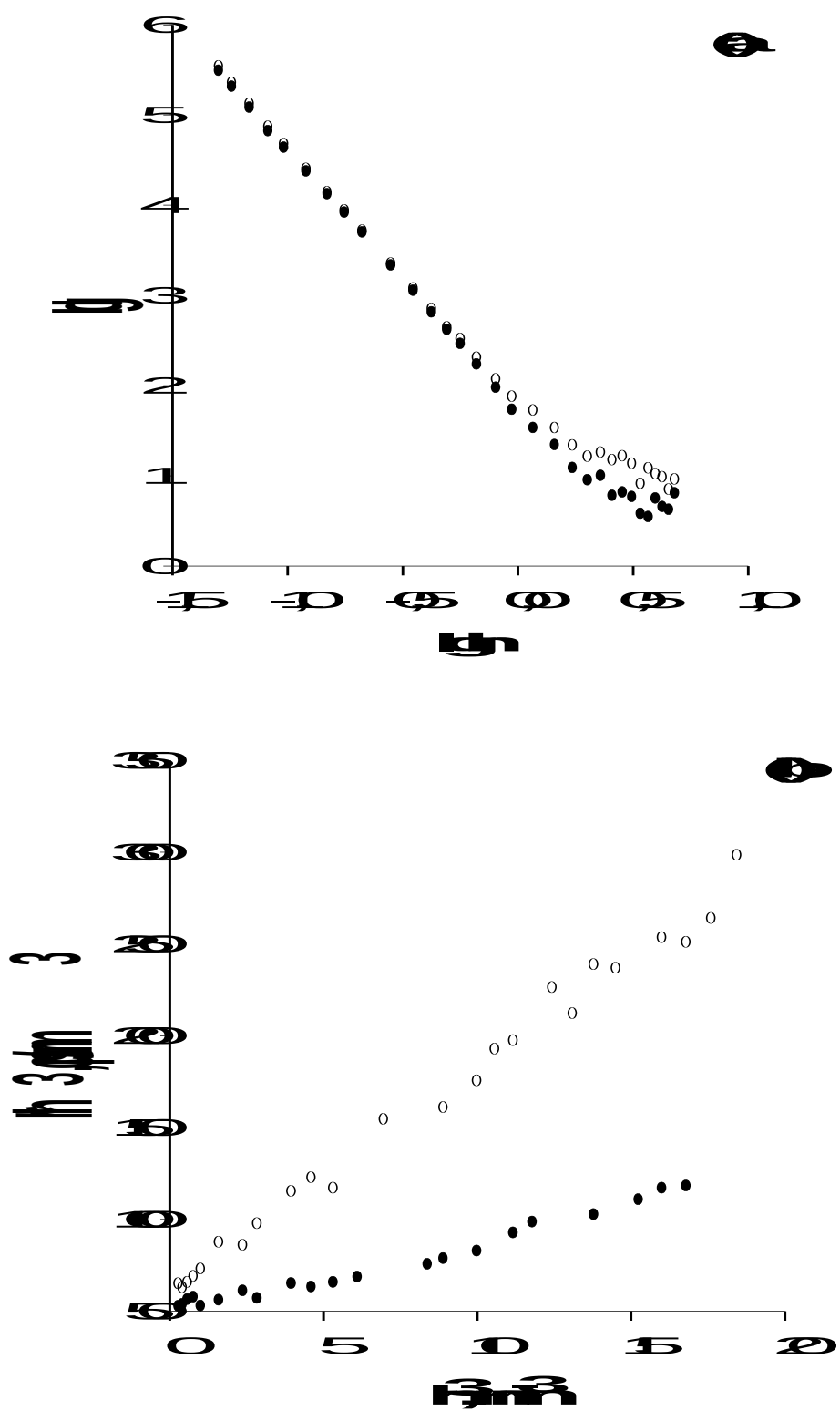
4.1.3.3. A kisszögű röntgenszórás eredményei

A kaolinitmintákon mért szórásgörbék (24.a ábra) különböznek egymástól a primer szórás szögtartományában, a primer szórás intenzitása növekszik, amelynek oka az aszfaltén adszorpció okozta nagyobb elektronsűrűség-különbség. A szórásgörbéből a felületfraktál-dimenzió (D_s) azonban csak kis mértékben növekedett (7. táblázat).

Az $I \cdot h^3 = f(h^3)$ Porod-reprezentációból számított Porod-konstans (K_p) értéke növekedett a felületkezelés és hidrofobizálás hatására. Az ℓ_1 átlagos inhomogenitási hossz értéke növekszik, amely az azonos elektronsűrűségű fázis kiterjedését mutatja. A térfogategységre vonatkoztatott relatív belső felület (S/V) és a felületfraktál-dimenzió nem változik lényegesen az adszorpció következtében, azonban a fajlagos felület (S_p) jelentős mértékben csökken a pórusok eltömődése következtében, amit a N_2 adszorpció adatok is alátámasztanak.

7. táblázat
A kaolinit és az aszfalténnel borított
kaolinit ($n^s = 33,8 \text{ mg/g}$) SAXS-paraméterei

SAXS-paraméterek	Kaolinit	Aszfaltén/Kaolinit $n^s = 33,8 \text{ mg/g}$
K_p	53,8	60,2
$S/V \text{ nm}^2/\text{nm}^3$	0,05	0,04
$S_p \text{ m}^2/\text{g}$	44,0	35,6
$\ell_1, \text{ nm}$	36,0	45,5
I_o	3653	3842
D_s	2,12	2,16



24. ábra

A (a) szórásgörbe, (b) a Porod-függvény

● kaolinit és ○ aszfalténnel borított kaolinit ($n^s = 33,8$ mg/g) pormintákon

4.1.3.4. A mikrokalorimetriás mérések eredményei

Poláris metanolt mint nedvesítő folyadékot használtam a felület hidrofobizálásának jellemzésére (8. táblázat). Megállapítható, hogy a kaolinit és az illit esetén a $\Delta_{\omega}H$ immerziós hő az aszfalténnel történő hidrofobizálás miatt csökken. Kaolinit esetében minimumot mutat, amely arra utal, hogy az $n^s = 11,13$ mg/g adszorbeált mennyiség teljesen hidrofobizálja a kaolinit szemcséket. További aszfaltén adszorpció már fordított orientációjú és poláris tulajdonságokat mutató réteget épít ki a felületen (25. ábra), ezért $\Delta_{\omega}H$ kismértékben növekszik. Montmorillonit organokomplex mintáknál nincs jelentős különbség az eredeti és a kezelt minta között, mivel az aszfaltének csak a külső felületen kötődnek.

25. ábra

További aszfaltén adszorpció már fordított orientációjú poláris tulajdonságokat mutató réteget épít ki a felületen

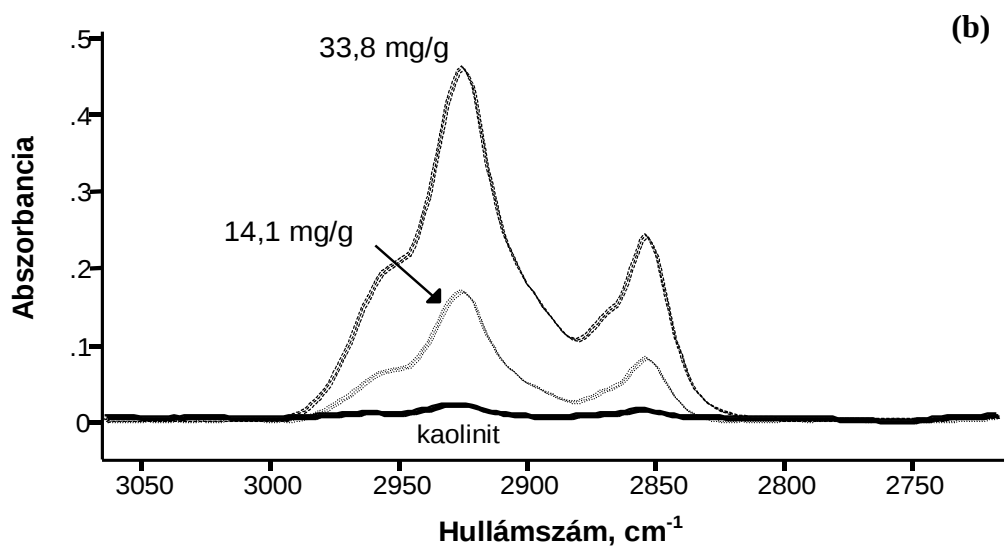
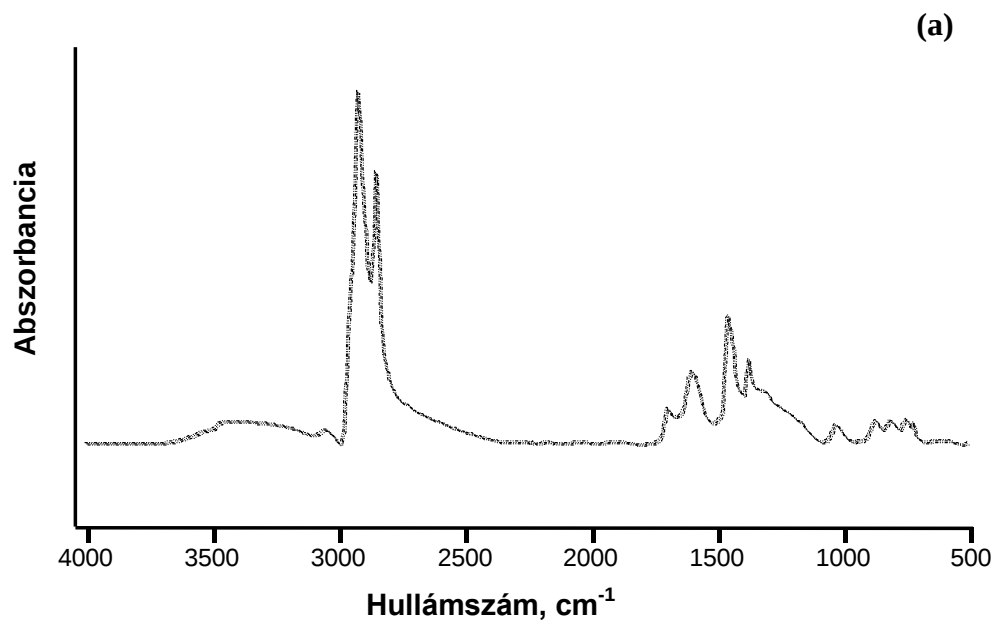
8. táblázat

Az agyagásványok és az aszfaltén/agyagásvány komplexek immerziós hői

Agyagásvány	n ^s mg/g	$\Delta_w H$ J/g
Kaolinit	0,00	4,80
Kaolinit	11,13	3,65
Kaolinit	33,80	4,00
Illit	0,00	11,55
Illit	7,76	9,90
Montmorillonit	0,00	49,30
Montmorillonit	8,40	51,00

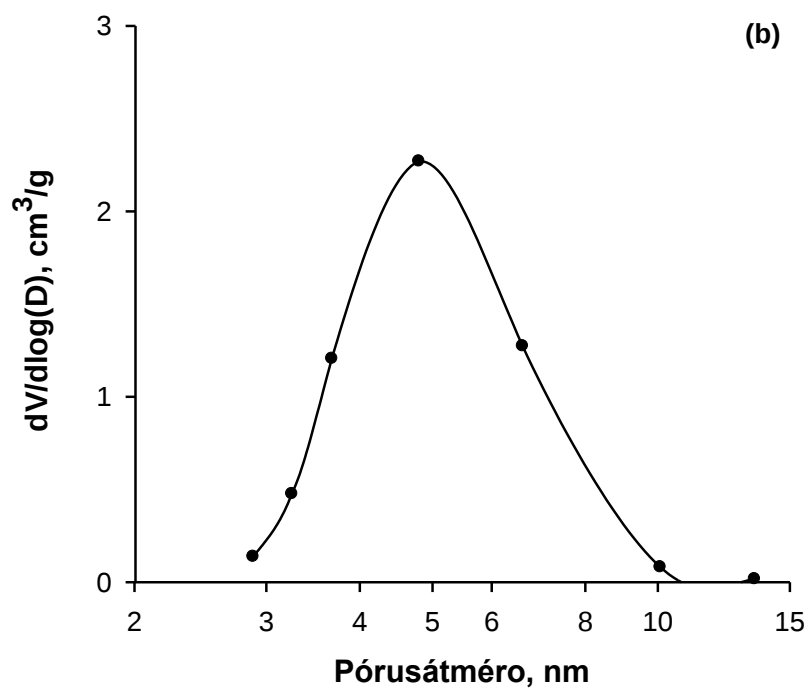
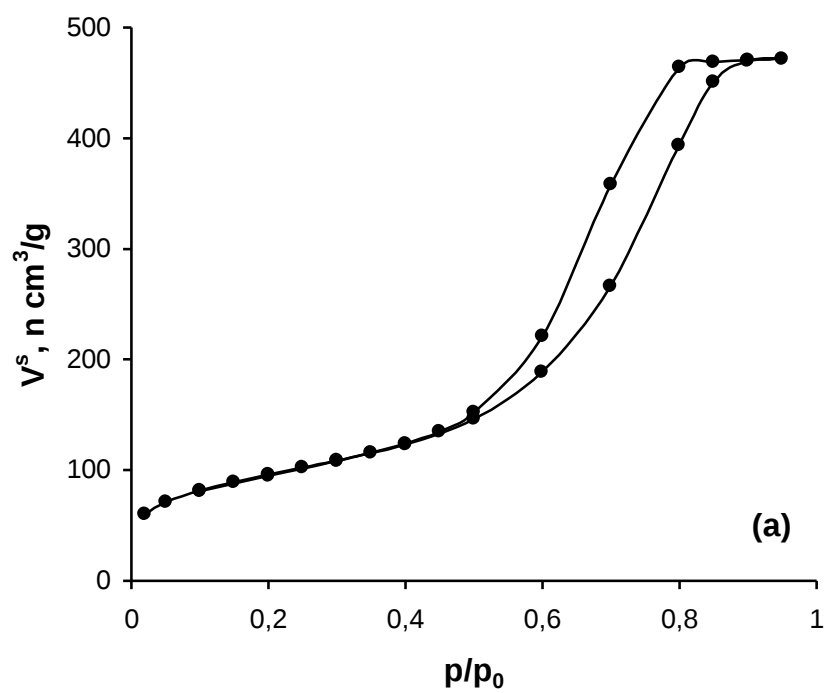
4.1.3.5. Az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok eredményei

Az aszfaltén/kaolinit és az aszfaltén/montmorillonit organokomplexeket FT-IR spektroszkópiával jellemeztem. Az adszorbeátum aszfaltén molekula vagy molekula-aggregátum spektruma alapján paraffin szénhidrogén, elsősorban alifás rendszereket ($\nu = 1375$ és 1455 cm^{-1} , $\nu = 2850$ és 2921 cm^{-1}) és kondenzált aromás rendszerek kis mennyiségét ($\nu = 3055 \text{ cm}^{-1}$) tartalmazza. A vegyérték (CH-stretchings: $3000\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$), a szögdeformációs (CH-bendings: $1500\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$), a síkdeformációs (CH_2 -rockings: $700\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$) rezgések karakterisztikus tartományait mutatja a 26.a ábra. A 1693 cm^{-1} -nél (oxo, karbonil) vagy 1598 cm^{-1} -nél (karboxilát) a sávok megjelenése az alifás láncvégek oxidált állapotára, valamint arra utal, hogy kettős kötésekkel és fenil-csoportokkal vannak konjugációban (26.a ábra). Az 1699 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő sáv dialkil-keetonokkal, telített ciklikus keetonokkal és karbonsavakkal, az 1604 cm^{-1} hullámszámnál pedig karbonsavak neutralizációs termékeivel, fémekkel képzett sóival azonosíthatók. Az agyagásványok szerkezete nem változik az adszorpció következtében, és az adszorbeált mennyiség növekedésével az aszfaltén jellemző sávjai ($2852\text{--}58 \text{ cm}^{-1}$, $2924\text{--}29 \text{ cm}^{-1}$) is még intenzívebben jelennek meg, amit a 26.b ábra mutat be kaolinit esetében. Az adszorpció következtében az aszfaltének oxidált csoportjaival asszociált sávok eltűnnek. (A 1699 , 1604 cm^{-1} frekvenciákra jellemző sávok kis koncentrációban jelenlevő oxidált állapotú szénhidrogén-tartalomra utalnak).



26. ábra

(a) Az aszfaltén, (b) az aszfaltén/kaolinit organokomplex
($n^s = 14,1$ és $33,8$ mg/g) FT-IR spektrumai

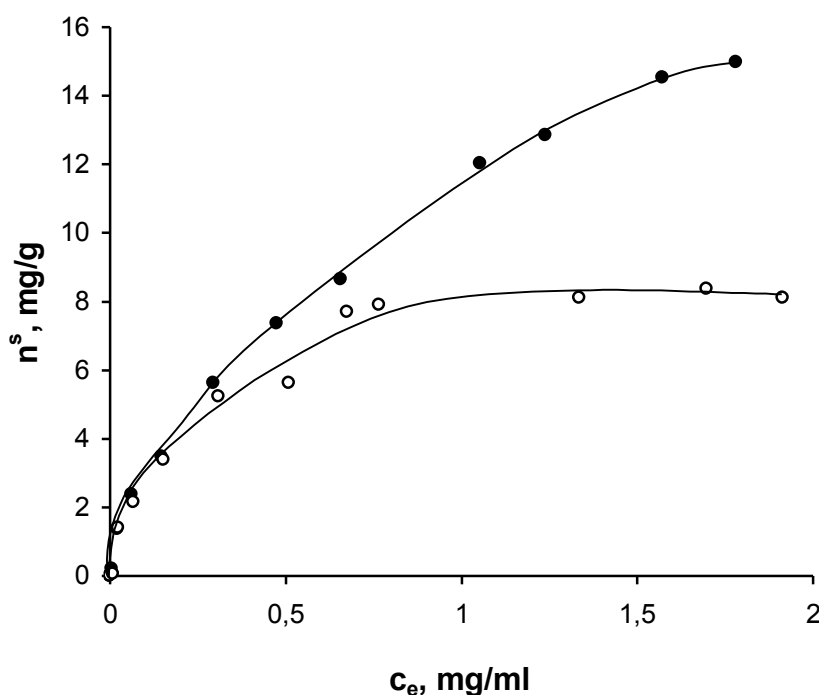


27. ábra

A K60-szilikagél (a) 77 K-en meghatározott N_2 adszorpciós izotermája, (b) a N_2 adszorpciós izotermából számított pórusméret-eloszlás görbéje

4.2. Az aszfaltének adszorpciójának és deszorpciójának jellemzése pórusos szorbensen dinamikus (áramlásos) körülmények között nagy hőmérsékleten és nagy nyomáson

4.2.1. Az aszfaltén adszorpciós izotermák meghatározása a porózus hidrofil és hidrofób szilikagélen



28. ábra

Az aszfaltén adszorpciója toluolból
● szilikagélen és ○ metanollal kezelt szilikagélen

