

AZ I. SOÓS ERNŐ TUDOMÁNYOS KONFERENCIA

tudományos szekciójának legjobb előadása

Előkezelések hatása olajtartalmú szennyvizek membránszűrésére

Kiss Zsolt László, László Zsuzsanna

Szegedi Tudományegyetem, Mérnöki Kar, Folyamatmérnöki Intézet
Szeged 6725, Moszkvai krt. 9.
zsizsu@mk.u-szeged.hu

Bevezetés

Az olajtartalmú ipari szennyvizek összetételük és mennyiségük miatt a vízi ökoszisztémák egyik legnagyobb szennyezője [1]. Az olajtartalmú szennyvizek közül az emulzió formájában jelen levő szennyezők tisztítása jelenti a legfőbb problémát, mivel klasszikus, fázis szétválasztáson alapuló víztisztítási módszerekkel (flotálás, flokkulálás, gravitációs ülepítés) csak a 20 µm-nél nagyobb cseppmérettel rendelkező emulziók tisztíthatók hatékonyan [2].

Az olajtartalmú ipari szennyvizek közül a 20 µm-nél kisebb cseppméretű, olaj a vízben emulziók tisztítására megoldást jelenthet az utóbbi időkben egyre inkább elterjedő membránszeparációs technikák közül az ultraszűrés és a mikroszűrés [3-5]. A mikroszűrés során az emulziók szűrhetőségét alapvetően az olajos fázis cseppmérete szabja meg. Azonban az olajtartalmú szennyvizek esetében nem a membrán pórusmérete az egyetlen meghatározó tulajdonság az olajtartalom visszatartásában. A membrán hidrofób illetve hidrofíl tulajdonsága is fontos szempont, mivel a szűrés közben megvalósulhat a membránon az olajos fázis koaleszcenciája, amely kedvező hatású lehet mikroszűrés esetében az emulziók szeparálására [6]. A mikroszűrés esetében 90% körüli visszatartás érhető el, míg az ultraszűrésnél nem ritka a 99% körüli visszatartás sem a szerves szennyezőkre nézve (TOC, TPH, KOI). Ugyanakkor az üzemeltetési és tisztítási költségek lényegesen kedvezőbbek lehetnek a mikroszűrésnél [7-10]. Olaj a vízben emulziók membránszeparációjánál az egyik leggyakoribb probléma a membrán eltömődése, amely az olajcseppek membrán felületén való kiválásával jelentkezik, de a membrán pórusaiba is bejuthat mikro- és ultraszűrések esetén is [11]. Az eltömődés sok esetben az iszaplepleny okozta ellenállás fokozódásával jelentkezik [12].

A membránok eltömődésének csökkentésére vonatkozó kutatások egyik iránya a membránok felületi tulajdonságainak a megváltoztatása [13]. A membrán tulajdonságai megváltoztathatók a membrán összetételének megváltoztatásával, illetve felületmódosítással. A kerámia membránok esetében rendkívül kiterjedt a különböző felületmódosítási eljárások kutatása és alkalmazása [14-16]. A polimer membránok felületmódosítása olajtartalmú szennyvizek szűréséhez, rövidebb élettartamuk, alacsonyabb hőmérséklet és kemikáliákkal szemben tanúsított csekélyebb ellenálló képességük miatt kevésbé elterjedt, viszont előszeretettel állítanak elő kompozit membránokat, az egyes anyagok előnyös tulajdonságainak ötvözésére. A felületmódosítás egyik alapötlete a hidrofíl, hidrofób tulajdonságok módosítására irányul, amellyel a szűrhetőség javítása a cél. Lévesque és társai hidrofíl teflonmembránon lipidek okozta eltömődés csökkentésére metoxi polietilénlikolt használtak, amellyel nagyobb mértékű lipid-adszorpció csökkentést tudtak elérni [17]. A

hidrofób teflon membrán felületének nedvesíthetőségének növelése érdekében Xi és társai pórusos PTFE membrán felületét akrilsavval és nátrium-4-sztirolszulfonáttal kezelték és ennek eredményeképpen hidrofillé vált a membrán felülete [18]. Hong és társa teflon membránok módosítását tanulmányozta acetoneban való előkezeléssel és felületaktív anyagot tartalmazó kenőolajszármazékból készített emulziók szűrésén keresztül. Megfigyelték, hogy a kenőolaj tartalmú emulzió szűrésekor vékony, de tartós olaj film réteg alakul ki a membrán pórusaiban, amely növelheti a fluxust [19].