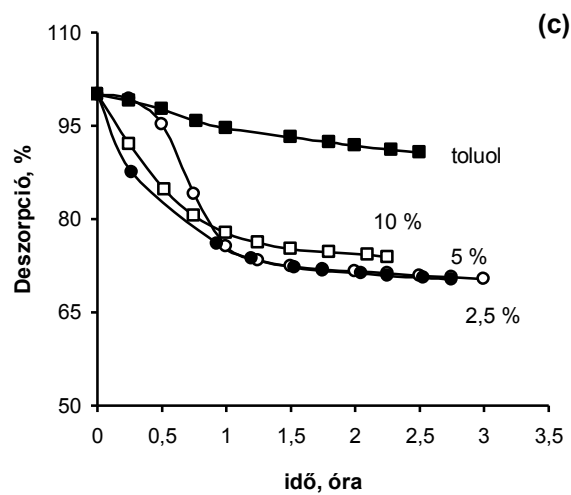
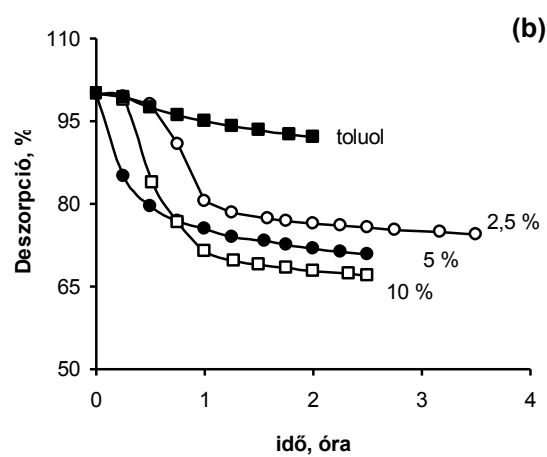
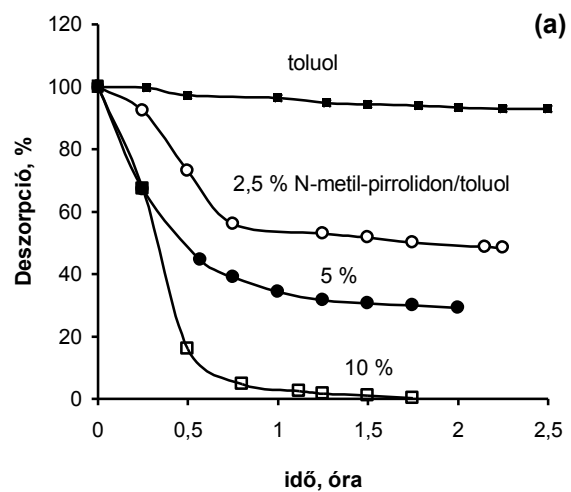
Az aszfaltén adszorpcióját vizsgáltam a nagy fajlagos felületű és pórusméretű, valamint felületkezelt (hidrofobizált) Kiesegel 60 szilikagél adszorbenseken. Felületi tulajdonságait a nitrogén adszorpciós tulajdonságokkal jellemeztem. A 27.a ábra a K60-szilikagélen meghatározott adszorpciós és deszorpciós izotermákat, a 27.b ábra pedig az izotermából számított pórusméret-eloszlás görbéket mutatja. A K60-szilikagél ($a^s = 339 \text{ m}^2/\text{g}$, $a_{\text{mp}}^s = 24 \text{ m}^2/\text{g}$) elsősorban mezopórusokat tartalmaz, a maximális pórusméret $50 \text{ \AA}$. A 28. ábrán a hidrofil K60-szilikagél ($a_{\text{BET}}^s = 338 \text{ m}^2/\text{g}$) és a metanollal extrahált K60-szilikagél ($a_{\text{BET}}^s = 330 \text{ m}^2/\text{g}$) felületén meghatározott aszfaltén adszorpciós izotermák láthatók. Az adszorpciós izotermák azonos meredekséggel indulnak, de míg hid-

rofil szilikagélén az adszorbeált mennyiség egyre növekszik, addig a metanollal kezelt felületű szilikagélén már 1,0 mg/ml egyensúlyi koncentrációnál az adszorpció telítettség elérhető. Hidrofil szilikagél esetén a maximálisan mérhető adszorbeált mennyiség $n_{\max}^s \approx 15 \text{ mg/g}$, metanollal extrahált felületen lényegesen kisebb $n_{\max}^s \approx 8 \text{ mg/g}$.

4.2.2. Az aszfaltének deszorpciója a porózus hidrofil szilikagél felületéről

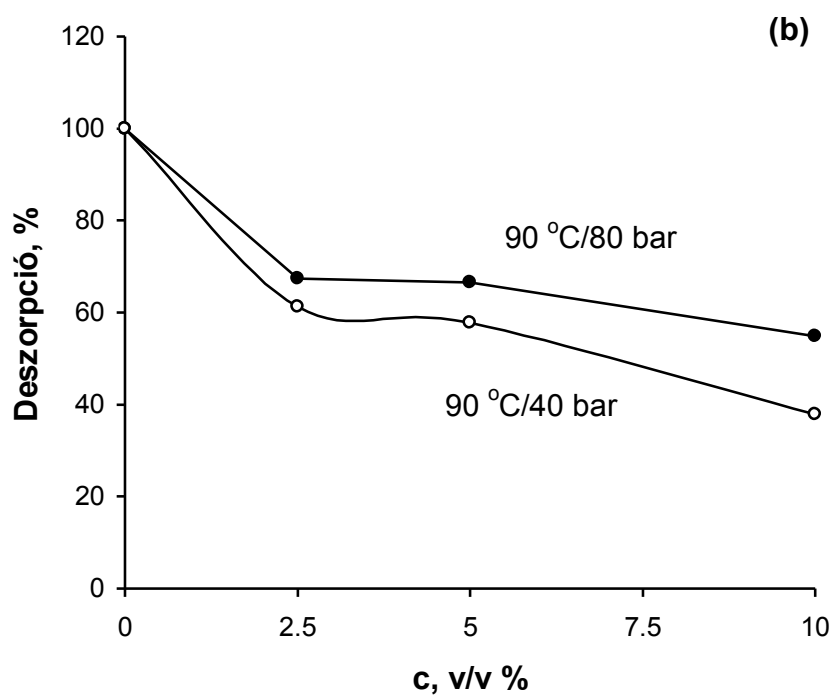
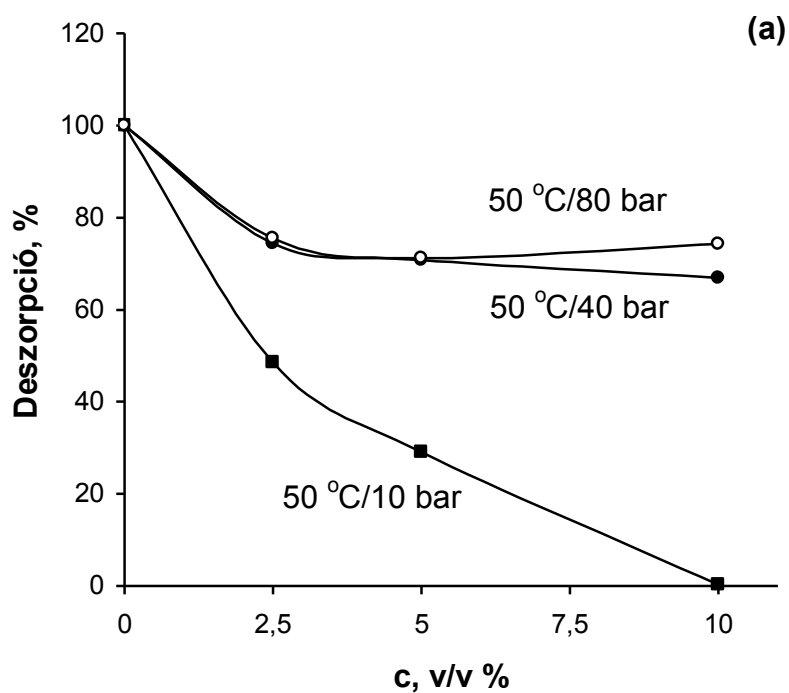
Az aszfaltén deszorpciójának tanulmányozásához az ismert porozitással és nagy fajlagos felülettel ($a_{\text{BET}}^s = 338 \text{ m}^2/\text{g}$) rendelkező Kiesegel 60 szilikagélt választottam ki. Az aszfaltén/K60 organokomplexek preparálását a „Kísérleti rész” című fejezetben részleteztem. A 29.a-c ábrákon $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, $P = 10, 40$ és 80 bar nyomásokon meghatározott elúciós görbék láthatók az idő függvényében toluol, és különböző koncentrációjú N-metil-pirrolidon toluolos oldatának alkalmazásakor. Megállapítható, hogy míg a toluol kiváló oldószere az aszfalténnek, addig az adszorbeálódott aszfaltén deszorpciója csak a nyomás növekedésével növelhető kismértékben ($P = 10 \text{ bar}$ -nál $7,1 \%$, 40 bar -nál 8% , 80 bar -nál $9,4 \%$). Egyértelműen kitűnik azonban az N-metil-pirrolidon adalékanyag elúciós hatásának növekedése a koncentrációval, ami a deszorpció folyamat hatékonyságában nyilvánul meg. A deszorpció N-metil-pirrolidont tartalmazó toluolos oldatban nagyobb hatásfokú, mint toluolos közegben. Állandó hőmérsékleten, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ -on a nyomás növekedésével (29.a-c ábrák) az aszfaltén leszorítás hatékonysága csökken, $P = 10 \text{ bar}$ nyomáson a $10 \text{ v/v } \%$ N-metil-pirrolidon/toluol elegy közelítőleg az adszorbeálódott szerves anyag teljes mennyiségét leszorítja a szilikagél felületéről. Nagyobb hőmérsékleten, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ -on szintén megállapítható a növekvő nyomás deszorpciót gátló hatása, valamint a felületaktív komponens deszorpciót elősegítő, koncentrációjával arányos hatása.

Ha állandó ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$) hőmérsékleten és változó nyomásoknál ($P = 10, 40$ és 80 bar) végeztem el az elúciós vizsgálatokat toluolban, valamint $2,5; 5$ és $10 \text{ v/v } \%$ -ban N-metil pirrolidont tartalmazó toluolos oldatban, akkor a nyomás növekedése toluol eluens esetén nagyon kismértékben növelte a leszorítás folyamatát. Ezzel ellentétben, a felületaktív anyag koncentrációjának növelésével a nyomás növekedése gátolja a deszorpció folyamatát $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ -on. Ennek okát abban látom, hogy a nyomás növekedése megakadályozza az aszfaltén kolloid oldását, ill. peptizációját, az aszfaltén erősen kötődik a felülethez nagyobb nyomáson.



29. ábra

Az aszfaltén deszorpciója K60-szilikagél felületéről toluol,
2,5; 5 és 10 v/v % N-metil-pirrolidon/toluol oldószerkeleggyel
T = 50 °C-on, (a) P = 10 bar; (b) P = 40 bar; (c) P = 80 bar nyomáson



30. ábra

A nyomás hatása az aszfaltén toluollal,
2,5; 5 és 10 v/v % N-metil-pirrolidon/toluol oldószerkeleggyel
történő elúciójára $t = 2$ óra reakcióidőt követően
(a) $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, (b) $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on

A fenti eredmények összefoglalása látható a 30.a-b ábrákon, melyek a deszorbeált aszfaltén mennyiségét ábrázolják a felületaktív anyag koncentrációjának függvényében, $t = 2$ óra deszorpció idő eltelte után.

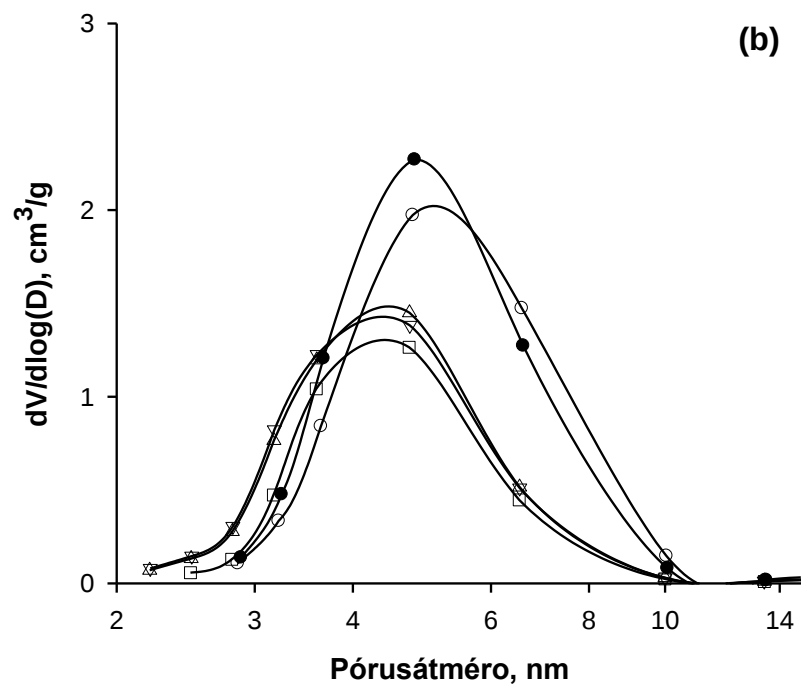
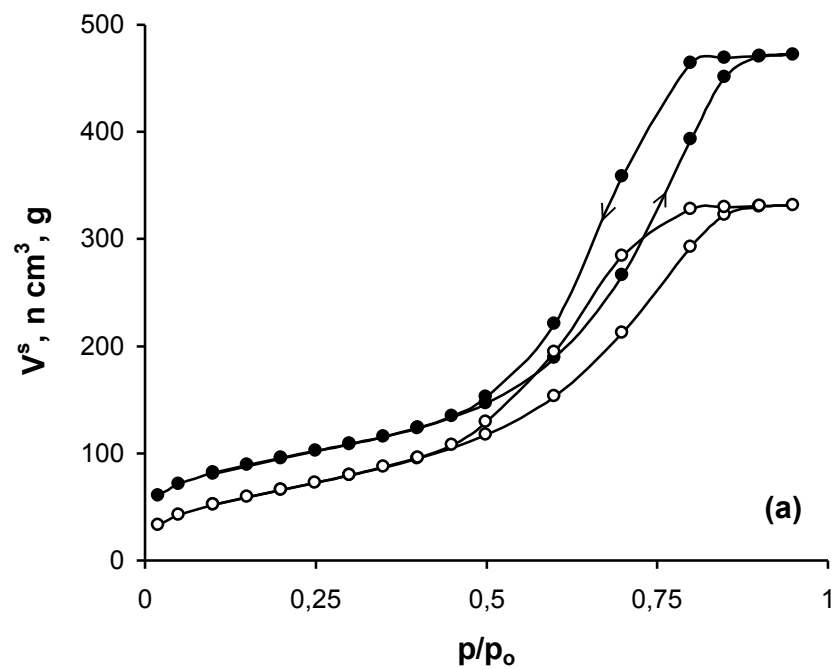
Az aszfaltén adszorpció, a nagy hőmérsékleten és a nagy nyomáson végzett elúciós kísérletek következtében az adszorbens K60-szilikagél szerkezetében bekövetkező változásokat N_2 adszorpció, kisszögű röntgenszórás (SAXS) mérésekkel és infravörös spektroszkópiával (FT-IR) ellenőriztem.

4.2.3. Az aszfaltén deszorpciója okozta szerkezeti változások jellemzése szerkezetvizsgálati módszerekkel

4.2.3.1. Az N_2 adszorpció izotermák analízise

A 9. táblázat a N_2 adszorpció mérési eredményeket tartalmazza az aszfaltén adszorpciót és deszorpciót követően. Az adszorbens Kieselgel 60 ($a_{\text{BET}}^{\text{S}} = 338\text{ m}^2/\text{g}$) fajlagos felülete lényegesen nem változik az adszorpció során. Nagy hőmérsékleten és nyomáson, dinamikus (áramlásos) körülmények között, a különböző koncentrációjú N-metil-pirrolidon toluolos oldatával végzett elúció következtében viszont szembevető az adszorbensek fajlagos felületében, mikropórus felületében és a pórustérfogat értékeiben bekövetkező csökkenés. Ez kifejezésre jut a meghatározott N_2 adszorpció izotermákban és differenciális pórusméret-eloszlási görbéken is (31.a-b. ábra).

A pórustérfogat csökken az aszfaltén adszorpció és az N-metil-pirrolidon adalékanyagot tartalmazó toluollal történő deszorpció során, ami egyrészt az aszfaltén deszorpciójával, másrészt a deszorpció során az N-metil-pirrolidon felületen való megkötődésével, így a pórusok eltömődésével magyarázható.



31. ábra
(a) A ●Kieselgel 60 szilikagél és az ○aszfalténnel borított K60-minták

($n^s = 4,2$ mg/g) 77 K-en meghatározott N_2 -adszorpció izotermái;
(b) A ●K60, ○aszfalténnel borított K60 ($n^s = 4,2$ mg/g), Δ 2,5 ($n^s = 2,5$ mg/g), ∇ 5,
($n^s = 2,4$ mg/g), $\square$ 10 v/v % N-metil pirrolidon/toluol eleggyel ($n^s = 1,5$ mg/g)
T = 90 °C-on és P = 40 bar nyomáson történő deszorpciót követően,
a N_2 adszorpció izotermájából számított differenciális pórusméret-eloszlás görbéje

9. táblázat
A N₂ adszorpció mérések eredményei a Kieselgel 60 szilikagélmintákon

Minta	n ^s mg/g	a ^s _{BET} m ² /g	V _p n cm ³ /g	a ^s _{mp} m ² /g
hidrofil K60-szilikagél	0,00	338	472	23,60
n ^s = 2,5 mg aszfaltén/g szilikagél	2,50	304	446	1,63
n ^s = 4,2 mg aszfaltén/g szilikagél	4,17	296	445	0,00
különböző hőmérsékleteken és nyomáson elúciót követően				
n ^s = 6,8 mg aszf./g szilika, elúció: toluol, 90 °C/40 bar	6,81	308	429	21,7
n ^s = 2,5 mg aszf./g szilika, elúció: 2,5 %*, 90 °C/40 bar	2,50	260	331	0,00
n ^s = 2,4 mg aszf./g szilika, elúció: 5 %*, 90 °C/40 bar	2,41	256	332	0,00
n ^s = 1,5 mg aszf./g szilika, elúció: 10 %*, 90 °C/40 bar	1,50	199	274	0,00
n ^s = 3,1 mg aszf./g szilika, elúció: 2,5 %*, 50 °C/40 bar	3,11	273	349	0,00
n ^s = 2,5 mg aszf./g szilia, elúció: 2,5 %*, 90 °C/40 bar	2,50	260	331	0,00
n ^s = 2,9 mg aszf./g szilika, elúció: 2,5 %*, 150 °C/40 bar	2,87	269	355	0,00

eluens*: az N-metil pirrolidon koncentrációja a toluolban

V_p: az adszorbens totál pórustérfogata

a^s_{mp}: a mikropórusok felülete a BJH-metodikával számolva

4.2.3.2. A kisszögű röntgenszórás eredményei

A kisszögű röntgenszórás egy olyan technika, amely információt szolgáltat az aszfaltén adszorpció, a nagy hőmérsékleten és a nagy nyomáson lejátszódó deszorpció következtében az adszorbens szerkezeti sajátosságainak megváltozásairól is. A SAXS-paramétereket a 10. táblázat tartalmazza, amelyek kiszámításához a $\log I - \log h$ (szórás-görbe), valamint az $I \cdot h^3 - h^3$ (Porod-reprezentációt) reprezentációkat használtam fel.

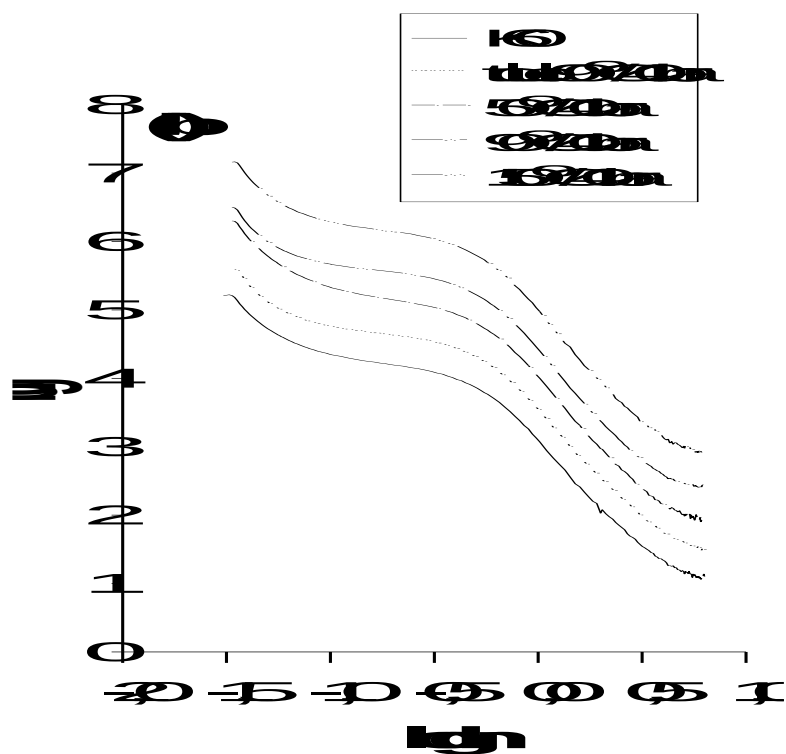
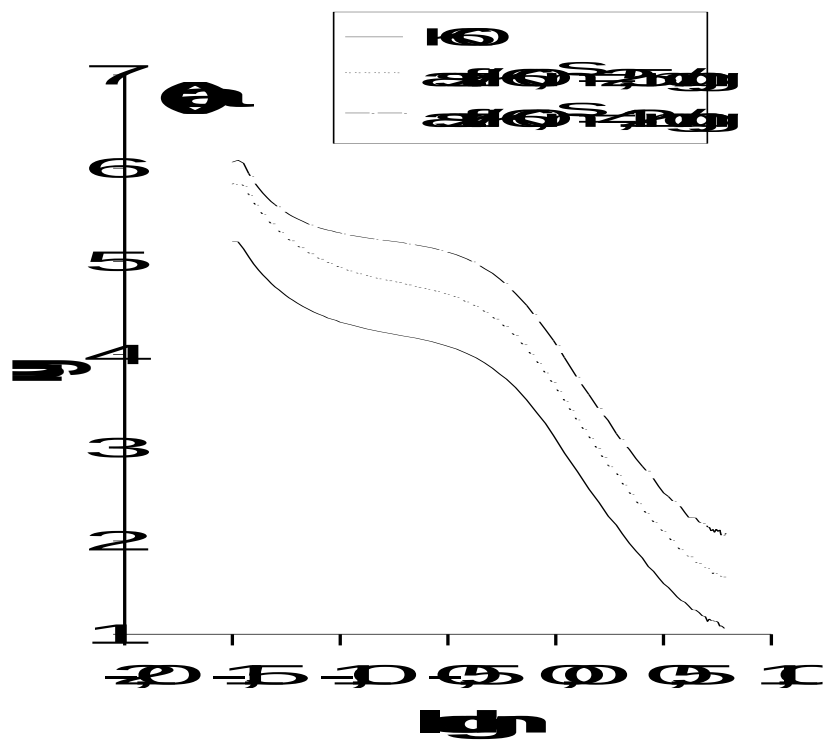
A 32.a ábrán a szilikagél és a különböző adszorbeált mennyiségeket tartalmazó aszfaltén/K60 komplex minták szórásgörbéi láthatók. A számolt tömegfraktál-dimenzió (D_m), az inhomogenitás hosszúság (ℓ_1), a térfogategységre eső fajlagos felület (S/V), a korrelációs hossz (ℓ_c), az adszorbens belső felületére jellemző Porod-konstans (K_p), az M_1 -momentum, K_p/M_1 értékek lényegében nem változnak az aszfaltén adszorpció következtében (10. táblázat), ami a relatívan kis adszorbeált mennyiségekkel magyarázható. A fajlagos felület (S_p) viszont kismértékben csökken a megkötődés során, ami közelítően egyezésben van a N_2 adszorpcióval meghatározott fajlagos felület értékekkel. Állandó nyomáson ($P = 40$ bar) és különböző hőmérsékleteken ($T = 50, 90$ és 150 °C) a 2,5 v/v % -ban N-metil-pirrolidont tartalmazó toluollal történő elúciót követően is meghatároztam a szórásgörbéket, melyeket a 32.b ábra mutat. A 32.c-d ábrák ugyanezen körülmények között preparált minták számított Porod-reprezentációit ($I \cdot h^3 - h^3$) ábrázolják. Megállapítható, hogy az elúció során a tömegfraktál-dimenzió (D_m), az M_1 -momentum, a K_p/M_1 számolt, a térfogategységre eső fajlagos felület (S/V), a fajlagos felület (S_p) értékei csökkennek a preadszorbeált aszfaltént tartalmazó mintákhoz viszonyítva, ami az N-metil-pirrolidon adalékanyag a hordozó felületén történő megkötődésével magyarázható. A megkötődés során a pórusok eltömődnek, ez különösen kifejezésre jut a fajlagos felület (S_p) értékeiben és az ℓ_1 inhomogenitás hosszúság növekedésében.

Az aszfaltén adszorpcióját és az azonos mérési körülmények között végrehajtott deszorpcióját ($T = 90$ °C, $P = 40$ bar) K60-szilikagél felületén FT-IR spektroszkópiával jellemzem a továbbiakban.

10. táblázat
K60-szilikagél és az aszfalténnel borított szilikagélminták SAXS-paraméterei
különböző hőmérsékleteken és P = 40 bar nyomáson történő deszorpciót követően

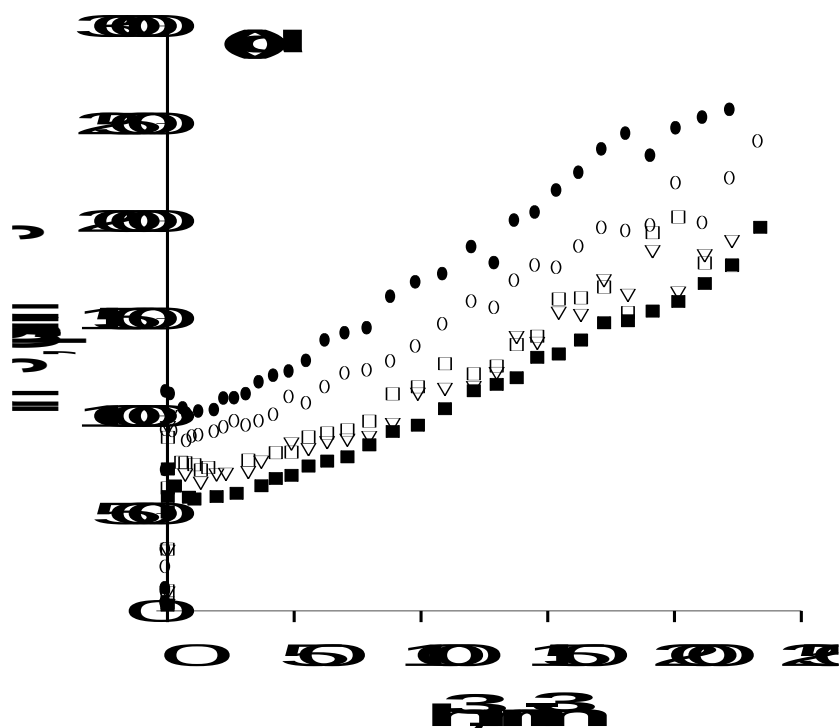
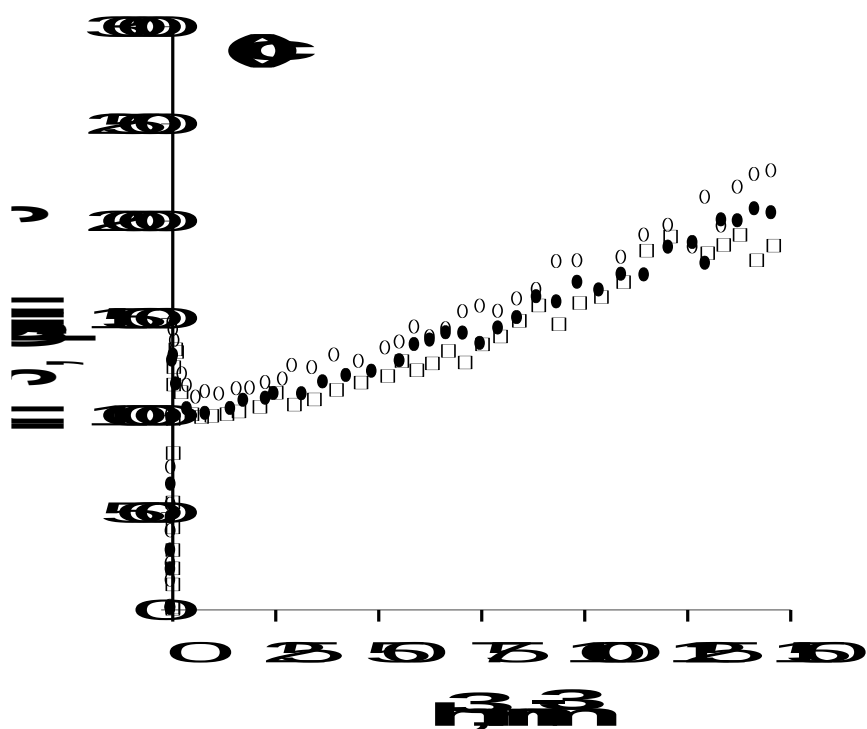
Minta	K_p cps/nm ²	K_p/M₁ nm	M₁ cps/nm ³	ℓ_c nm	S/V nm ² /nm ³	S_p m ² /g	ℓ₁ nm	D_m
K60	878	0,23	3750	5,9	0,18	323	5,8	1,5
n ^s = 2,5 mg aszfaltén/g K60 szilikagél	968	0,23	4262	6,3	0,18	316	6,0	1,6
n ^s = 4,2 mg aszfaltén/g K60 szilikagél	858	0,23	3773	5,5	0,18	317	6,0	1,4
n ^s = 6,8 mg/g, elúció: toluol, 90 °C/40 bar	745	0,23	3282	5,7	0,16	333	5,8	1,5
n ^s = 3,11 mg/g, elúció: 2,5 %*, 50 °C/40 bar	590	0,18	3221	6,7	0,15	296	7,7	1,6
n ^s = 2,5 mg/g, elúció: 2,5 %*, 90 °C/40 bar	626	0,17	2504	5,8	0,14	279	8,2	1,4
n ^s = 2,87 mg/g, elúció: 2,5 %*, 150 °C/40 bar	509	0,17	3086	6,3	0,14	278	8,2	1,5

eluens*: az N-metil-pirrolidon koncentrációja
a toluolban



32. ábra

- (a) A Kieselgel 60 szilikagél és az aszfalténnel borított K60-minták ($n^s = 2,5$ és $4,2$ mg/g) szórásgörbéi;
- (b) Az aszfalténnel borított K60-minták szórásgörbéi (0,5 egységgel eltolva) toluol és $2,5$ v/v % N-metil-pirrolidon/toluol oldószerkeleggyel, $T = 50, 90, 150$ °C-on és $P = 40$ bar nyomáson történő elúciót követően

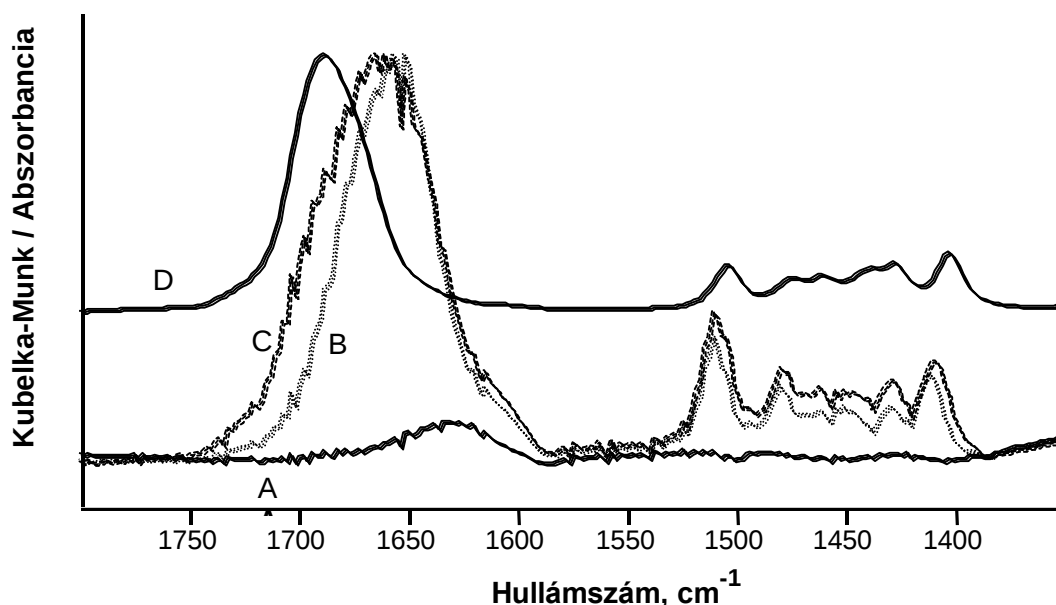


32. abra

- (c) A ● Kieselgel 60 szilikagél és az aszfalténnel borított K60-minták
 (○ $n^s = 2,5$ és □ $4,2 \text{ mg/g}$) Porod-függvényei;
 (d) Az aszfalténnel borított K60-minták Porod-függvényei
 ○ toluol és $2,5 \text{ v/v \%}$ N-metil-pirrolidon/toluol oldószerkeleggyel,
 T = □ 50 , ■ 90 , ▽ 150 °C-on és P = 40 bar nyomáson történő elúciót követően

4.2.3.3. Az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok eredményei

Toluolos közegből K60-szilikagél felületén történő aszfaltén adszorpciót követően az aszfaltén/K60 hidrofobizált mintákat szűréssel és szárítással preparáltam. Az adszorbeált aszfaltén mennyiségei szilikagélén $n^s = 3,53$; 5,08 és 6,87 mg/g szilikagél. A hidrofobizált mintákat különböző koncentrációkban (2, 4, 5, 6, 13 %) mértem KBr-pasztilában. A szerves anyag adszorpcióját nem tudtam sikeresen követni a szilikagél felületén FT-IR spektroszkópiával megfelelő, informatív abszorbancia-tartományban. Az adszorbensre jellemző spektrum változatlan marad az adszorpció következtében, mivel az aszfalténnek kisebb a moláris abszorpciós koefficiense a hordozó K60-szilikagélhez viszonyítva.

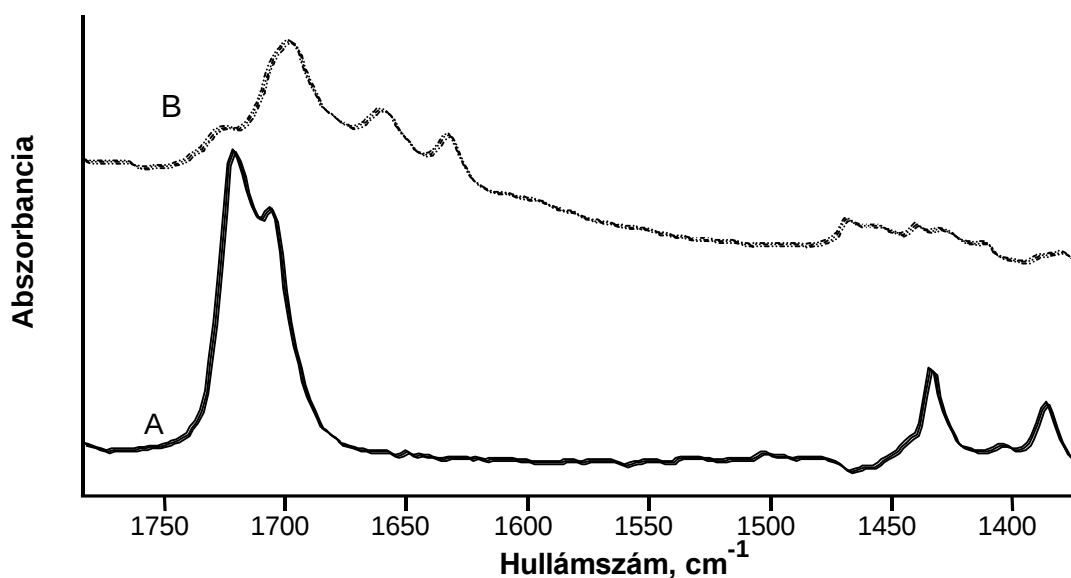


33.a ábra

A (A) Kieselgel 60; az aszfalténnel borított K60 (B) 2,5 és (C) 10 v/v % N-metil-pirrolidon/toluol eleggyel, $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on és $P = 40\text{ bar}$ nyomáson történő deszorpciót követően; (D) az N-metil-pirrolidon FT-IR spektruma

Ezzel szemben viszont $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on és $P = 40\text{ bar}$ nyomáson, toluallal és az N-metil-pirrolidont 2,5; 5 és 10 v/v %-ban tartalmazó toluallal végzett elúciós kísérletek (áramlásos rendszerben) következtében a felületen bekövetkezett változást jól mutatják az infravörös spektrumok. A 33.a ábrán (A) toluallal, (B) 2,5 és (C) 10 v/v % N-metil-pirrolidont tartalmazó toluallal történő deszorpciót követően, az előzőleg adszorbeált aszfaltént is tartalmazó K60-szilikagél és a tiszta formában felvett N-metil-pirrolidon

adalékanyag (D) spektrumai láthatók. Toluollal – mely kiváló oldószere az aszfalténnek, így az aszfaltén jelentéktelen mennyiségét oldja le az adszorbens felületéről – történő deszorpció során nem történik az adszorbens felületén kémiai változás.