A membráneltömődés csökkentésének egy másik lehetséges formája lehet a szürendő oldat, szennyvíz ózonos előkezelése. Lehman és társa szennyvíztisztítóból kijövő szennyvíz kombinált eljárással való tisztíthatóságát vizsgálták, amelynek részeként ózonos előkezelést, koagulálást és kerámia membránnal történő tisztítást kapcsolak össze [20]. A polialumínium kloriddal végzett koagulálás a membrán gyors eltömődéséhez vezetett. Hosszútávú szűrés kísérletben ózon és koagulálószer együttes hatását vizsgálták, és azt tapasztalták, hogy a fluxus állandósult és a szerves vegyületek okozta eltömődés jelentősen csökkent [20]. Más kutatók is ugyanerre az eredményre jutottak szervesanyagok ózonos előkezeléssel kombinált membránszűrés kísérleteikben [21]. Nguyen és társa három különböző előkezelést hasonlított össze: egy anion cserélőt, egy aktív szénszűrést és egy ózonkezelést. Azt tapasztalták, hogy a membrán eltömődésének csökkentésére az ózonkezelés a legalkalmasabb, amely nem csökkentette az oldott szerves anyag tartalmát, csak megbontotta azt. Az ózonkezelések hatására nagyobb részecskék jöttek létre, amik a membránszűrés során, a membrán felületén lerakódva egy másodlagos iszapszűrő lepenyt hoztak létre és ez növelte a visszatartást, míg a membrán pórusaiban csökkent az eltömődés, amely nagyobb fluxust is eredményezett [22].

Kutatómunkám során célom volt annak vizsgálata, hogy alkalmazható-e a mikroszűrés az olajtartalmú emulziók hatékony tisztítására önmagában, illetve különböző előkezelési módszerekkel kombinálva. A membránok eltömődésének csökkentése kiemelt fontosságú a membránszeparációs eljárások fejlesztésében, illetve alkalmazása során, ezért olyan előkezelési módszereket kerestem, amelyek alkalmasak lehetnek az eltömődés csökkentésére.

Céлом volt különböző, a membránszűrés hatékonyságának növelését szolgáló előkezelési módszerek vizsgálata, (a) a membrán tulajdonságainak megváltoztatásával előkondicionálással, továbbá (b) a szürendő oldat tulajdonságainak megváltoztatásával ózonkezeléssel.

Anyagok és módszerek

Kísérleteim során olaj a vízben emulzió tartalmú modelloldatok tisztítását vizsgáltam membránszűréssel kombinált módszerekkel. A membránszűrés kísérletekben MEUF (Millipore) laboratóriumi membránszűrő készüléket alkalmaztam egységesen 0,1 mPa transzmembrán nyomás mellett.

A membrán tulajdonságainak megváltoztatására végzett kísérletekben teljes emulziót képező MOL Makromil 200 olajból (magas emulgeálószer tartalmú, vízzel elegyedő olaj) és kőolajból készített emulziók mikroszűrését vizsgáltam acetonnal kondicionált teflon (PTFE) (New Logic Inc., USA) 0,1 μm pórusméretű membránokon 20°C-on. A kísérletsorozatot 0,1 μm -es hidrofil poliéterszulfon (PES) (Sterlitech, Germany) membránon is elvégeztem.

Az acetonnal végzett kondicionálásnál az alkalmazni kívánt új membránt használat előtt 1 órán keresztül acetoneban áztattam (elszívófülke alatt). Kivétele után 30 másodpercig száradni hagytam. Ezután a desztillált víz fluxusát ellenőriztem [19].

Az ózonos előkezeléssel kombinált membránszűrés kísérletekben alacsony koncentrációjú kőolaj emulzió membránszeparációját vizsgáltam 0,2 μm pórusméretű mikroszűrő PES (New Logic Inc., USA) membránon 25°C-on.

A membránszűrési kísérletek előtt elvégzett ózonos előkezeléshez oxigénből (Linde 3.0 tisztaságú) korona kisüléses elven működő BMT (Germany) 802X ózongenerátorral állítottam elő ózont, amelynek koncentrációját a generátorból kilépő és a reaktorból kilépő vezetékekhez kapcsolt átáramlásos küveták segítségével 255 nm-en (WPA, UK) Biowave II diódasoros spektrofotométerrel mértem.

A membránok visszatartását kémiai oxigénigény (Lovibond KOI roncsoló, analizátor, Germany) mérése alapján határoztam meg.

Munkám során meghatároztam a mikroszűrésre jellemző fluxust (J), amely az egységnyi membránfelületen (A) egységnyi idő alatt (t) átáramlott permeátum térfogatával (V) egyezik meg:

$$J = \frac{dV}{Adt} \quad [l/(m^2h)]. \quad (1)$$

Továbbá vizsgáltuk a különböző ellenállásokat, amelyek közül a legalapvetőbb, amit maga a membrán képvisel (membránellenállás, (R_M) [22]:

$$R_M = \frac{\Delta p}{J_v \eta_v} \quad [m^{-1}], \quad (2)$$

ahol J_v a desztillált víz fluxusa, η_v a viszkozitás [Pas], Δp pedig a membrán két oldala közötti nyomáskülönbség.

Ehhez adódik hozzá a (membráneljárások hátrányai közül a gélrétegből származó ellenállás mellett a legjelentősebbet képviselő) fouling vagy eltömődési ellenállás (R_F) [23]:

$$R_F = \frac{\Delta p}{J_v \eta_v} - R_M \quad [m^{-1}]. \quad (3)$$

A membrán felületén a koncentráció polarizáció okozta ellenállás jelentkezhet (R_P), amely a következőképp számolható [22]:

$$R_P = \frac{\Delta p}{J_v \eta_{szv}} - R_F - R_M \quad [m^{-1}], \quad (4)$$

ahol J_v a fluxus, η_{szv} a modelloldat viszkozitás [Pas], Δp pedig a membrán két oldala közötti nyomáskülönbség.

A membrán természetéből adódó membránellenállás, az eltömődés illetve a koncentráció polarizáció által képviselt ellenállások összegeként adódik a teljes ellenállás [22]:

$$R_{Total} = R_M + R_P + R_F \quad [1/m]. \quad (5)$$

A membrán szelektivitásának jellemzésére a visszatartás a következőképpen határozható meg:

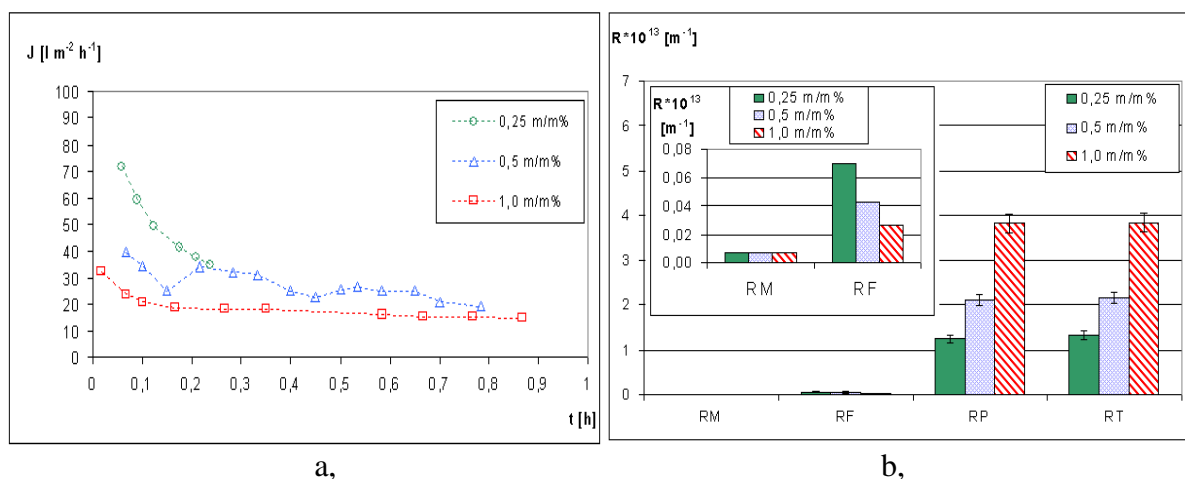
$$R = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \cdot 100 \quad (6)$$

Ahol a c az oldott anyag koncentrációja a permeátumban [%] vagy $[mg \, dm^{-3}]$, míg a c_0 az oldott anyag koncentrációja a szűrendő emulzióban [%] vagy $[mg \, dm^{-3}]$ [4].