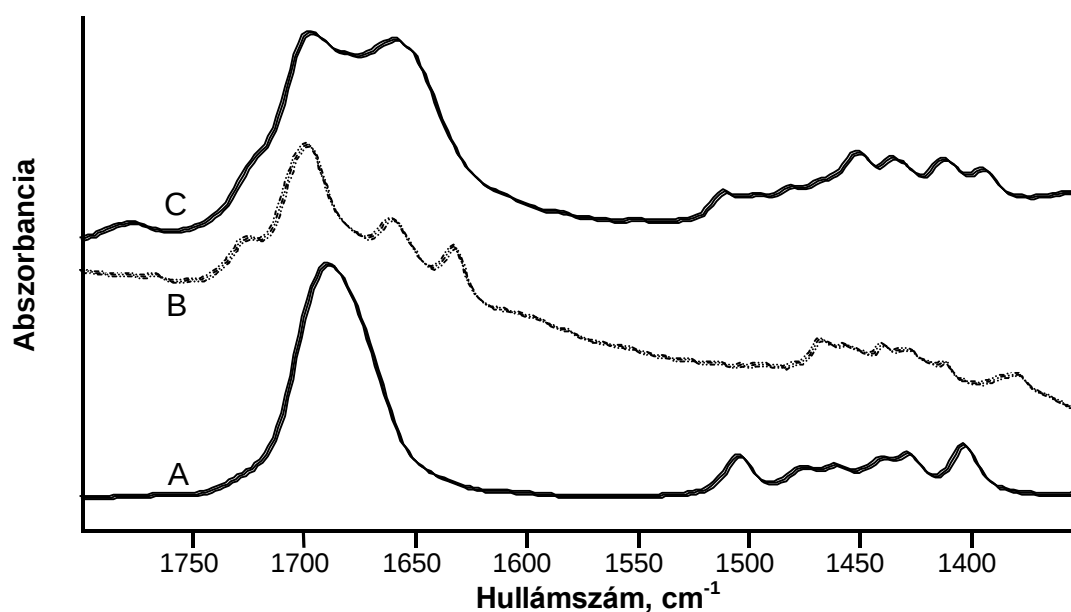


33.b ábra

A (A) CCl_4 -ban oldott oxidált termékek ("batch" formában meghatározva), (B) a CCl_4 -ban oldott oxidált termékek filmjének FT-IR spektrumai

Az infravörös spektrumok azonban jól tükrözik, hogy az áramlásos rendszerben végzett deszorpció következtében az N-metil-pirrolidon megkötődik a hordozó felületén, miközben a aszfaltént leszorítja az adszorbens felületéről. Az aszfaltén/K60 minták deszorpciót követően felvett spektrumain megjelennek a felülethez kötött állapotú oxocsoport (1657 cm^{-1}) és a szénhidrogének jellemző sávjai az ábrán látható 1510 , 1479 , 1428 , 1408 cm^{-1} frekvenciáknál, melyek az N-metil-pirrolidontól származnak (B,C). Az N-metil-pirrolidon spektrumán (D) viszont 1688 cm^{-1} frekvenciájú sáv figyelhető meg, mely a szabad, kötetlen oxocsoportra jellemző. Az N-metil-pirrolidon adalékanyag koncentrációjának növekedésével minden sáv kiszélesedik (B,C), és ezt a tiszta anyag (D) színeke felé haladva teszik, ezért arra következtethetünk, hogy egyre kisebb erővel kötődtek a molekulák, azaz a színekük egyre jobban a szabad molekuláéra kezd hasonlítani. Ennek igazolására végeztem el szuszpenzióban is az N-metil-pirrolidon adszorpcióját K60-szilikagélen. Az N-metil-pirrolidon/K60 színeke (33.c/C) meglepően

más lett, nemcsak kisebb (1657 cm^{-1}), hanem nagyobb hullámszámnál is jelent meg új sáv (1696 cm^{-1}) a szabad C=O-hoz (1688 cm^{-1}) képest. Ezért oldottam le CCl_4 -dal a beszárított anyagot, így CCl_4 -ban ("batch" formában) (33.b/A) és beszárított filmként (33.b/B) két színeképet kaptam. A filmként beszárított minta spektruma jól egyezik az N-metil-pirrolidon/K60 komplex mintáéval a nagyobb hullámszám-tartományban, de nem egyszerűen magyarázható (33.c/A,B,C). A CCl_4 -os oldat színeképe viszont ettől jelentősen eltér, ami az alifás karbonsav jelenlétét mutatja (monomer: 1785 cm^{-1} , dimer: 1720 cm^{-1}). A két színekép közötti eltérés oka csak az lehet, hogy a karboxilcsoport karboxiláttá alakul, ami az aminocsoportok esetleges jelenlétét valószínűsíti. Az áramló rendszerben végzett elúció során adszorpciós és oxidációs folyamatok is lejátszódnak, melynek termékei eltávoznak az áramlással.



33.c ábra:

A (A) tiszta N-metil-pirrolidon, a (B) CCl_4 -ban oldott oxidált termékek filmjének és az (C) N/metil-pirrolidon/K60 minta (KBr-pasztillában meghatározva)

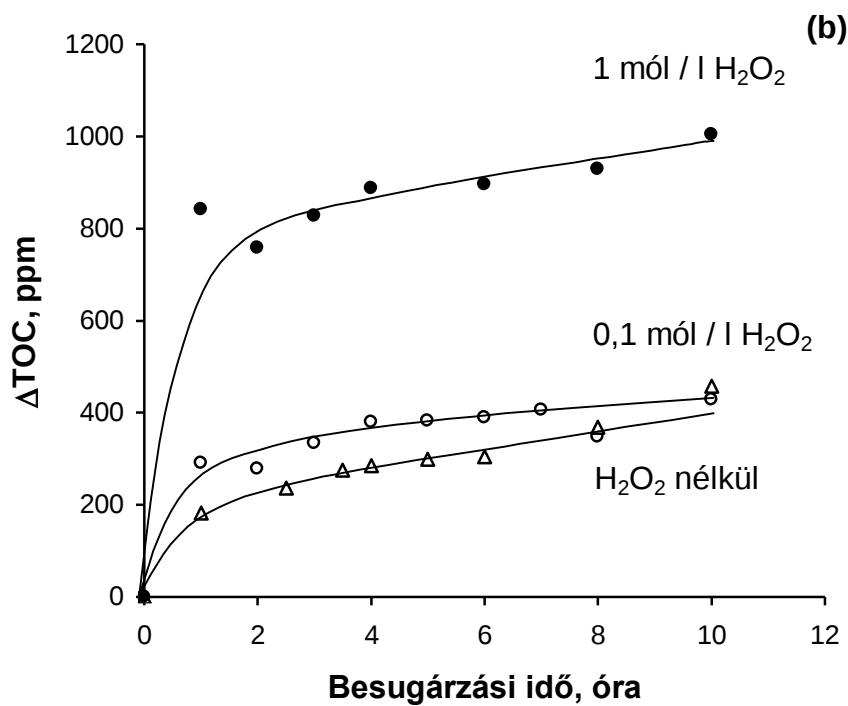
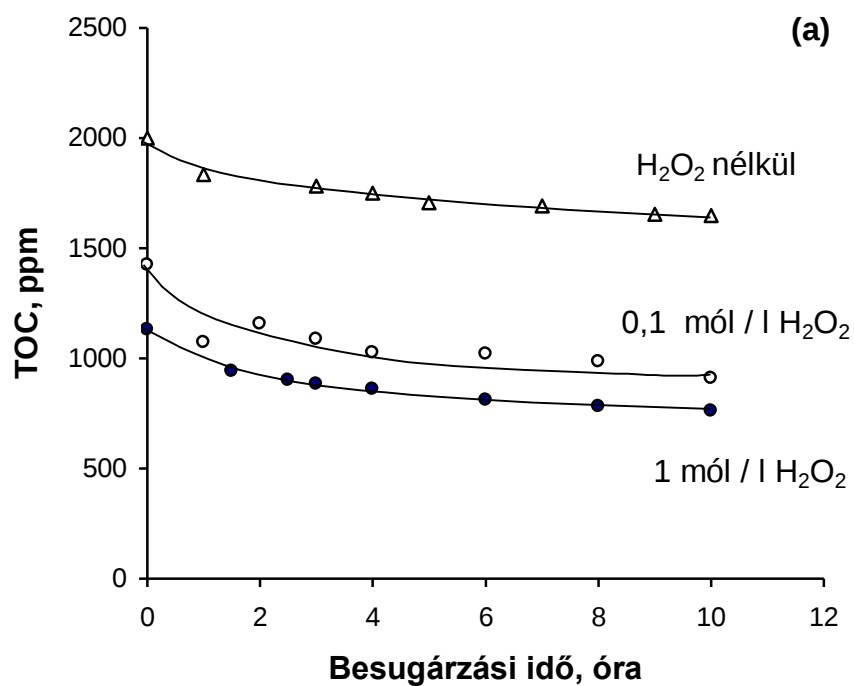
FT-IR spektrumai

4.3. A szerves anyagok fotokatalitikus oxidációja TiO₂ vizes szuszpenziójában

4.3.1. A vízzel emulgeált kőolaj lebontása TiO₂ híg vizes szuszpenziójában

Híg szuszpenzióban a fotooxidációs kísérleteket az 12.a ábrán bemutatott fotoreaktorban végeztem TiO₂ 0,1 m/v %-os szuszpenziójában. Az üvegkészülék belső hengerei kvarcüvegből készültek, ezért $\lambda_{\text{UV}} = 240 - 375$ nm hullámhossz-tartományban tudtam a lebontást követni. Az általam alkalmazott Degussa-gyártmányú P25-jelölésű TiO₂ po-likristályos, és két különböző szerkezetű módosulatát, az anatázt (80 %, $E_g = 3,3$ eV) és a rutilt (20 %, $E_g = 3,1$ eV) tartalmazza. A nagyobb fotokatalitikus aktivitást mutató anatáz tiltott sáv energiája $E_g = 3,3$ eV, amely a fényabszorpciós kísérletekből meghatározható, abszorbanciaküszöb-értékből ($\lambda_g = 375$ nm) [172] számítható (12.b ábra). Az $E_g = h \cdot c / \lambda_g$ összefüggés alapján u.i. λ_g abszorpciós küszöb értékéből a tiltott sáv energiája számítható, ahol h a Planck-állandó, c a fénysebesség értéke. Ezen energiaérték feletti gerjesztési tartományban a TiO₂ részecskék felületén h^+ "lyukak" és elektronok képződnek, melyek beindítják a fotooxidációs folyamatokat a vizes szuszpenzióban.

A vízzel önemulgeálódó F2-kőolaj lebontásában (34.a-b ábra, 11. táblázat) a H₂O₂ hatását tanulmányoztam. Vízben emulgeáltam 0,25 m/m %-ban az F2-jelű kőolajat, amelynek fotooxidatív lebontását vizsgáltam TiO₂ 0,1 m/v %-os szuszpenziójában H₂O₂ nélkül, és 0,1; 1 mól/l koncentrációban való alkalmazásával. Megállapítottam, hogy a H₂O₂ koncentrációjának növekedése növeli a lebontás határfokát. A $t = 10$ órás UV-be sugárzás hatására, H₂O₂ nélkül ($\Delta\text{TOC} = 428$ ppm), és már 0,1 mól/l koncentrációban való alkalmazásával is jelentős lebontás ($\Delta\text{TOC} = 458$ ppm) érhető el, míg 1 mól/l koncentráció esetén meghaladja az 50 %-ot ($\Delta\text{TOC} = 1008$ ppm). Ennek alátámasztására szolgál a $t = 0$ óra időpontban vett TiO₂-ot és H₂O₂-ot is tartalmazó mintára meghatározott ΔTOC : 491 ppm érték, amelynek értékét levontam a kiindulási TOC értékből, így a 34.a ábrán bemutatott két görbe párhuzamos lefutást mutat.



34.a-b ábra

A vízzel önmulgeálódó F2-kőolaj
(0,25 m/m %) fotokatalitikus bontása
 TiO_2 0,1 m/v %-os szuszpenziójában,
 H_2O_2 nélkül; 0,1 és 1 mól/l koncentrációjú H_2O_2 jelenlétében

11. táblázat

A vízzel önemulgeálódó F2-kőolaj fotokatalitikus oxidációjának eredményei
TiO₂ 0,1 m/v %-os szuszpenziójában

c (emulgeált szénhidrogén) m/m %	TOC¹ (emulgeált szénhidrogén) ppm	c (H ₂ O ₂) mól / l	ΔTOC² t = 1 h ppm	ΔTOC² t = 10 h ppm
0,25	1934	0	290	428
0,26	2147	0,1	182	458
0,24	1914	1	841	1004

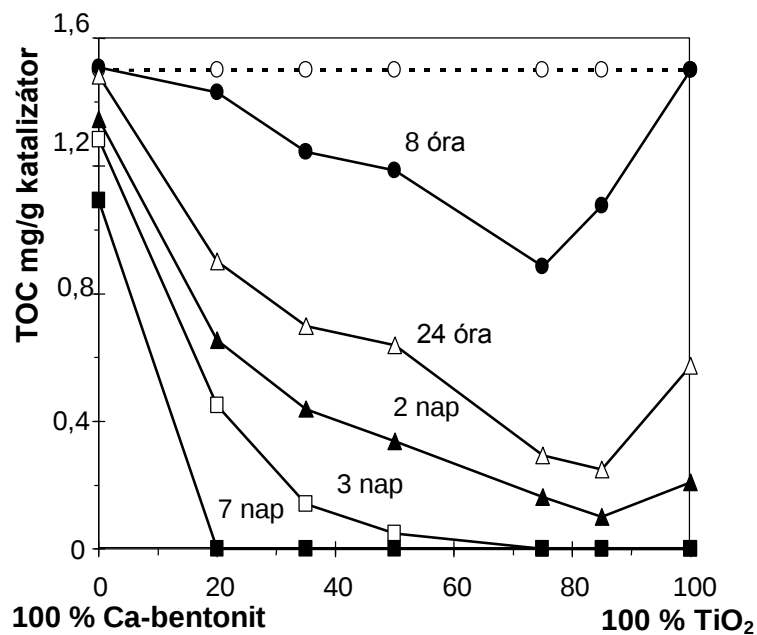
1. TOC (emulgeált szénhidrogén) = TOC (emulzió) – TOC (H₂O)

2. ΔTOC = TOC (t = 0 óra) – TOC (t = 1 óra, ill. 10 óra)

4.3.2. A β-naftol, a kőolaj és az aszfaltének lebontása TiO₂-tartalmú agyagásvány tömény vizes szuszpenziójában

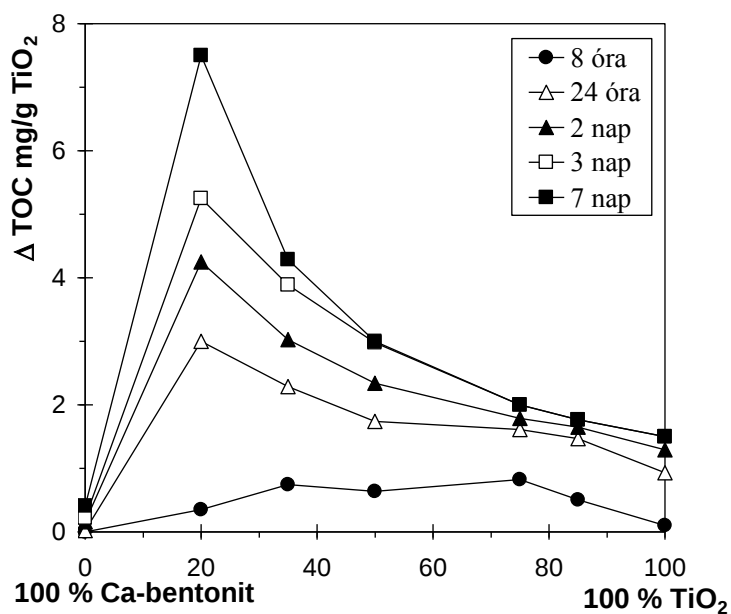
A β-naftol mint egy definiált szerkezettel rendelkező aromás molekula foto-oxidációs bontását 0, 20, 35, 50, 75, 80 és 100 %-ban titán-dioxidot tartalmazó Ca-bentonit keverékéből készült, tömény vizes szuszpenzióban végeztem fénykamrában, hétnapos folyamatos 150 wattos kvarclámpás bevilágítás mellett. A rendszerek kezdeti szerves széntartalma 1,5 mg TOC/g katalizátor volt. A minták preparációját és a kísérlet metodikáját a „Kísérleti rész” című alfejezet tartalmazza.

A minták 0,3; 1, 2, 3 és 7 napos bevilágítás után mért maradék szerves széntartalmát (TOC) a katalizátor-keverék összetételének függvényében az 35. ábrán mutatom be, amelyen a rendszerek bevilágítás előtti kiindulási TOC-értékét szaggatott vonallal jeleztem. Megállapítható, hogy a tiszta Ca-bentonit is rendelkezik fotoaktivitással, mert UV-besugárzás hatására a tömény vizes szuszpenziójában kismértékű fotokatalitikus bomlás tapasztalható. A katalizátor TiO₂-koncentrációjának és az UV-besugárzás idejének növekedésével csökken a minták széntartalma. Hétnapos UV-besugárzás után, függetlenül a katalizátor összetételétől, a minták szerves szén nem tartalmaznak, vagyis a minták teljes szervesanyag-tartalma szén-dioxiddá alakult. A β-naftol legnagyobb sebességgel 75–80 % TiO₂-tartalmú katalizátor szuszpenzióban bomlik, és háromnapos bevilágítás után már nem mutatható ki, TOC-értéke zérus, vagyis ennél a katalizátor/agyagásvány aránynál mutatkozik a legnagyobb fotokatalitikus aktivitás. Ez azt is jelenti, hogy a bentonittartalmú katalizátorokban szinergetikus hatás lép fel, azaz a bomlás mértéke nagyobb, mint az azonos bontási időhöz tartozó, félvezető titán-dioxid szuszpenzióban.



35. ábra

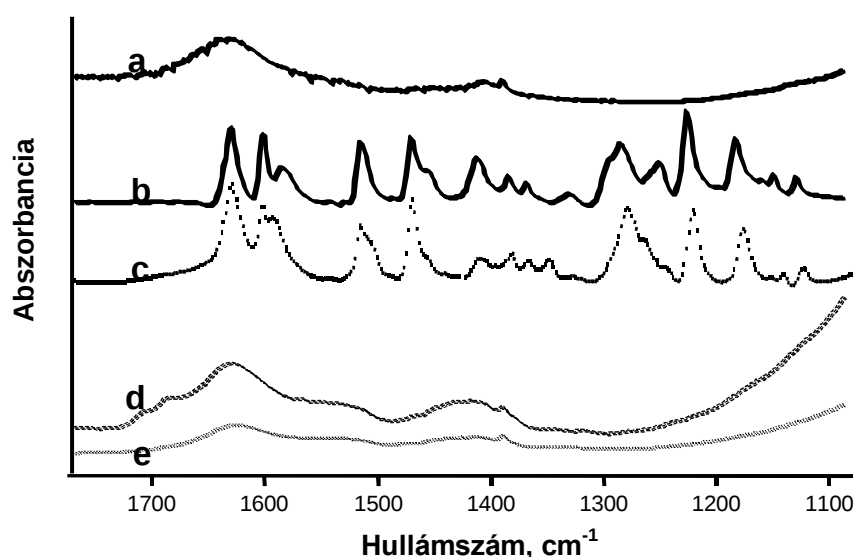
A β -naftol széntartalmának változása növekvő koncentrációjú titán-dioxidot tartalmazó Ca-bentonit fotokatalizátor tömény vizes szuszpenziójában különböző idejű UV-bevilágítás hatására. Kezdeti szénkoncentráció, $c_0 = 1,5$ mg TOC/g katalizátor
 Bevilágítási idők: $\circ$ 0 óra, $\bullet$ 8 óra, $\triangle$ 24 óra, $\blacktriangle$ 2 nap, $\square$ 3 nap, $\blacksquare$ 7 nap



36. ábra

A β -naftol lebomlott széntartalma a titán-dioxid mennyiségének függvényében különböző idejű UV-besugárzás után

A szinergizmus hatását mutatja a lebomlott szerves széntartalom (ΔTOC), ha a titán-dioxid tömegegységére vonatkoztatom és ábrázolom a katalizátor/agyagásvány arány függvényében (36. ábra). A 36. ábrából egyértelműen kitűnik, hogy a félvezető titán-dioxidhoz adagolt Ca-bentonit hatására többszörösére növekedhet a lebontható szerves anyag mennyisége. Az agyagásvány jelenlétében tapasztalt szinergikus hatás, azaz a titán-dioxid fotoaktivitásának növekedése azzal a szakirodalomból már ismert ténnyel magyarázható, hogy a félvezető felületének fizikai vagy kémiai módosítása megváltoztatja az elektronátmenetben fontos szerepet játszó felületi állapotok energiaszintjeit [173]. Vizes szuszpenzióban a savas titán-dioxid és a bázikus Ca-bentonit részecskék felületi kölcsönhatása során kiszélesedhetnek a félvezető tiltott sávjában elhelyezkedő energiaszintek, melyek megváltoztathatják a félvezetőkben lejátszódó rekombinációs folyamatokat [174].