Eredmények és értékelésük

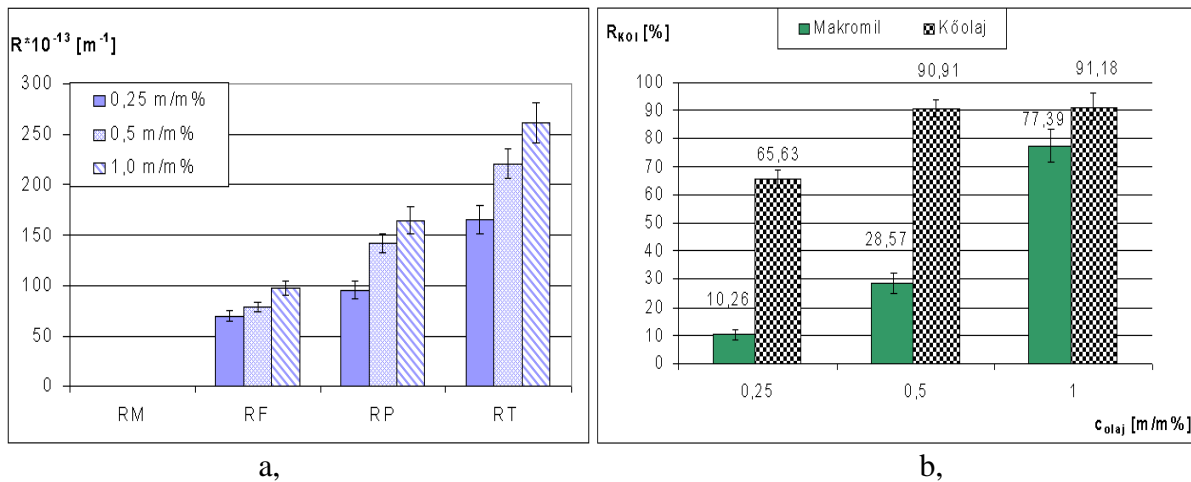
Membrán tulajdonságának megváltoztatása

Acetonnal kondicionált teflon membránon megvizsgáltam a Makromil vízzel elegyedő olajból készített emulziók szűrhetőségét. A mikroszűréseket 5-ös térfogat sűrítési arány elérése mellett vizsgáltam (50 cm^3 szűrendő szennyvizet 10 cm^3 permeátum eléréséig sűrítettem). A fluxus görbék alapján (1.a ábra) a magasabb (1 m/m %) koncentrációjú emulzió sűrítésénél a fluxus állandósul. A szűrési ellenállásokat megvizsgáltam a sorba kapcsolt ellenállások modelljével. A membrán saját ellenállása (R_M) a többi ellenálláshoz képest igen alacsony. A membrán pórusaiban jelentkező eltömődés (R_F) okozta ellenállás az emulzió koncentrációjával arányosan csökken, ugyanakkor igen csekély mértékű a koncentráció polarizáció okozta ellenálláshoz képest, amely az összes ellenállás közel 90%-át adja és koncentrációval növekvő tendenciát mutat (1.b ábra).



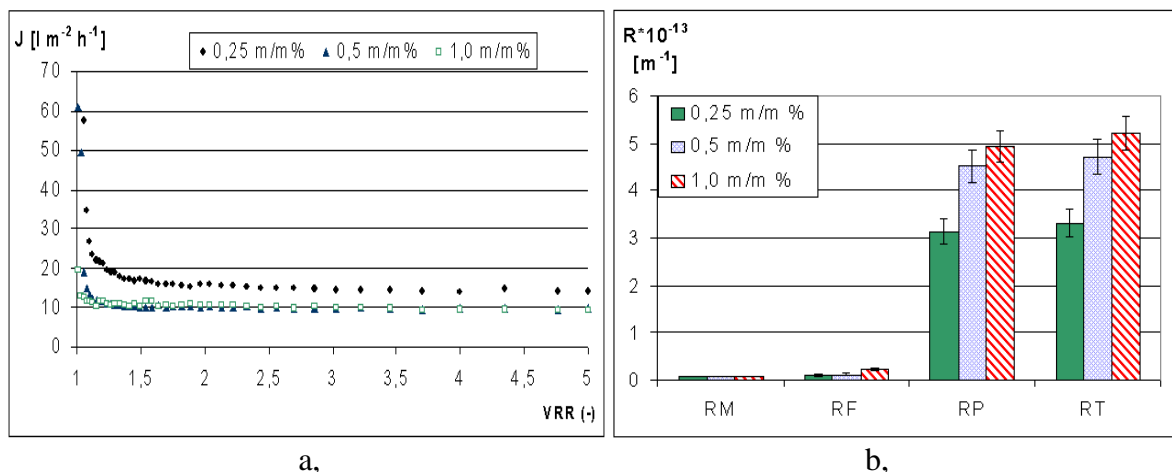
1.a, ábra. Fluxus változása Makromil emulziók sűrítése során, b, Membránellenállások változása vízzel elegyedő olaj emulziók szűrése során

Megvizsgáltam, hogy az olaj a vízben emulzió minősége hogyan befolyásolja a szűrés hatékonyságát, ezért (0,25, 0,5 és 1,0 m/m%) kőolaj emulziókkal kísérleteket végeztem. Azt tapasztaltam, hogy a kondicionált teflon membrán-ellenállása nagyon kicsi, $6,67 \times 10^{+10} \text{ (m}^{-1}\text{)}$, míg a pórusos eltömődés okozta ellenállás és a polarizációs ellenállás többszörösére nőtt az azonos koncentrációjú vízzel elegyedő motorolaj emulziókhöz képest (2.a ábra). A kőolaj emulziók által tanúsított pórusos eltömődési ellenállás (R_F) jelentős mértékű, amely a koncentráció emelkedésével növekvő tendenciát mutat, ezzel párhuzamosan növekszik a polarizációs ellenállás is. Megvizsgálva a KOI-re vonatkoztatott visszatartásokat (2.b ábra) azt tapasztaltam, hogy a visszatartás a polarizációs ellenállás növekedésével párhuzamosan változik, azaz a növekvő polarizációs réteg egy iszaplepeny szűrőként funkcionál a szűrés alatt. A koncentráció növekedésével egyre magasabb értékeket mutat. A 0,5 m/m%-os emulzió és az annál kisebb koncentrációk esetében a szűrés csekély visszatartással jellemezhető, vagyis az emulzió döntő része átszűrődik. A kőolaj emulziók KOI visszatartásai kedvezőbbnek bizonyultak a vízzel elegyedő olaj tartalmú emulziókhöz képest, a koncentráció növekedésével emelkedtek. Ezen jelenség hátterében a kőolaj és a membrán pórusaiban végbemenő koaleszcencia állhat.



2.a, ábra. Kőolaj emulziók szűrése közben fellépő ellenállások acetonnal kondicionált teflon membránon, b, KOI visszatartások vízzel elegyedő Makromil olaj és kőolaj szűrésekor

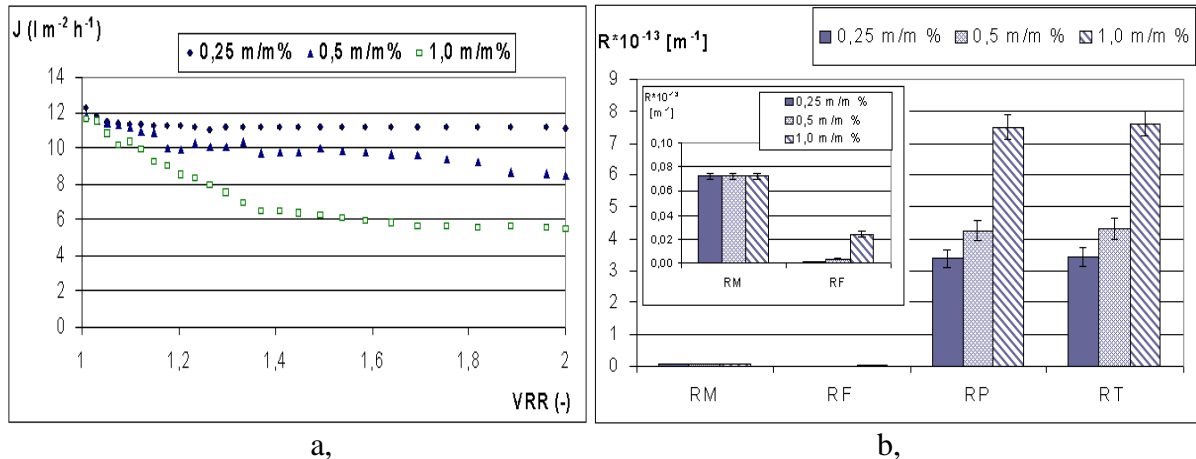
Annak megállapítására, hogy a kondicionált teflon membránnal elért visszatartás illetve fluxus értékek hogyan viszonyulnak a hagyományosan vizes oldatok szűrésére használt hidrophil membránokkal elérhető értékekhez, 0,1 μm pórusátmérőjű, hidrophil PES membránon is végeztem szűréseket. A kísérletsorozatban 0,25 m/m%, 0,5 m/m% és 1,0 m/m% vízzel elegyedő Makromil motorolaj emulzió szűrését vizsgáltam. A víz fluxus $479,47 \pm 34,76 (l m^{-2} h^{-1})$ volt, amely alatta marad a kondicionált membránok víz fluxusának. A Makromil tartalmú emulziók fluxusa a növekvő olaj koncentrációval csökken (3.a ábra). Az ellenállások vizsgálata azt mutatta, hogy ebben az esetben is a polarizációs ellenállás a meghatározó a szűrés ellenállások megnövekedésében. A koncentráció növekedésével növekszik mind a pórusos eltömődés, mind a polarizációs ellenállás (3.b ábra). A KOI visszatartások már alacsony koncentrációjú emulziók esetében is magasabbak, mint a PTFE membránon elérhető visszatartások. A PES membrán visszatartása a koncentrációval, (hasonlóan az előző mérésekhez) növekvő tendenciát mutat, rendre $77,14 \pm 3,47\%$, $85,37 \pm 4,16\%$, $91,92 \pm 3,18\%$ -nak adódott a 0,25 m/m%, 0,5 m/m% és 1,0 m/m%-os koncentrációknál.