37. ábra

A 75 % TiO_2 -tartalmú Ca-bentonit fotokatalizátor rendszerek FT-IR spektrumai különböző idejű UV-besugárzás után

(a) 75 % TiO_2 /Ca-bentonit katalizátor, (b) β -naftol, (c) β -naftol/katalizátor 0 óra (TOC=1,5 mg/g), (d) 2 nap (TOC=0,16 mg/g) és (e) 7 nap (TOC=0 mg/g)

A széntartalom vizsgálatának eredményeit jól alátámasztják az FT-IR spektrumok. Megállapítottam, hogy a fotokatalizátor összetételétől függetlenül, az UV-bevilágítás idejének növekedésével párhuzamosan a β -naftolra jellemző sávok eltűnnek, és kis intenzitású, olyan sávok jelennek meg, amelyek oxidált állapotú termékek kialakulására engednek következtetni. Az 1800–1100 cm^{-1} hullámszám-tartományban felvett

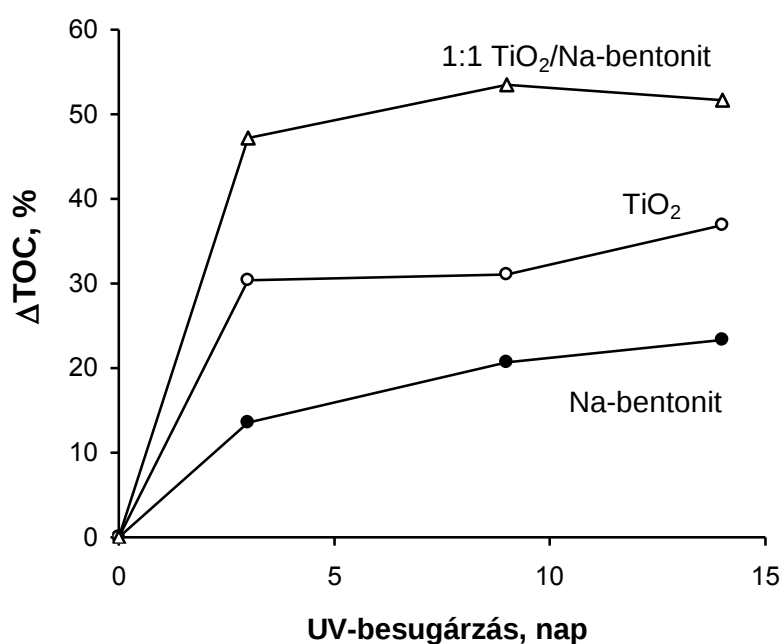
FT-IR spektrumok közül példaként a nagy fotokatalitikus aktivitást mutató 75 % TiO_2/Ca -bentonit fotokatalizátor β -naftolos szuszpenziójából készült jellegzetes felvételeket választottam ki (37. ábra).

A 37. ábrán a TiO_2 /bentonit fotokatalizátor (a), β -naftol (b), β -naftol/ TiO_2 /bentonit bevilágítás előtti (c), továbbá 2 nap (d) és 7 nap (e) UV-bevilágítás utáni FT-IR spektrumait mutatom be. A 37. ábrán a katalizátor spektrumának (a) széles sávú viszonylag kis intenzitása, a katalizátor felületén a levegőből adszorbeált szénzennyezett-ségre utal. A β -naftol spektrumán (b) megjelennek a jellemző sávok: az aromás váz $\text{C}=\text{C}$ kötéseinek vegyértékrezgéseihez tartozó $1650\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ tartományban (1631 , 1602 , 1584 , 1540 , 1527 , 1513 , 1467 cm^{-1}), a C-H kötés síkdeformációs rezgés $1300\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ tartományban változó intenzitással, az OH -síkban deformációs rezgés (βOH) $1390\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$ tartományban, a C-O(H) kötés vegyértékrezgés ($\nu\text{C-O(H)}$) $1260\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ tartományban (1242 és 1150 cm^{-1}).

Ha a β -naftolt a katalizátorhoz keverem (c), a β -naftolra jellemző sávok egyértelműen megjelennek, csak az 1242 cm^{-1} frekvenciánál megjelenő sáv olvad be az 1278 cm^{-1} -es sávba felületi kölcsönhatás következtében, amelyben a molekula OH -csoportja vehet részt. A kétnapos UV-besugárzást követően (d) ezek a jellemző sávok eltűnnek, amorf széntartalmú anyag marad a felületen, az 1712 és 1690 cm^{-1} -nél megjelenő kis intenzitású sávok megjelenése nem konjugált, telítetlen, egyenes láncú, oxidált állapotú termékekre utal (karbonsavak, ketonok, aldehidek), amelyek további UV-besugárzás hatására szén-dioxiddá alakulnak. Hétnapos bevilágítás után (e) a katalizátor széntartalmú szennyezett-ségére utaló széles sáv intenzitása is lecsökken, tehát bevilágítás hatására a katalizátor szénzennyezett-sége is kisebb. Az aromás gyűrű felnyílásával képződő alifás vegyületek további oxidációja a β -naftol teljes mineralizációjához vezet, vagyis szén-dioxid és víz keletkezik, a mintákban nem mutatható ki széntartalom.

A kőolaj és az aszfaltén fotokatalitikus lebontását mesterséges UV-bevilágítás és napsugárzás hatására, titán-dioxid, bentonit és 1:1 arányú TiO_2 /bentonit keverékéből előállított 25 %-os vizes szuszpenzióban tanulmányoztam. A 3, 9 és 14 nap után észlelt fotodegradáció eredményeit a 12. és 13. táblázatokban foglaltam össze. A táblázatokban megadtam a rendszerekben meghatározott szerves széntartalom kezdeti koncentrációját (c_0), valamint a lebomlott kőolaj és aszfaltének mennyiségét a katalizátor-keverékre, ill. a titán-dioxidra vonatkoztatva is. Napsugárzás esetén a besugárzási idő (t) a napfényes órákból összeadódó napok számát jelenti.

A 12. és 13. táblázatokból megállapítható, hogy a mesterséges és természetes bevilágítás hatása között nincs számottevő különbség, a lebomlott mennyiség azonos mértékben növekszik a besugárzás idejével. Egyértelműen kitűnik az is, hogy a Na-bentonit vizes szuszpenziójában mind a kőolaj, mind az aszfaltén bomlik, tehát az agyagásvány fotokatalitikus hatása – különösen kezdetben – számottevő. Ez a magyarázata annak, hogy a titán-dioxid/Na-bentonit fotokatalizátor hatékonyabb a szénhidrogének lebomlására, mint a tiszta titán-dioxid, tehát ez esetben is szinergetikus hatás lép fel. A példaként megadott 38. ábrán az UV-besugárzás függvényében a kőolajból lebomlott %-os széntartalom is azt mutatja, hogy a fotodegradáció mértéke 14 napos besugárzást követően Na-bentonit, TiO_2 és 1:1 arányú TiO_2 /Na-bentonit sorrendben növekedik. Az aszfaltén (12 és 13. táblázatok) mindhárom katalizátor vizes szuszpenziójában sokkal kisebb mértékben bomlik, feltehetően azért, mert az aszfaltének a kőolaj apoláris és legnagyobb molekulatömegű frakciói.



38. ábra

A kőolajból lebomlott szerves anyag mennyisége a besugárzási idő függvényében
 ○ titán-dioxid, ● Na-bentonit és Δ 1:1 arányú TiO_2 /bentonit vizes szuszpenziójában

A kőolaj és az aszfaltén néhány jellemző FT-IR spektrumát a 39. és 40. ábrákon mutatom be. A 14 napos UV-besugárzás után felvett spektrumokon tapasztalható intenzitáscsökkenés egyértelműen igazolja a fotokatalitikus folyamatok hatékonyságát TiO_2 és 50 %-os TiO_2 /Na-bentonit katalizátor-keverék esetében. A fotodegradációt követően

az infraspektrumokon nem mutathatók ki a reakció során esetlegesen keletkezett közti-termékek a katalizátor felületén. A fotodegradációs hatékonyságra a szénhidrogén-rezgésekre jellemző ($3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$) sáv alatti terület meghatározásából, illetve a számított integrált intenzitásértékekből következtethetnek. Az FT-IR spektrumokból számított integrált intenzitásértékek ($3020\text{--}2780\text{ cm}^{-1}$) alátámasztják a TOC mérési eredményeit.

12. táblázat

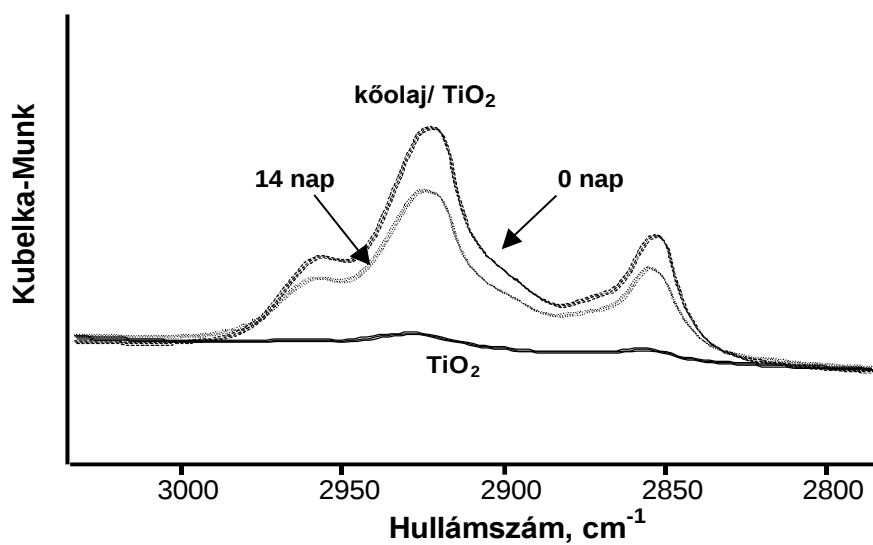
A kőolaj kezdeti és lebomlott széntartalma (ΔTOC) fotokatalizátorokra és TiO_2 -ra számolva különböző idejű UV-besugárzás és napsugárzás után

Fotokatalizátor	C_0	ΔTOC			ΔTOC
	TOC mg/g t = 0 nap	t = 3 nap	t = 9 nap	t = 14 nap	mg/g TiO_2 t = 14 nap
(a) UV-besugárzás:					
Na-bentonit	55	4,7	13,2	12,3	-
TiO_2	72	4,4	16,3	25,7	25,7
1:1 Na-bentonit/ TiO_2	38	8,2	17,6	22,3	44,6
(b) napsugárzás					
Na-bentonit	84	11,4	17,4	19,6	-
TiO_2	74	22,5	23	27,3	27,3
1:1 Na-bentonit/ TiO_2	43	20,3	23	22,2	44,4

13. táblázat

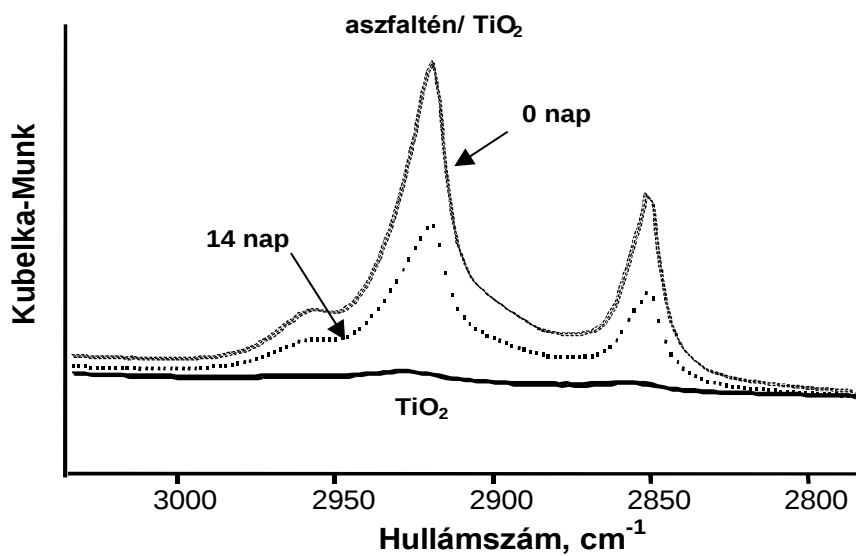
Az aszfaltén kezdeti és lebomlott széntartalma (ΔTOC) fotokatalizátorokra és TiO_2 -ra számolva különböző idejű UV-besugárzás és napsugárzás után

Fotokatalizátor	C ₀ TOC mg/g t = 0 nap	ΔTOC mg/g katalizátor			ΔTOC mg/g TiO ₂ t = 14 nap
		t = 3 nap	t = 9 nap	t = 14 nap	
(a) UV-besugárzás:					
Na-bentonit	38	2,4	4	5,8	-
TiO ₂	35	1,2	8,2	9,3	9,3
1:1 Na-bentonit/TiO ₂	19	2,4	5	5,2	10,4
(b) napsugárzás					
Na-bentonit	34	1,01	2,8	4,8	-
TiO ₂	34	6,7	7,45	8,9	8,9
1:1 Na-bentonit/TiO ₂	14	1,03	1,63	4,6	9,2



39. ábra

A TiO₂ és a kőolaj/TiO₂ minta FT-IR spektruma (CH-rezgési tartomány)
UV-besugárzás előtt (0 nap) és 14 napos besugárzás után



40. ábra

A TiO₂ és az aszfaltén/TiO₂ minta FT-IR spektruma (CH-rezgési tartomány)
UV-besugárzás előtt (0 nap) és 14 napos besugárzás után

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A szénhidrogén-származékok adszorpciója, deszorpciója különböző szerkezetű szorbenseken és fotokatalitikus lebontásuk TiO_2 -fotokatalizátorral jelentős szerepet tölt be a szerves anyag/talajkomponens kölcsönhatásának, a szerves anyag szilárd felületről történő eltávolításának és lebontásának tanulmányozásában.

Az aszfaltének adszorpcióját tanulmányoztam különböző szerkezetű agyag-ásványokon (montmorillonit, kaolinit és illit), kvarcon, kőzeteken és pórusos szorbenseken. Az aszfaltének adszorpciója toluolból Langmuir-típusú izotermával írható le a különböző agyagásványok és kvarc felületén. Az izotermák elemzéséből arra következtettem, hogy az aszfaltének megkötődése kaolinit–illit–montmorillonit sorrendben csökken. Mértém továbbá n-heptán/toluol elegyekből az aszfaltének adszorpcióját, ebben az esetben az izotermák kétlépcsős lefutást mutatnak. Az adszorbeált mennyiség a n-heptán koncentrációjának növekedésével növekszik. Szilikagél felületén az adszorpció mértéke csökken, ha az adszorbensek felületét előzetesen hidrofobizáljuk. Az adszorpció következtében az agyagásványok felülete hidrofóbbá válik. A módosított felületű anyagokat szerkezetvizsgálati módszerekkel jellemeztem: röntgendiffrakcióval, SAXS-mérésekkel, N_2 adszorpcióval, mikrokolorimetriás mérésekkel és infravörös spektroszkópiával. A röntgenvizsgálatok szerint az aszfaltének nem épülnek be a duzzadó montmorillonit rétegek közti terébe, interkaláció nem tapasztalható. Az agyagásványokon az aszfaltén csak a külső felületeken adszorbeálódik. Kaolinit esetén a szórásgörbék eltérnek egymástól a primer szórástartományában, melynek oka az aszfaltén adszorpciója okozta elektronsűrűség-különbség növekedés. A szórásgörbe Porod-féle ábrázolásából és a N_2 adszorpcióval meghatározott fajlagos felületek kisebbek, mint a természetes ásványoké, a pórusok eltömődnek, az aszfaltén az agyagásványok inklúzióját és aggregációját is elősegíti. Mikrokolorimetriás mérésekkel megállapítottam, hogy a kaolinit és az illit immerziós hője, így felületi energiája az aszfalténnel történő hidrofobizálás miatt csökken.

Az aszfaltén deszorpciójának tanulmányozásához ismert porozitással és nagy fajlagos felülettel ($a_{\text{BET}}^{\text{S}} = 338 \text{ m}^2/\text{g}$) rendelkező K60-szilikagélt választottam ki. Az aszfaltén elúciós kísérleteket dinamikus körülmények között, áramlásos rendszerben, nagy hőmérsékleten ($T = 50, 90$ és $150 \text{ }^\circ\text{C}$) és nagy nyomáson ($P = 10, 40$ és 80 bar) végeztem. Az alkalmazott eluens toluol, és az N-metil-pirrolidont 2,5; 5 és 10 v/v %-

ban tartalmazó toluolos oldata. A nagy nyomáson és különböző hőmérsékleteken végzett elúciós kísérletek azt mutatják, hogy az aszfaltén deszorpciója szilikagélről nagymértékben függ a nyomástól és az N-metil-pirrolidon peptizátor hatású adalékanyag koncentrációjától. A deszorpció az N-metil-pirrolidont is tartalmazó toluolos közegben nagyobb hatásfokú, mint toluolos közegben. Tekintettel arra, hogy az aszfaltén kiváló oldószere a toluol, a preadszorbeált szerves anyag kis mennyiségét eluálja a felületről. Egyértelműen kitűnik azonban az N-metil-pirrolidon adalékanyag deszorpciós hatékonyságának növekedése a koncentrációval. Az aszfaltén leszorítás folyamatában a hőmérsékletnek nincs jelentős szerepe. A nyomás növekedése azonban csökkenti az aszfaltén deszorpció hatékonyságát, ami az aszfaltén erős felületi megkötődésével magyarázható nagy nyomáson, tehát az N-metil-pirrolidon elúciót elősegítő hatása csökken a nyomás növekedésével. Az aszfaltén elúció során oxidációs termékek is keletkeznek, amelyek eltávoznak a rendszerből a deszorbeált aszfalténnel az áramlás során. Az aszfaltén adszorpció és deszorpció következtében bekövetkező felületi szerkezeti változásokat N_2 adszorpcióval, kisszögű röntgenszórással és FT-IR spektroszkópiával jellemeztem.