3.a ábra. Makromil emulziók fluxus értékei 0,1 μm -es PES membránon, b, Makromil emulziók ellenállás értékei hidrophil PES membránon (VRR=5)

A következő kísérletsorozatban a kőolaj emulziók hidrophil PES membránon való szűrhetőségét vizsgáltam. A vizsgált koncentrációk 0,25 m/m%, 0,5 m/m% és 1,0 m/m%-ok voltak. A fluxusok mindössze feleakkorának adódtak az egyes koncentrációknál, mint a

vízzel elegyedő motorolaj esetében (4.a ábra). Az ellenállások változása esetében elmondható (4.b ábra), hogy minimális pórusos eltömődés okozta ellenállás figyelhető meg, viszont a koncentrációval növekvő mértékűt mutat, ahogy a polarizációs ellenállás is. A KOI visszatartások a koncentráció növekedésével rendre 99,98%, 99,97% és 99,99%-osnak bizonyultak a kőolaj emulziók sűrítése során.



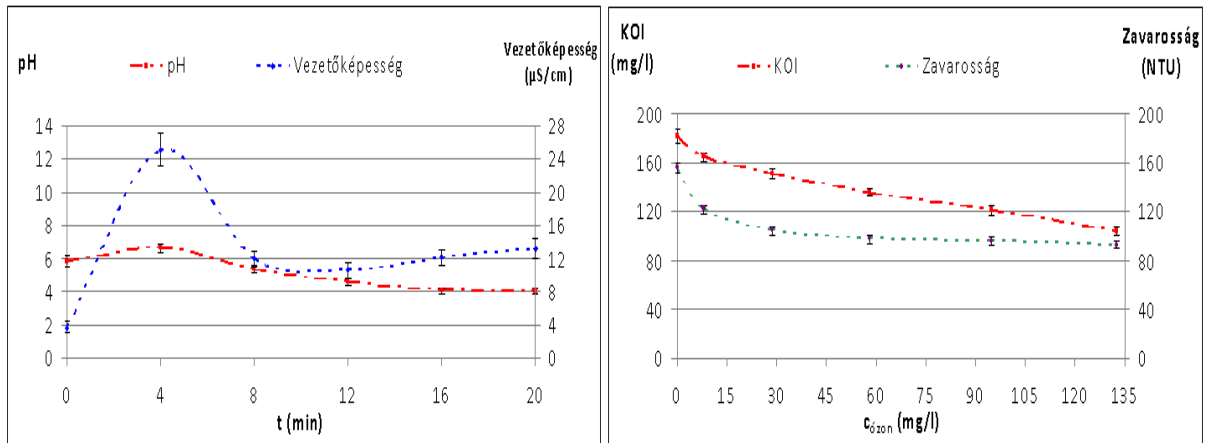
4.a ábra. Kőolaj emulziók fluxus értékei 0,1 μm -es PES membránon, b, Membránellenállások változása

A Makromil emulziók különböző membránon mért szűrési eredményeit összevetve azt tapasztaltam, hogy a hidrophil (PES) membrán esetében a pórusos eltömődés növekszik a koncentráció növekedésével, míg a hidrofób (PTFE) membrán esetében csökken. Ennek magyarázata az olajcseppek és a membrán anyaga közötti kölcsönhatások különbsége lehet.

Oldat tulajdonságának megváltoztatása

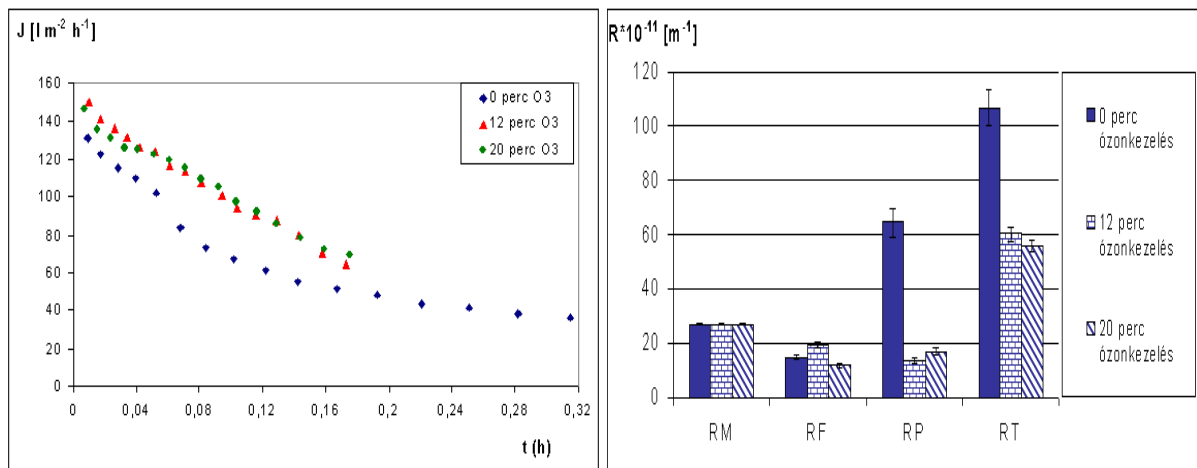
Az emulzió tulajdonságainak megváltoztatására végzett vizsgálatok során 0,01 m/m% koncentrációjú kőolaj emulziók mikroszűrését, ózonkezeléssel kombinált mikroszűrését végeztem el 25°C-on, vizsgálva az ózonkezelés időbeli változásának hatását a membránszűrés KOI-ra vonatkoztatott visszatartására, a membráneltömődésekre és a fluxusra.

A kísérletsorozat első részében megvizsgáltam az ózonkezelés hatását (4, 8, 12, 16, 20 perc ózonkezelés mellett) a kőolaj emulzió vezetőképességére, kémhatására, zavarosságára. Az elnyelt ózon mennyiségek $7,9 \pm 0,5$, $28,7 \pm 1,9$, $58,1 \pm 3,1$, $94,7 \pm 6,8$ és $132,6 \pm 9,7$ mg/l-nek adódtak a 25 °C-on végzett kísérlet során. A vezetőképesség az ózonkezelés hatására növekedett, figyelemre méltó, hogy 4 perc ózonkezelésnél kiugróan magas értéket adott, amellyel párhuzamosan változott a pH is, a kiindulási értékhez képest szintén megnövekedett, majd az ózonkezelés előrehaladtával egyre inkább savas irányba tolódott el; 20 perc ózonkezelés hatására a pH $3,9 \pm 0,2$ -nek adódott (6.a ábra). A rövid távú ózonkezelés hatására megnövekedett pH és vezetőképesség háttérben a kőolajból képződő aldehidek és ketonok megjelenése állhat, amelyek esetében a pK_a értéke = 17-20 magasabb, mint a vízé ($pK_a = 15,7$) ezáltal enyhén lúgossá válik az oldat. A további ózonkezelés hatására megjelenő karbonsavak $pK_a = 3-7$, ami miatt jelentős elsavanyodás tapasztalható [24]. A zavarosság és a KOI az ózonkezeléssel folyamatosan csökkent (6.b ábra).



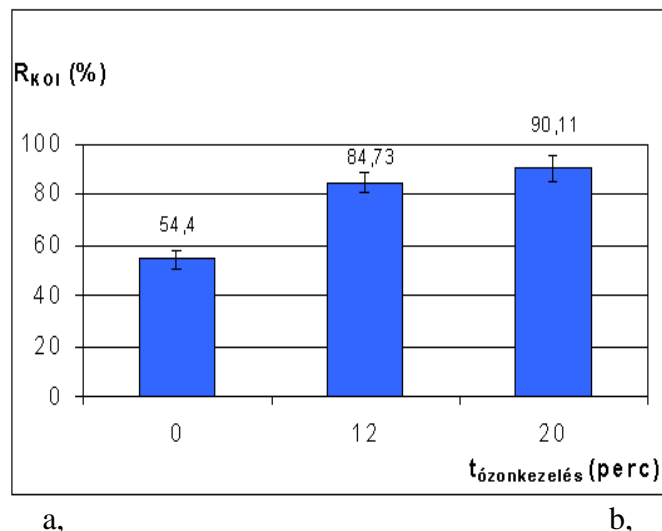
6. a. ábra. 0,01 m/m% kőolaj emulzió vezetőképességének, pH-jának változása az ózonkezelés idejének függvényében, b, a KOI és a zavarosság változása az elnyelt ózon mennyiségének függvényében

A mikroszűrési kísérletben 12 és 20 percig ózonkezelt minta szűrési tulajdonságait hasonlítottam össze a nem ózonkezelt mintákkal kőolaj emulzió esetében. Megvizsgálva a fluxusokat elmondható, hogy a nem ózonkezelt kőolaj emulzió alacsony fluxusokat ad (7.a ábra), amelynek hátterében a magas polarizációs ellenállás áll (7.b ábra). 12 perc ózonkezelés hatására a pórusok eltömődése magasabb, mint a kezelés nélküli kőolaj emulzió szűrésénél, míg 20 perc ózonkezelés hatására csökken a pórusos eltömődés és kis mértékben a polarizációs ellenállás is a 12 percig ózonkezelt mintához képest (7.b ábra).