Vízben nehezen oldódó szerves anyagok (kőolaj) fotokatalitikus oxidációjának hatékonyságát vizsgáltam teljes szerves széntartalom (TOC) meghatározásával TiO_2 0,1 m/v %-os vizes szuszpenziójában H_2O_2 jelenlétében, fotoreaktorban, $\lambda = 240\text{--}375$ nm hullámhossz-tartományban. A természetes felületaktív komponenseket tartalmazó kőolaj vízzel emulziót képez, fotodegradációjának hatékonyságát az oxidáló ágens (H_2O_2) koncentrációja és az UV-besugárzás ideje befolyásolja. A H_2O_2 nélkül, 10 órás besugárzás hatására ~ 20 %-a, 1 mól/l koncentrációnál pedig ~ 50 %-a bomlik el az olajnak.

Az aromás szerkezetet reprezentáló β -naftol, a kőolaj és az aszfaltének fotokatalitikus oxidációját különböző koncentrációjú TiO_2 /bentonit katalizátor-keverék tömény vizes szuszpenziójában tanulmányoztam UV-besugárzás és napsugárzás hatására. A hordozó felületén lejátszódó fotokatalitikus oxidáció folyamatát teljes szerves széntartalom (TOC) meghatározásával és FT-IR spektrumok felvételével jellemeztem. Kimutattam, hogy a bentonit számottevő fotokatalitikus aktivitással rendelkezik, és a titán-dioxidhoz adagolva növeli a félvezető fotooxidációs hatékonyságát (szinergizmus). A β -naftol tanulmányozása során a katalizátor-keverék TiO_2 -tartalmának és az UV-besugárzás idejének növekedésével a lebomlott széntartalom nő, és a lebomlás hatékonysága

maximumot ér el 75–80 %-os TiO_2 -tartalom esetén. A tiszta TiO_2 -katalizátoron meghatározott lebomlott széntartalom jelentős, és közel megegyezik az 50–70 %-ban TiO_2 -ot tartalmazó keverék esetében mért értékkel. Az FT-IR elemzés szerint már kétnapos UV-besugárzás hatására amorf, kátrányszerű széntartalmú anyag marad a katalizátorkeverék felületén, és nem konjugált, telítetlen, egyenes láncú, oxidált állapotú termékek (karbonsavak, ketonok, aldehidek) keletkeznek, amelyek további UV-besugárzás hatására CO_2 -dá alakulnak. A kőolaj és az aszfaltének fotokatalitikus oxidációját a bentonit, a TiO_2 /Na-bentonit 1:1 arányú keverék és a tiszta TiO_2 tömény vizes szuszpenziójában tanulmányoztam. Egyértelműen megállapítható, hogy a Na-bentonit vizes szuszpenziójában mind a kőolaj, mind az aszfaltén bomlik, tehát az agyagásvány fotokatalitikus hatása – különösen kezdetben – számottevő. Ez a magyarázata annak, hogy a titán-dioxid/Na-bentonit fotokatalizátor hatékonyabb a szénhidrogének lebomlására, mint a tiszta titán-dioxid, tehát ez esetben is szinergetikus hatás lép fel. Az aszfaltén mindhárom katalizátor vizes szuszpenziójában kismértékben bomlik, feltehetően azért, mert az aszfaltének a kőolaj apoláris, legnagyobb molekulatömegű frakciói, és erősen adszorbeálódnak az agyagásványokon. Az FT-IR spektrumok a szénhidrogének részleges, a β -naftol teljes mineralizációját bizonyítják, vagyis szén-dioxid és víz keletkezik. Az agyagásványok (Na- és Ca-bentonit) szinergetikus hatása a fotokatalitikus oxidációban a környezetbarát szorbens nagy fajlagos felületével ($350\text{--}700\text{ m}^2/\text{g}$), és ennek következtében kiváló adszorpciós tulajdonságaival is magyarázható. A napsugárzás hatására lejátszódó degradációra vonatkozóan hasonló – a gyakorlatban is alkalmazható – kísérleti eredményeket kaptam.

6. SUMMARY

The adsorption and desorption of crude oil hydrocarbons on adsorbents having various structure and their photocatalytic degradation by TiO₂ photocatalyst play an important role in study of organic material/soil components interactions, degradation and removal of organic pollutants from solid surface.

The adsorption of asphaltenes from toluene on clay minerals having different structure (montmorillonite, kaolinite, illite), quartz, rocks and porous sorbents was studied. The asphaltene adsorption from toluene on the surface of various clays and rocks can be described by Langmuir isotherm. On the basis of the isotherm analysis it is concluded that the extent of asphaltene binding decreases in the order of kaolinite–illite–montmorillonite. The asphaltene adsorption from n-heptane/toluene mixtures was also determined. In this case the isotherms show two-stage characteristic. The amount of asphaltene adsorbed is increased parallel with increasing concentration of the precipitating agent (n-heptane). The surface of clays become hydrophobic due to adsorption. The hydrophobizing effect of asphaltene, the materials with modified hydrophobic surface were also checked by a variety of structure-probing methods such as N₂ adsorption, X-ray diffraction, small-angle X-ray scattering, microcalorimetry and FT-IR spectroscopy. According to XRD studies, no intercalation of asphaltene occurs in toluene and n-heptane/toluene mixtures on lamellar structure of swelling montmorillonite. Asphaltene is bound only on the external surface of clay. On kaolinite samples SAXS curves deviate from each other in primary scattering intensities (I_0) due to an increase in electron density brought by the adsorption of asphaltene. The specific areas determined from the Porod presentation and N₂ adsorption are decreased relative to natural clays, pores are clogged by the adsorption of asphaltene, also demonstrating the aggregating effect of asphaltenes. It was established by microcalorimetry that on kaolinite and illite the heat of immersion $\Delta_w H$ in methanol and thus surface energy is decreased due to hydrophobization by asphaltene.

The adsorbent selected for studying the desorption of asphaltene under natural conditions was silica gel K60, an adsorbent with known porosity and a large specific surface area ($a_{\text{BET}}^{\text{S}} = 338 \text{ m}^2/\text{g}$). The elution experiments were carried out in a flow system at high temperature ($T = 50, 90$ and $150 \text{ }^\circ\text{C}$) and pressure ($P = 10, 40$ and 80 bar). Eluents used were pure toluene and toluene containing 2.5, 5 and 10 v/v % N-

methyl-pyrrolidone (1-methyl-2-pyrrolidone). Elution experiments carried out at high pressure ($P = 10, 40$ and 80 bar) and various temperature ($T = 50, 90$ and 150 °C) indicate that the desorption of asphaltene from the surface of silica gel (a model for soil components) is highly dependent on pressure and on the concentration of the peptizator N-methyl-pyrrolidone, an additive facilitating the solubilization of asphaltene. The efficiency of desorption is higher in toluene solution supplemented with N-methyl-pyrrolidone than in pure toluene. Since toluene is an excellent solvent for asphaltene, it elutes even minute amounts of the preadsorbed organic matter from the surface. However, the effect of N-methyl-pyrrolidone to enhance the efficiency of desorption in a concentration-dependent manner is quite unambiguous. Temperature does not play a significant role in the process of asphaltene displacement; the efficiency of asphaltene desorption is, however, reduced by an increase in pressure, explained by the strong adsorption of asphaltene on the surface at high pressures, thus the effect of N-methyl-pyrrolidone to promote elution is also reduced with increasing pressure. Asphaltene elution also produces oxidation products, which are carried away by the flow, together with desorbed asphaltene. Changes in surface structure brought about by the adsorption and desorption of asphaltene were monitored by various (N_2 adsorption, SAXS investigation and FT-IR) techniques.

The photocatalytic oxidation of poorly soluble organic compound (crude oil hydrocarbon) in water was investigated by TOC measurement in aqueous suspensions of TiO_2 (0.1 w/v %) using oxidant agent (H_2O_2) in a photoreactor ($\lambda = 240\text{--}375$ nm). The crude oil hydrocarbon containing natural surface active agents was emulsified in water. The efficiency of photocatalytic oxidation was affected by concentration of H_2O_2 and UV irradiation. Without H_2O_2 during 10 hours the extent of degradation is twenty per cent, while using H_2O_2 (1M) is fifty per cent. Without H_2O_2 the total organic carbon of crude oil decreases with large slope during the first one hour of the UV-irradiation.

The photocatalytic oxidation of β -naphthol, asphaltene and crude oil hydrocarbons under the influence of artificial UV and solar radiation were studied in concentrated aqueous suspensions containing TiO_2 /bentonite catalyst at various concentrations. The photocatalytic oxidation occurring on the surface of the adsorbent was checked by determination of total organic carbon (TOC) and FT-IR spectra. It is concluded that bentonite possesses notable photocatalytic activity and adding the clay to TiO_2 increases the photocatalytic activity of the semiconductor (synergetic effect). In

study of β -naphthol the degraded organic carbon content increases parallel increasing content of TiO_2 in catalyst mixture. The efficiency of degradation is the highest in catalyst mixture containing 75–80 % of TiO_2 . On pure titania the degraded carbon content is significant and nearly identical to the value measured in catalyst mixture containing 50–70 % TiO_2 . According to FT-IR analysis amorphous material containing carbon remains and oxidized products having unsaturated bounds and linear structure are produced (aldehyde, ketone, carboxylic acid) on the surface of catalyst mixture after two days of UV-irradiation. These products are mineralized to CO_2 under seven days of UV-irradiation. The photodegradation of asphaltene and crude oil hydrocarbon were studied in concentrated aqueous suspensions containing TiO_2 /bentonite catalyst at 50 %, and pure TiO_2 and pure bentonite. It is established that both crude oil and asphaltene degrade in the suspension of Na-bentonite, therefore photocatalytic effect of the clay is significant especially in the beginning of the process. This fact explains that TiO_2 /bentonite catalyst is more effective than pure TiO_2 , thus synergetic effect occurs in the case of crude oil hydrocarbon. The degradation of asphaltene is very slow in the aqueous suspensions of all the three catalysts due to the fact that apolar asphaltene is the component having huge molecular mass of the crude oil. The FT-IR measurements verify the partial mineralization of crude oil hydrocarbons and total mineralization of β -naphthol, thus carbondioxide and water were produced. Synergetic effect of the clay minerals on the photocatalytic degradation can be explained by the large specific area ($350\text{--}700\text{ m}^2/\text{g}$) of the environmentally friendly sorbent and prominent adsorption properties as results. Similar experimental results usable in practise are obtained regarding to the degradation by solar irradiation

7. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

A/ Az aszfaltének adszorpciója és deszorpciója a különböző felületi tulajdonságú szorbenseken: Az aszfaltének adszorpcióját tanulmányozva különböző agyagásványokon (montmorillonit, kaolinit és illit), kvarcon, tárolóközeteken és porózus szorbensen (szilikagél), oldószerként toluolt alkalmazva, az alábbi megállapításokat tettem:

1. Az aszfaltének preferáltan adszorbeálódnak a kaolinit felületén, míg illit–montmorillonit sorrendjében az adszorpció mértéke csökken. A kaolinit nagy adszorpciós kapacitása az ásvány nagy töltéssűrűségével magyarázható. Montmorilloniton az adszorpciós kapacitás kisebb, és a maximális adszorbeált mennyiség közel azonos a kvarcéval az ásvány tömegegységére vonatkoztatva. Megállapítottam, hogy a montmorillonit kis töltéssűrűsége miatt csak a külső felületen történik adszorpció, míg az interlamelláris térben nem adszorbeálódik az aszfaltén. A röntgenvizsgálatok szerint, az aszfaltének nem épülnek be a duzzadó montmorillonit interlamelláris terébe, vagyis interkaláció nem tapasztalható, az aszfaltének csak a külső felületeken adszorbeálódnak.
2. Az adszorbensek szerkezetének, porozitásának változása jelentősen befolyásolja az adszorpciós és deszorpciós folyamatot. Toluolos közegből, különböző porozitású adszorbenseken vizsgálva az aszfaltén adszorpcióját megállapítottam, hogy a réteges ásványokhoz viszonyítva pórusos adszorbenseken a maximális adszorbeált mennyiség növekszik, hidrofobizált felületen viszont csökken.
3. Különböző polaritású közegben az aszfaltének oldékonyságát tanulmányozva kimutattam, hogy toluolos oldatban az aszfaltének peptizáltabb, míg n-heptán/toluol elegyben aggregáltabb szerkezete alakul ki a lecsapószer (n-heptán) jelenléte miatt. Az aszfaltének izotermája n-heptán/toluol elegyekből molekuláris és micelláris adszorpcióra utaló kétlépcsős lefutású montmorilloniton és kaoliniten. Az első lépcsőben az aszfaltén molekulák, a másodikban döntően aggregált formái adszorbeálódnak. A n-heptán mennyiségének növekedésével az adszorpciós egyensúly eltolódik, amely az aszfaltének oldékonyságának csökkenését és az adszorbeált mennyiség növekedését eredményezi.

4. A szorbeált aszfaltént tartalmazó ásványok és kőzetek fajlagos felülete kisebb, mint természetes állapotban. Az aszfaltének adszorpciója következtében ugyanis a pórusok eltömődnek, a N_2 adszorpciós–deszorpciós histerézis kisebb lesz az agyagásványok inklúziója és aggregálódása miatt. Ezen eredményeket a kisszőgű röntgenszórásból számított Porod-reprezentáció eredményei megerősítik, mivel a pórusos rendszerre jellemző korrelációs hossz értéke növekszik. Mikrokalorimetriás mérések szerint, a kaoliniten és az illiten meghatározott immerziós hő értékeivel igazolom az aszfaltének hatására történő hidrofobizálási effektust. Az FT-IR elemzések alapján, a szénhidrogén-rezgések tartományában, az aszfaltén/agyagásvány organokomplexek spektrumain az aszfaltének hidrofobizáló hatása a kaolinit esetében nagyobb sávintenzitással jelentkezik, mint a montmorilloniton.
5. Az aszfaltének eltávolításának egyik lehetséges módja a deszorpció. Mivel a toluolban történő elúció nem volt eredményes, ezért nagy nyomáson ($P = 10, 40$ és 80 bar) és nagy hőmérsékleten ($T = 50, 90$ és 150 °C), áramlásos rendszerben végeztem a kísérletet. A pórusos szilikagél felületén történt elúciós kísérletek szerint az aszfaltén szilikagélről történő deszorpciója nagymértékben függ az alkalmazott nyomástól és a peptizátor hatású, az aszfaltén szolubilitását elősegítő N-metil-pirrolidon adalékanyag koncentrációjától. A deszorpció az N-metil-pirrolidont is tartalmazó toluolos közegben nagyobb hatásfokú, mint toluolos közegben. Az adalékanyag elúciós hatékonysága az aszfaltén peptizációs hatásával magyarázható. A nyomás növelése a peptizáció visszaszorítása miatt csökkenti az aszfaltén deszorpció hatékonyságát.

B/ A szorbenseken megkötött szerves anyagok fotokatalitikus oxidációja TiO_2 -fotokatalizátorral: A TiO_2 híg vizes szuszpenziójában az emulgeált kőolaj, a TiO_2 -tartalmú bentonit tömény vizes szuszpenziójában a β -naftol, az aszfaltén és a kőolaj fotooxidációs lebontását tanulmányozva, az alábbi következtéseket vontam le:

6. A vízben nem vagy nehezen oldódó szénhidrogén-származékok (kőolaj) TiO_2 0,1 m/v %-os vizes szuszpenziójában történő fotokatalitikus lebontásához az emulgeálást alkalmaztam. A H_2O_2 1 mól/l koncentrációban jelentősen növelte (50 %) a fotooxidáció mértékét azonos fotokatalizátor koncentráció esetén.

7. A TiO_2 /Ca-bentonit katalizátor-keverék tömény vizes szuszpenziójában (25 %), a vízdékony β -naftol fotokatalitikus oxidációját tanulmányozva kimutattam, hogy a katalizátor-keverékek TiO_2 -tartalmának növekedésével a lebomlott széntartalom nő, és a lebomlás hatékonysága maximumot ér el 75–80 %-os TiO_2 -tartalom esetén. A tiszta TiO_2 -katalizátorral lebomlott széntartalom megegyezik a mindössze 50–70 %-ban TiO_2 -ot tartalmazó keverék esetében mért értékkel. Megállapítottam, hogy az eredeti Ca-bentonit is rendelkezik fotokatalitikus hatással, mert az UV-besugárzás hatására tömény vizes szuszpenziójában kismértékű fotokatalitikus bomlást tapasztaltam. Az FT-IR analízis szerint, tömény szuszpenziókban a β -naftolra jellemző sávok eltűnnek, amorf származék és telítetlen oxidált állapotú termékek maradnak a katalizátor-keverék felületén kétnapos UV-besugárzást követően. Hétnapos UV-besugárzás után viszont az eredeti, a kémiaiilag tiszta TiO_2 felületére jellemző FT-IR spektrumot kapom.
8. A tömény szuszpenziókban kapott fotooxidációs kísérletek alapján megállapítottam, hogy a kőolaj és az aszfaltének fotodegradációja abban az esetben is jelentős, amikor a szénhidrogénnel szennyezett Na-bentonithoz TiO_2 -fotokatalizátort kevertem 1:1 arányban. Egyértelműen kitűnik, hogy a Na-bentonit vizes szuszpenziójában mind a kőolaj, mind az aszfaltén bomlik, tehát az agyagásvány fotokatalitikus hatása – különösen kezdetben – számottevő. Ez a magyarázata annak, hogy a titán-dioxid/Na-bentonit fotokatalizátor hatékonyabb a szénhidrogének lebomlására, mint a tiszta titán-dioxid, tehát ez esetben is szinergetikus hatás lép fel. Kimutattam, hogy a mesterséges és a természetes bevilágítás hatása között nincs számottevő különbség, a lebomlott mennyiség azonos mértékben növekszik a besugárzás idejével. Az aszfaltének esetében a bomlás mértéke jelentősen kisebb, feltehetően azért, mert az aszfaltének a kőolaj apoláris, legnagyobb molekulatömegű frakciói, és erősen adszorbeálódnak az agyagásványokon.
9. Az FT-IR spektrumok a szénhidrogének részleges, a β -naftol teljes mineralizációját bizonyítják, vagyis szén-dioxid és víz keletkezik. Az agyagásványok (Na- és Ca-bentonit) szinergetikus hatása a fotokatalitikus lebontásban a környezetbarát szorbens nagy fajlagos felületével (350–700 m^2/g) és kiváló adszorpciós tulajdonságai-
val is magyarázható.

8. FÜGGELÉK

Elméleti háttér: Ha a röntgensugarak kolloid mérettartományban lévő részecskéken szóródnak, az inhomogenitások miatt jelentkező elektronsűrűség-különbség következtében a szórt sugárzás intenzitása a szórásszög (θ), ill. a szórásvektor (h) függvénye [175-179]:

$$I(h) = \eta^2(0)V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin hr}{hr} dr \quad (7)$$

ahol V a rendszer térfogata, amelyben az elektronokon a röntgensugarak szóródása történik. A fenti egyenletben $\eta^2(0)$ értéke a következők szerint definiálható [175-179]:

$$\eta^2(0) = \frac{1}{V} \int_0^\infty (\rho_e(r) - \rho_e)^2 d^3r \quad (8)$$

ahol $\rho_e(r)$ az elektronsűrűség-eloszlási függvény adott r távolságban, ill. ρ_e az átlagos érték. Ha bevezetjük az elektronsűrűség-fluktuáció fogalmát: $\eta(r) = \rho_e(r) - \rho_e$, akkor megadható a (7) egyenletben szereplő korrelációs függvény:

$$\gamma_0(r) = \frac{\eta^2(r)}{\eta^2(0)} \quad (9)$$

A korrelációs függvény jelentős információt tartalmaz a szóró részecskék geometriájáról és szerkezeti elrendeződéséről.

A függvény kiszámítható a szórásfüggvény ismeretében [175-180]:

$$\gamma_0(r) = \frac{1}{2\pi^2 \eta^2(0)V} \int_0^\infty h^2 I(h) \frac{\sin hr}{hr} dh \quad (10)$$

amely $r = 0$ esetben

$$\gamma_0(0) = \frac{1}{2\pi^2 \eta^2(0)V} \int_0^\infty h^2 I(h) dh \quad (11)$$

egyenlettel adható meg. Ez azt jelenti, hogy az integrál egy h^2 -tel súlyozott intenzitás, amely konstans és csak az elektronsűrűség közepes négyzetes fluktuációjától és a szórástérfogattól függ, de nem függ a minta belső szerkezetétől. [176-188].

A fenti egyenletben tehát az integrál értéke az ún. Q invariáns: [176-178,180]:

$$Q = \int_0^\infty h^2 I(h) dh = 2\pi^2 \eta^2(0)V \quad (12)$$

Vizsgáljuk meg, milyen információkat nyerhetünk a szórásgörbe első szakaszából, a diszpergált részecskék R sugarú méretére, ha $hR \ll 1$.

Erre a tartományra érvényes a Guinier által megadott összefüggés: [175,176]:

$$I(h) = I_0 e^{-\frac{R_g^2 h^2}{3}} \quad (13)$$

ahol R_g az ún. girációs sugár, vagy Guinier-féle rádiusz, amelyből a gömb alakú részecske sugara az $R_g = \sqrt{\frac{3}{5}}r$ összefüggés szerint számítható [176].

A szórásgörbe kifutó szakaszára, amelynél $hR > 1$ – az ún. Porod-tartományra – pedig a következő összefüggés érvényes: [176-179].

$$I(h) = \eta^2(0) 2\pi \frac{S}{h^4} \quad (14)$$

ahol S a részecskék felületének nagysága. A részecskék fajlagos felülete (V térfogategységre vonatkoztatva) [176]:

$$\frac{S}{V} = \pi \frac{\lim_{h \rightarrow \infty} I(h) h^4}{Q} = \pi \frac{K_p}{Q} \quad (15)$$

ahol K_p a Porod-konstans.

A (9) egyenlet szerint a korrelációs függvény integrálja [176,187-190]:

$$l_c = 2 \int_0^D \gamma_0(r) dr \quad (16)$$

a korrelációs hossz, amely a diszperz rendszerben lévő inhomogenitások statisztikus átlaga. Az inhomogenitások kiterjedésére vonatkozó térfogat

$$V = \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma_0(r) dr \quad (17)$$

az invariánssal kifejezve pedig [176]:

$$V = \frac{2\pi^2 I_0}{Q} \quad (18)$$

A korrelációs hossz a szórásgörbéből közvetlenül is számítható, ha ismerjük az alábbi integrálásokat [176,187-190]:

$$l_c = \pi \frac{\int_0^\infty I(h) h dh}{Q} \quad (19)$$

Pórusos (kétfázisú) rendszereknél $\eta^2(0) = \omega_1 \omega_2 (\Delta \rho_e)^2$, ahol $\Delta \rho_e = \rho_{e1} - \rho_{e2}$ a közepes elektronsűrűség-fluktuáció w_1 és w_2 a szilárd (1) és fluid (2) fázis térfogati törtje.

A (7) egyenlet szerint a szórásintenzitás a következőnek adódik [187,188-190]:

$$I(h) = w_1 w_2 (\Delta \rho_e)^2 V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin hr}{hr} dr \quad (20)$$

A szórásfüggvény integrálásából számítható Q invariáns:

$$Q = 2\pi^2 w_1 w_2 (\Delta \rho_e)^2 V \quad (21)$$

Debye és Bueche már 1949-ben javasolt egy egyszerűbb függvényt a kolloid diszperz rendszerek szerkezetének leírására [186]. Jánosi ezen munkából kiindulva 1993-ban a következő függvényt javasolta szerkezeti sajátságokra jellemző paraméterek számítására [190]:

$$I(h)^{-\frac{1}{n}} = I_0^{-\frac{1}{n}} + I_0^{-\frac{1}{n}} b^2 h^2 \quad (22)$$

amely $h = 0$ -nál $I_0^{-1/n}$ értékét adja. A lineáris szakasz meredeksége $I_0^{-1/n} b^2$, ahol $b = l_c/2$. Az n exponens értéke réshibás (smeared) sugárnyaláb esetén $n = 3/2$, a réshibától korrigált (desmeared) sugárnyaláb esetén $n = 2$. A fenti egyenlet tehát lehetőséget ad l_c korrelációs hossz egyszerű meghatározására és értéke összevethető a (19) egyenlettel megadott integrálok hányadosával. Megadja I_0 értéket is, amely a (17) és (18) egyenletekben szereplő V inhomogenitási térfogat számításánál alapvetően fontos adat. Az l_c korrelációs hossz D átmérőjű gömb alakú részecskéknél: $D = 4/3 l_c$ és $\gamma_0(r)$ korrelációs függvény pedig a következő lesz [190]:

$$\gamma_0(r) = 1 - \frac{3x}{2} + \frac{x^3}{2} \quad (23)$$

ahol $x = r/D$.

A $\gamma_0(r)$ korrelációs függvényből számítható távolság eloszlási függvény: $p(r) = r^2 \gamma_0(r)$ összefüggéssel adható meg [176,190].

Mivel a réshibával terhelt szórásfüggvény alakja más, mint a pontkollimációs szórásgörbe alakja, ezért a további összefüggéseinket a réshibás (smeared) $I = f(h)$ szórásgörbékre vonatkozóan adjuk meg.

Így a (22) egyenletben $n = 3/2$ esetben számított értékekből megadható a Porod-konstans és a Porod-féle első momentum [190]:

$$K_p = \frac{I_0}{b^3} = \lim_{h \rightarrow \infty} I(h)h^3 \quad (24)$$

$$Q = M_1 = \frac{I_0}{b^2} = \int_0^\infty I(h)h dh \quad (25)$$

A relatív fajlagos felület nagysága Porod szerint [177,178,190]:

$$\frac{S}{V} = \frac{8w_1w_2}{l_c} \quad \text{ill.} \quad (26)$$

$$\frac{S}{V} = 4w_1w_2 \frac{K_p}{M_1} \quad (27)$$

A tömegegységre vonatkoztatott fajlagos felület [176]:

$$a^s = \frac{\frac{S}{V} 10^3}{d} \quad (28)$$

ahol d a diszperz rendszer sűrűsége g/cm^3 -ben megadva. A relatív fajlagos felület S/V , illetve a w_1 , w_2 térfogattörtek ismeretében kiszámíthatjuk a kétfázisú rendszer egy-egy fázisára vonatkozó átlagos inhomogenitás hosszát [190]:

$$l_1 = \frac{4w_1}{\frac{S}{V}} \quad l_2 = \frac{4w_2}{\frac{S}{V}} \quad (29)$$

Jelen esetben az l_1 a részecskék körülbelüli átmérőjét, míg az l_2 a részecskék közötti átlagos távolságot szolgáltatja.

A szórásgörbe középső szakaszából meghatározható a részecskék fraktáldimenziója [181-184], ha a szórásgörbe viszonylag széles h tartományban lineáris skálával rendelkezik:

$$\log I(h) = p \log h \quad (30)$$

a p meredekség értékéből a D_s felületfraktál $D_s = p+5$ összefüggésből adódik, melynek értéke $2 \leq D_s \leq 3$ között változhat. A D_s felületfraktál a felület geometriájával van összefüggésben: 2 az érték, ha a felület teljesen sima, 3 ha nagyon "töredezett". A két szélsőérték közötti adatok azt mutatják, hogy a részecske felülete tört dimenzióval jellemezhető és nem értelmezhető a két szélsőérték egyikével sem. A $D_m = | -p | + 1$ összefüggésből pedig a tömegfraktál-dimenzió határozható meg, mely a vizsgált minta porozitás szerkezetéről ad felvilágosítást, és értéke $1 \leq D_s \leq 3$ között változhat [181,182].

9. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] J.G. Speight, R.G. Long, T.D. Trawbridge, *Fuel*, **63** (1984) 616.
- [2] R.B. Long: In Chemistry of Asphaltenes; J.W. Bunger, N.C. Li, Eds., Advances in Chemistry Series No. 195; Washington, DC, 1981, p 17.
- [3] L.M. Leeds, P. Eaton, *Fuel*, **70** (1991) 1276.
- [4] B.J. Fuhr, B.J. Cathrea, L. Coates, H. Kalra, A.J. Majeed, *Fuel*, **70** (1991) 1293.
- [5] G. Gonzales, A. Middea, *J. Disp. Sci. Tech.*, **8** (1987) 525.
- [6] M.E. Crocker, L.M. Marchin, *J. Petroleum Techn.*, (1988) 470.
- [7] T.F. Yen: Present Status of the Structure Petroleum Heavy Ends and its Significance to Various Technical Applications, Preprints ACS. Div. Pet. Chem. 17, No. 4, 1972, p 102.
- [8] S.I. Andersen, K.S. Birdi, *Fuel Sci. Technol. Int.*, **8** (1990) 593.
- [9] B.R. Ray, P.A. Witherspoon, R.E. Grimm, *J. Phys. Chem.*, **61** (1957) 1296.
- [10] J.G. Speight, B.C. Moschopedis: In Chemistry of Asphaltenes; J.W. Bunger; N.C. Li, Eds.; Advances in Chemistry Series No. 195; Washington, DC, 1981, p 115.
- [11] K.J. Leontaritis, G.A. Mansoori, SPE Paper 16258; Proceedings of the SPE Symposium on Oil Field Chemistry, Richardson, TX, 1987.
- [12] K.J. Leontaritis, SPE Paper 18892; Proceedings of the SPE Symposium on Oil Field Chemistry, Oklahoma, 1989.
- [13] J.G. Speight, D.L. Wernick, K.A. Gould, R.E. Overfield, B.M.L. Rao, D.W. Savage, *Fuel*, **40** (1985) 51.
- [14] M. M. H. Al-Jarral, A.H. Al-Dujaili, *Fuel Sci. Technol. Int.*, **7**(1) (1989) 69.
- [15] K.A. Ferworn, W.Y. Svreck, A.K. Mehrotra, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33** (1994) 1271.
- [16] B.B. Nielsen, W.Y. Svreck, A.K. Mehrotra, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33** (1994) 1324.
- [17] D.L. Katz, K.E. Beu, *Ind. and Eng. Chem.*, **37** (1945), 195.
- [18] B.R. Ray, P.A. Witherspoon, R.E. Grimm, *J. Phys. Chem.*, **61** (1957) 1296.
- [19] C.W. Dwiggens, *J. Phys. Chem.*, **69** (1965) 3500.
- [20] J.P. Dickie, M.N. Haller, T.F. Yen, *J. Coll. Interface Sci.*, **29** (1969) 475.
- [21] S.S. Pollack, T.F. Yen, *Anal. Chem.*, **42** (1970) 623.

- [22] S. Kawanaka, K.J. Leontaritis, S. J. Park, and G.A. Mansoori: Thermodynamic and Colloidal Models of Asphaltene Flocculation, American Chemical Society, 1989, Chapter 24.
- [23] S.E. Taylor, *Fuel*, **71** (1992) 1338.
- [24] E.Y. Sheu, M.M. De Tar, D.A. Storm, S.J. DeCanio, *Fuel*, **71** (1992) 299.
- [25] J.D. Mc Lean, P.K. Kilpatrick, *J. of Coll. and Interface Sci.*, **189** (1997) 242.
- [26] J. P. Pfeiffer, R.N.J. Saal, *J. Phys. Chem.*, **49** (1940) 139.
- [27] F. J. Nellensteyn: The Colloidal Structure of Bitumen, Vol.4, Oxford University Press, 1938, p 2760.
- [28] D.L. Mitchell, J.G. Speight, *Fuel*, **53** (1973) 149.
- [29] A.N. Sachanen: The chemical constituents of petroleum, Reinhold Publishing Corp., 1945.
- [30] O.C. Mullins, E.Y. Sheu: Structure and Dynamics of Asphaltenes, Plenum, NewYork, 1998.
- [31] J.D. McLean, P.K. Kilpatrick, *J. Colloid Interface Sci.*, **189**(2) (1997) 242.
- [32] J.D. McLean, P.K. Kilpatrick, *J. Colloid Interface Sci.*, **196**(1) (1997) 23.
- [33] H. Fordedal, O. Midttun, J. Sjoblom, O.M. Kvalheim, Y. Schildberg, J.L. Volle, *J.Colloid Interface Sci.*, **182**(1) (1996) 117.
- [34] M.H. Ese, J. Sjoblom, H. Fordedal, O. Urdrahl, H.P. Ronangsen, *Colloids Surf. A*, **123** (1997) 225.
- [35] J. Sjoblom, O. Saether, M.H. Ese, O. Urdahl and H. Fordedal: In Structures and Dynamics of Asphaltenes, O.C. Mullins and E.Y. Sheu, Eds., Plenum, New York, 1998, p 337.
- [36] E. Rogel, *Colloids Surfaces A*, **104** (1995) 85.
- [37] S.S. Poack, T.F. Yen, *Anal. Chem.*, **42** (1970) 623.
- [38] J.A. Koots, J.G. Speight, *Fuel*, **54** (1975) 179.
- [39] J.G. Reynolds, W.R. Biggs, *Fuel Sci. Technol. Int.*, **4** (6) (1986) 749.
- [40] J.M. Swanson, *J. Phys. Chem.*, **46**(1942) 141.
- [41] J.D. McLean and P.K. Kilpatrick, *J. Colloids and Interface Sci.*, **196**, (1997) 23.
- [42] H. Kallevik, O.M. Kvalheim, J. Sjöblom, *J. Colloid Interface Science*, **225** (2000) 494.
- [43] E. Rogel. O. Leon, Y. Espidel, Y. González, *SPE Production and Facilities*, **16** (2001) 84.
- [44] C.E. Haskett, M. Tartera, *Journal of Petroleum Technology* (1965) 387.

- [45] P.M. Lichaa, L. Herrera, *Society of Petroleum Engineers Journal*, **107** (1975) 5304.
- [46] R.N. Tuttle, *Journal of Petroleum Technology* (1983) 1192.
- [47] S. Kokal, T. Tang, L. Schramm, S. Sayegh, *Colloids and Surfaces A*, **94** (1995) 253.
- [48] D.M. Clementz, *Clays and Clay Miner.*, **24** (1972) 312.
- [49] S.H. Collins, J.C. Melrose, SPE paper 11800; Proceedings of the SPE Symposium on Oil Field Chemistry, Denver, Co. 1983.
- [50] S.T. Dubey, M.H. Waxmann, SPE paper 18465; Proceedings of the SPE Symposium on Oil Field Chemistry, Houston, TX, 1989.
- [51] R.J. Cole, F.W. Kessen, *Oil and Gas Journal*, **58** (1960) 87.
- [52] D.M. Clementz, *J. Petrol. Tech.*, **29** (1977) 1061.
- [53] F.F. Craig: The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding, SPE, Richardson, TX, 1971.
- [54] W.G. Anderson, *J. Pet. Technol.* (1986) 1125.
- [55] E.C. Ormerod, A.C.D. Newman, *Clays Clay Miner.*, **16** (1968) 173.
- [56] G. Fritschy, E. Papier, *Fuel*, **57** (1978) 701.
- [57] K.R. Dean, J.L. McAtee, *J. Appl. Clay Sci.*, **1** (1986) 313.
- [58] B.J. Marlow, G.C. Sresty, R.D. Hughes, O.P. Mahajan, *Colloids and Surfaces*, **24** (1987) 283.
- [59] V.B. Menon, D.T. Wasan, *Colloids Surfaces*, **23** (1987) 353.
- [60] G. González, A. Middea, *Colloids Surfaces*, **33** (1988) 217.
- [61] G. González, A. Middea, *Colloids Surfaces*, **52** (1991) 207.
- [62] G. González, M.B.C. Moreira, *Colloids Surfaces*, **58** (1991) 293.
- [63] S.T. Dubey, M.H. Waxman, SPE paper 18462; Proceedings of the SPE Symposium on Oil Field Chemistry, Hague, 1991.
- [64] S.E. Moschopedis, J.F. Fryer, J.G. Speight, *Fuel*, **55** (1976) 227.
- [65] M.P. Gloton, M. Turmine, A. Mayaffre, P. Letellier, H. Toulhoat: Physical Chemistry of Colloids and Interfaces in Oil Production, H. Toulhoat, J. Lecourtier (Editions) and Editions Technip, Paris, 1992, p. 89.
- [66] G. Broaddus, *Journal of Petroleum Technology*, **40** (1998) 685.
- [67] L. B. Canonico, G. Piro, G. Galbariggi, L. Bertero, C. Carniani, SPE paper 30109; SPE European Formation Damage Conference, Hague, 1995.

- [68] N. Serpone, E. Pelizzetti: Photocatalysis. Fundamentals and Applications, Wiley and Sons, New York, 1989, H. Kisch, Chapter 1.
- [69] Ilisz I., Ph.D értekezés, 1998, p. 4.
- [70] D. Mauzerall, S.G. Ballard, *Annu. Rev. Phys.*, **33** (1982) 377.
- [71] Y. Nosaka, M.A. Fox, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 1893.
- [72] R.W. Matthews, *J. Catal.*, **113** (1998) 549.
- [73] N. Serpone, A. Salinaro: *Pure Appl. Chem.*, **71** (1999) 303.
- [74] N. Serpone, A. Salinaro, *Pure Appl. Chem.*, **71** (1999) 321.
- [75] C. Martin, I. Martin, V. Rives, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. of catalysis*, **134** (1992) 434.
- [76] L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, C. Martin, I. Martin, V. Rives, *Catalysis Letters*, **24** (1994) 303.
- [77] M. Venezia, L. Palmisano, M. Schiavello, C. Martin, I. Martin, V. Rives, *J. of Catalysis*, **147** (1994) 115.
- [78] C. Martin, G. Solana, V. Rives, G. Marci, L. Palmisano, A. Sclafani, *Catalysis Letters*, **49** (1997) 235.
- [79] M. Schiavello, ed., Photocatalysis and Environment, Trends and Applications, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1988.
- [80] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone: In Photocatalysis-Fundamentals and Applications, Wiley, New York, 1989.
- [81] E. Pelizzetti, C. Minero, V. Mauri, *Advan. Colloid Interface Sci.*, **32** (1990) 271.
- [82] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, **25** (1991) 1522.
- [83] A. Nozik: In Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air; D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, Eds.; Elsevier Science Pub., New York, 1993, p 39.
- [84] K.A. Gray, U. Stafford, M.S. Dieckmann, P.V. Kamat: In Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air; D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, Eds.; Elsevier, Amsterdam, 1993, p 455.
- [85] R. Dillert, S. Vollmer, E. Gross, M. Schober, D. Bahnemann, J. Wienefeld, K. Pahlmann, T. Schmedding, H-J. Arntz, G. Sager, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **216** (1999) 141.
- [86] D. Cormack: Response to Oil and Chemical Marine Pollution, Applied Science Publishers, London, New York, 1983.
- [87] W.J. Catallo, R.J. Portier, *Water Sci. Technol.*, **25**(3) (1992) 229.

- [88] Eve Riser Roberts: Remediation of Petroleum Contaminated Soils: Biological, Physical and Chemical processes, Lewis Publishers, Washington, 1998.
- [89] I. Izumi, W.W. Dunn, K.O. Wilbourn, F.R. Fan, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **84** (1980) 3207.
- [90] C.Y. Hsiao, C.L. Lee, D.F. Ollis, *J. Catal.*, **82** (1983) 418.
- [91] A.L. Pruden, D.F. Ollis, *J. Catal.*, **82** (1983) 404.
- [92] A.L. Pruden, D.F. Ollis, *Environ. Sci. Technol.*, **17** (1983) 628.
- [93] H. Yoneyama, Y. Takao, H. Tamura, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **87** (1983) 1417.
- [94] D.F. Ollis, C.Y. Hsiao, L. Budiman, C.L. Lee, *J. Catal.* **88** (1984) 89.
- [95] T. Nguyen, D.F. Ollis, *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 3386.
- [96] D.F. Ollis, *Environ. Sci. Technol.*, **19** (1985) 480.
- [97] R.W. Matthews, *J. Catal.*, **97** (1986) 565.
- [98] R. W. Matthews: In Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy; E. Pelizzetti, M. Schiavello, Eds.; Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [99] D.W. Bahneman: In Photochemical and Applications; N. Serpone, E. Pelizzetti, Eds., Wiley: New York, 1989.
- [100] H. Kawaguchi, *Environ. Technol. Lett.*, **5** (1984) 471.
- [101] A. Sclafani, J.M. Herrmann, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 13655.
- [102] A. Sclafani, L. Palmisano, E. Davi, *New. J. Chem.*, **14** (1990) 265.
- [103] L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, G. Martra, E. Borello, S. Colucca, *Applied Catalysis B: Environmental*, **3** (1994) 117.
- [104] T. Ibusuki, K. Takeuchi, *Atmos. Environ.*, **20** (1986) 1711.
- [105] T.N. Obee, R.T. Brown, *Environ. Sci. Technol.*, **29** (1995) 1223.
- [106] A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 829.
- [107] Y. Suda, T. Morimoto, *Langmuir*, **3** (1987) 786.
- [108] K. Tanaka, J.M. White, *J. Phys. Chem.*, **86** (1982) 4708.
- [109] K. Morishige, F. Kanno, S. Ogawara, S. Sasaki, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 4402.
- [110] A.H. Boonstra, C.A.H.A. Mutsaers, *J. Phys. Chem.*, **79** (1975) 1694.
- [111] C. Doremieux-Morin, M.A. Enriquez, J. Sanz, J. Fraissard, *J. Colloid Interface Sci.*, **95** (1983) 502.
- [112] R. Camprostrini, G. Carturan, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, *Mater. Chem. Physics*, **38** (1994) 277.

- [113] M. Primet, P. Pichat, M.V. Mathieu, *J. Phys. Chem.*, **75** (1971) 1216.
- [114] R.I. Bickley and F.S. Stone, *J. Catal.*, **31** (1973) 389.
- [115] V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, N. Serpone: *Fine Particles Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, 1996, p. 657.
- [116] H. Harada, T. Ueda, T. Sakata, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 1542.
- [117] T.L. Rose, C. Nanjundiah, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 3766.
- [118] G.T. Brown, J.R. Darwent, *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 4955.
- [119] D.F. Ollis, C.Y. Hsiao, L. Budiman, C.L. Lee, *J. Catal.*, **88** (1984) 89.
- [120] C.S. Turchi, D.F. Ollis, *J. Catal.*, **122** (1990) 178.
- [121] G. Rothenberger, J. Moser, M. Grazel, N. Serpone, D.K. Sharma, *J. Am. Chem Soc.*, **107** (1985) 8054.
- [122] Z. Ding, G. Q. Lu, P.F. Greenfield, *J. of Colloid and Interface Sci.*, **232** (2000) 1.
- [123] M. Julliard, M. Chanon, *Chem. Rev.*, **83** (1983) 425.
- [124] R.B. Draper, M.A. Fox, *Langmuir*, **6** (1990) 1396.
- [125] C. Minero, C. Aliberti, E. Pelizzetti, R. Terzian, N. Serpone, *Langmuir*, **7** (1991) 928.
- [126] H. Gerischer, A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 5261.
- [127] C. Minero, F. Catozzo, E. Pelizzetti, *Langmuir*, **8** (1992) 481.
- [128] P.V. Kamat, *Chem. Rev.*, **93** (1993) 267.
- [129] M. A. Fox, M.T. Dulay, *Chem. Rev.*, **93** (1993) 341.
- [130] H. Gerischer, *Electrochem. Acta*, **38** (1993) 3.
- [131] A. Bard., Ed., *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. 2., Dekker, New York, 1974, p 192.
- [132] M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, *J. Electroanal. Chem.*, **126** (1981) 277.
- [133] H. Al-Ekabi, N. Serpone, E. Pelizzetti, C. Minero, M.A. Fox, R.B. Draper, *Langmuir*, **5** (1989) 250.
- [134] C.S. Turchi, D.F. Ollis, *J. Catal.*, **119** (1989) 480.
- [135] R.A. Cox, R.G. Derwent, M.R. Williams, *Environ. Sci. Technol.*, **14** (1980) 57.
- [136] C.D. Jaeger, A. Bard, *J. Phys. Chem.*, **83** (1979) 3146.
- [137] P. Clechet, C. Martelet, J. R. Martin, R. Olier, *Electrochem. Acta*, **24** (1979) 457.
- [138] J.R. Harbour, M.L. Hair, *J. Phys. Chem.*, **83** (1979) 652.
- [139] C.S. Turchi, D.F. Ollis, *J. Catal.*, **119** (1989) 483.

- [140] R.F. Howe, M. Gratzel, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 4495.
- [141] M. Nagao, Y. Suda, *Langmuir*, **3** (1987) 786.
- [142] J.R. Harbour, M.L. Hair, *J. Phys. Chem.*, **83** (1979) 3146.
- [143] P. Clechet, C. Martelet, J.R. Martin, R. Olier, *Electrochem. Acta*, **24** (1979) 457.
- [144] R.F. Howe, M. Gratzel, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 3906.
- [145] U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, A. Varma, *Chem. Phys. Lett.*, **205** (1993) 55.
- [146] H. Gerischer, A. Heller *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 113.
- [147] C.M. Wang, A. Heller, H. Gerischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 5230.
- [148] V. Brezova, S. Vodny, M. Vesely, M. Ceppan, L. Lapcik, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **56** (1991) 125.
- [149] B. Jenny, P. Pichat, *Langmuir*, **7** (1991) 947.
- [150] M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, **93** (1993) 341.
- [151] H. Harada, T. Ueda, T. Sakata, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 1542.
- [152] T.L. Rose, C. Nanjundiah, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 3766.
- [153] G.T. Brown, J.R. Darwent, *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 4955.
- [154] B. Siffert, J. Metzger, *Colloids Surf.*, **53** (1991) 79.
- [155] B. Ohtani, Y. Okugawa, S. Nishimoto, T. Kagiya, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 3550.
- [156] N.R. Blake, G.L. Griffin, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 5697.
- [157] R.W. Matthews, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 3328.
- [158] D. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Goslich, *Sol. Energy Mater.*, **24** (1991) 564.
- [159] J.W. Bunger, N.C. Li, Eds., *Chemistry of Asphaltene*, Advances in Chemistry Series No.195, Washington DC, 1981.
- [160] S.J. Gregg, K.S.W. Sing: *Adsorption Surface Area and porosity*, 2nd ed., Academic Press, London, 1991, p. 303.
- [161] P. Pfeifer, D. Avnir, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 3558.
- [162] I.M.K. Ismail, P. Pfeifer, *Langmuir*, **10**, (1994) 1532.
- [163] H. Stabinger, O. Kratky, *Macromol. Chem.*, **179** (1978) 1955.
- [164] J.J. Kipling: *Adsorption from Solutions of Non-electrolytes*, Academic Press, London, 1965.
- [165] I. Regdon, Z. Kiraly, I. Dekany, G. Lagaly, *Colloid Polym. Sci.* **272** (1994) 1129.
- [166] I.Dékány, L. Turi, *Colloids and Surfaces A*, **126** (1997) 59.
- [167] J.H. de Boer, B.G. Linsen, T.H. von der Plas, G.J. Zondervan, *J. Catal.*, **4** (1965) 649.

- [168] P. Pfeifer, Y.J. Wu, M.W. Cole, J. Krim, *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989) 1997.
- [169] D. Avnir, M. Jaroniec, *Langmuir*, **5** (1989) 1431.
- [170] I. Dékány, F. Szántó, L.G. Nagy, *J. Colloid Interface Sci.*, **103** (1985) 32.
- [171] I. Dékány, F. Szántó, L.G. Nagy, *Colloid Polym. Sci.*, **266** (1988) 82.
- [172] A.L. Linsebigler, L. Guanguan, Y.T. Yates, *J. Chem. Rev.*, **95** (1995) 735.
- [173] Dombi A, Ilisz I.: Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában.
A kémia újabb eredményei 86, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2000.
- [174] H.O. Finklea: Semiconductors electrodes, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [175] A. Guinier, G. Fournet: Small-Angle Scattering of X-rays, J.Wiley,
New York, 1955.
- [176] O. Glatter, O. Kratky: Small-Angle X-ray Scattering, Academic Press,
New York, 1982.
- [177] G. Porod, *Kolloid Z.*, **124** (1951) 83.
- [178] G. Porod, *Kolloid Z.*, **125** (1952) 1.
- [179] O. Kratky, *Angew. Chem.*, **72** (1960) 467.
- [180] O. Kratky, P. Lagner, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*,
14 (1987) 693.
- [181] P. W. Schmidt, D. Avnir, D. Levy, A. Hohr, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 474.
- [182] M. Kriechbaum, G. Degovics, J. Tritthardt,
Progr. Colloid and Polymer Sci., **79** (1989) 101.
- [183] A.J. Hurd, D.W. Schaefer, J.E. Martin, *Physical Review* **5** (1987) 2361.
- [184] M. Borkovec, Q. Wu, G. Degovics, P. Lagner, H. Sticher,
Colloid and Surfaces, **73** (1993) 65.
- [185] D.W. Schaefer, J. E. Martin, *Physical Review Letter*, **52** (1984) 2371.
- [186] P. Debye, A. Bueche, *J. Appl. Phys.*, **20** (1949) 518.
- [187] P. Zipper, A. Janosi, E. Wrentschur, P.A. Abuja,
J. Appl. Crystallogr., **24** (1991) 702.
- [188] A. Janosi, *Z. Phys. B-Condensed Matter*, **63** (1986) 375.
- [189] A. Janosi, *Z. Phys. B-Condensed Matter*, **63** (1986) 383.
- [190] A. Janosi, *Monatshefte für Chemie*, **124** (1993) 815.

Az értekezés anyagához kapcsolódó tudományos közlemények

1. **T. Pernyeszi, Á. Patzkó, O. Berkesi, I. Dékány:**
Asphaltene adsorption on clays and crude oil reservoir rocks.
Colloids and Surfaces A: 137 (1998) 373-384
2. **T. Pernyeszi, Á. Patzkó, I. Dékány:**
Asphaltene adsorption and desorption on clays and crude oil reservoir rocks.
Progress of Mining and Oilfield Chemistry, Vol.1.
Akadémiai Kiadó, Budapest, 1999, p. 129-134
3. **T. Pernyeszi, I. Dékány:**
Sorption and elution of asphaltenes from porous silica surfaces.
Colloids and Surfaces A: 194 (2001) 25-39
4. **T. Pernyeszi, I. Dékány:**
Photooxidation of oleic acid, toluene, asphaltene and crude oil
in titanium dioxide aqueous suspensions.
Progress of Mining and Oilfield Chemistry, Vol.3.
Akadémiai Kiadó, Budapest, 2002, p. 233-243
5. **Pernyeszi T., Szabó T., Dékány I.:**
Vizes közegben szolubilizált és emulgeált szerves molekulák
fotooxidációs lebontása TiO_2 vizes szuszpenziókban.
Magyar Kémiai Folyóirat, 108 (5) (2002) 204-214
6. **T. Pernyeszi, I. Dékány:**
Photooxidative degradation of hydrocarbons by sodium bentonite
and TiO_2 photocatalyst in aqueous suspensions containing surfactant.
Colloids and Surfaces A: (elfogadva)
7. **T. Pernyeszi, I. Dékány:**
Surface fractal and structural properties of layered clay minerals monitored by small
angle X-ray scattering and low temperature nitrogen adsorption experiments.
Colloid and Polymer Science (közlésre elfogadva) (2002)
8. **Pernyeszi T., Patzkó Á., Dékány I.:**
Szerves anyagok fotokatalitikus lebontása TiO_2 -tartalmú
tömény vizes agyagásvány szuszpenzióban.
Magyar Kémiai Folyóirat (közlésre elfogadva) (2002)

Előadások nemzetközi és hazai konferenciákon

1. I. Dékány, F. Berger, **T. Pernyeszi**, Á. Patzkó:
The influence of asphaltene sorption on the surface hydrophobicity of clay minerals.
The Fourteenth European Chemistry at Interfaces Conference,
Antwerpen, Belgium, October 21-25, 1996, Book of Abstracts, p. 15.
2. **Pernyeszi T.:**
Aszfaltének adszorpciója agyagásványokon és márgákon.
Az MFT Agyagásványtani Szakosztály és a MAE Talajtani Társaság
Talajásványtani Szakosztály közös rendezvénye: Adszorpció és ioncsere
talaj- és kőzetalkotókon,
Budapest, 1996. november 25.
3. **T. Pernyeszi**, Á. Patzkó, I. Dékány:
Asphaltene adsorption on clay minerals and oil reservoirs.
The First International Conference of Interfaces Against Pollution,
Wageningen, Netherlands, August 10-13, 1997, Abstracts, p. 29.
4. **Pernyeszi T.:**
Aszfaltének hidrofobizáló hatása agyagásványokon és márgákon.
A Magyarhoni Földtani Társulat (MFT) Mérnökgeológiai és Környezetföldtani
Szakosztálya szervezésében: A geokörnyezet szerepe a területfejlesztésben és
településrendezésben,
Szeged, 1997. szeptember 25-26.
5. **Pernyeszi T.:**
Aszfaltének hidrofobizáló hatása agyagásványokon.
XX. Kémiai Előadói Napok,
Szeged, 1997. október 13-15.
6. **T. Pernyeszi**, Á. Patzkó, I. Dékány:
Asphaltene adsorption and desorption on crude oil reservoir rocks.
The Sixth Wo. Ostwald-Kolloquium der Kolloid-Gesellschaft,
Jülich, Germany, June 4-6, 1998, Abstracts of Papers 49, p. 137.
7. **T. Pernyeszi**, Á. Patzkó, I. Dékány:
Asphaltene adsorption and desorption on crude oil reservoir rocks.
Proceedings of the Sixth Symposium of Mining Chemistry,
Siófok, Hungary, September 27-30, 1998, p. 89-94.
8. **T. Pernyeszi**, Á. Patzkó, I. Dékány:
Asphaltene adsorption and desorption on crude oil reservoir rocks.
The Sixth Symposium Analytical and Environmental Problems,
Szeged, Hungary, September 30, 1999, p. 64-69.

9. **Pernyeszi T.:**
Aszfaltének megkötődése és extrakciója talajkomponenseken.
XXII. Kémiai Előadói Napok,
Szeged, 1999. november 1-3., Előadás-összefogl., p. 73-75.

10. I. Dékány, **T. Pernyeszi**, K. Mogyorósi, J. Németh:
Preparation of semiconductor intercalated in clays and
their photocatalytic properties.
The Thirteenth International Conference on Photochemical Conversion and
Storage of Solar Energy (IPS-2000),
Snowmass, Colorado, July 30- August 4, 2000, Abstr. p. W8-O6.

11. **T. Pernyeszi**, I. Dékány:
Adsorption of organic pollutants on clays and
their photooxidative degradation by TiO₂ photocatalyst.
The Third International Conference of the Kolloid-Gesellschaft e.V.,
Colloids 2000,
Budapest, Hungary, September 25-28, 2000, Abstr. p. 154.

12. **Pernyeszi T.:**
Szénhidrogén-származékok adszorpciója, deszorpciója agyagásványokon és
fotokémiai lebontásuk TiO₂-fotokatalizátoron.
Az MTA Kolloidkémiai és Anyagtudományi Munkabizottsága és
a Magyar Kémikusok Egyesülete Kolloidkémiai Szakosztályának ülése,
Balatonvilágos, 2001. május 17-18.

13. **T. Pernyeszi**, Á. Patzkó, I. Dékány:
Adsorption and photocatalytic decomposition of crude oil hydrocarbons
in soil suspensions.
The Second International Conference of Interfaces Against Pollution,
Miskolc-Lillafüred, Hungary, May 27-30, 2002, Abstr. p.149.

14. **T. Pernyeszi**, B.H. Rayes, I. Lakatos:
Comparative study of asphaltene adsorption on reservoir rocks
under static and dynamic conditions.
The Eighth Conference on Colloid Chemistry,
Keszthely, Hungary, September 18-20, 2002, Abstr. p. 105.

15. B.H. Rayes, **T. Pernyeszi**, I. Lakatos:
Comparative study of asphaltene adsorption on formation rocks
under static and dynamic conditions.
The SPE International Symposium in Oilfield Chemistry,
Houston, U.S.A., February 5-7, 2003 (elfogadott)

16. B.H. Rayes, **T. Pernyeszi**, I. Lakatos:
Adsorption of asphaltenes on formation rocks and their effect on wettability.
The Thirteenth SPE Middle East Oil Show and Conference,
Bahrain, March 22-25, 2003 (elfogadott)

Köszönetnyilvánítás

Megköszönöm Dr. Dékány Imre professzor úrnak, hogy lehetővé tette Ph.D. disszertációm elkészítését a Kolloidkémiai Tanszéken, és akinek sikerült megoldani a munkám során felmerült problémákat témavezetése mellett.

Köszönetet mondok Dr. Lakatos István professzor úrnak és Dr. Patzkó Ágnes adjunktusnőnek, akik végig mellettem álltak a disszertációm befejezéséig, és értékes tanácsokkal láttak el.

Köszönet illeti Dr. Berkesi Ottó docent az infravörös spektroszkópiás mérések elsajátításában nyújtott hasznos tanácsaiért.

Külön köszönetemet fejezem ki Kristóf Imréné, Kopcsó Istvánné, Téglás Judit, Kuhn Klári kutatóasszisztensek sokrétű segítségnyújtásáért.

Őszinte hálámat fejezem ki Villókének és szüleimnek, akik oly nagy türelemmel kezelték megpróbáltatásaimat az elmúlt években.