7.a ábra. 0,01 m/m% kőolaj emulzió ózonkezelésének hatása a fluxusra, b, Membránellenállások változása (PES 0,2 μm membránon)

A KOI-ra vonatkoztatott MF visszatartások az ózonkezelés hatására jelentősen növekedtek (8. ábra).



8. ábra. PES 0,2 µm-es mikroszűrő membrán KOI visszatartása ózonkezelt és kezeletlen kőolaj tartalmú modell termálvíz és emulzió esetében

Összefoglalás

Összességében elmondható, hogy a hidrofób teflon membrán alkalmas kondicionálást követően olaj a vízben emulziók, vízzel elegyedő motorolajok szeparációjára, viszont a kondicionálás típusa nagymértékben befolyásolja a későbbi alkalmazhatóságát.

Az ellenállások tekintetében fontos megállapítás, hogy a vízoldható motorolajból készített emulzió koncentrációjának növekedésével az eltömődés okozta ellenállás csökken, a nagyobb mértékű koncentráció polarizáció kialakulása miatt előnyösebb. Ipari alkalmazás szempontjából fontos szempont lehet, hogy a membrán pórusai később tömődnek el magasabb koncentrációjú vízzel elegyedő motorolaj, vagy magas emulgeálószer tartalmú olaj a vízben emulziók szűrése esetében. Ennek következtében kisebb a membrán tisztítás költségigénye is (kémiai tisztítás esetén vegyszerek ára, termelésből kiesés). Növeli viszont a koncentráció polarizáció okozta ellenállást, így szükségessé válik a membrán felületéről ezen réteg eltávolítása, mely akár membránszűrés közben is, mechanikai módszerrel is megvalósítható.

A kis koncentrációjú olaj a vízben emulziók és az emulgeálószer nem tartalmazó emulziók esetében a hidrofil membránon történő elválasztása ajánlott, hiszen kisebb a membrán pórusainak eltömődésének mértéke és magasabb visszatartással jellemezhetőek, mint a kondicionált teflon membránok.

A kis koncentrációjú kőolaj emulziók membránszeparációval történő tisztításának hatékony növelésére más típusú előkezelés ajánlott. Vizsgálataim alapján a kőolaj tartalmú emulzió ózonkezelése megváltoztatta a szürendő anyag tulajdonságait, amelynek hatására a membrán pórusaiban jelentkező eltömődés mértéke kis mértékben változott, ugyanakkor jelentősen csökkent a polarizációs ellenállás. A KOI visszatartások és fluxusok az ózonkezelés hatására megnövekedtek, amely a membrán felületén jelentkező szerves anyag terhelés csökkenésével áll összefüggésben. Összességében az ózonkezeléssel kombinált mikroszűréssel az olajtartalmú emulziók tisztítására olyan eljárást sikerült kidolgozni, amellyel a mikroszűrés során fellépő koncentráció polarizáció csökkenthető és a permeátum oxidálható szervesanyag terhelése csökkenthető.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak az Országos Tudományos Kutatási Alapnak (projekt azonosító OTKA K112096) és a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutató Ösztöndíja által nyújtott anyagi támogatásoknak.

Irodalomjegyzék

- [1] Wang L.K., Hung Y-T., Ho H.L., Yapikajis C. (2006) Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment. USA: Taylor & Francis e-Library, ISBN: 0-8247-4114-5
- [2] Shokrkar H., Salahi A., Kasiri N., Mohammadi T. (2012) Prediction of permeation flux decline during MF of oily wastewater using genetic programming, chemical engineering research and design 90. 846–853
- [3] Chakrabarty B., Ghoshal A.K., Purkait M.K. (2010) Cross-flow ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion using polysulfone membranes, Chemical Engineering Journal 165. 447–456
- [4] Abadi S.R.H., Sebzari M.R., Hemati M., Rekabdar F., Mohammadi T. (2011) Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater, Desalination 265. 222–228
- [5] Madaeni S.S., Monfared H.A., Vatanpour V., Shamsabadi A.A., Salehi E., Daraei P., Laki S., Khatami S.M. (2012) Coke removal from petrochemical oily wastewater using γ -Al₂O₃ based ceramic microfiltration membrane, Desalination 293. 87–93
- [6] Cheryan M., Rajagopalan N. (1998) Membrane processing of oily streams, Wastewater treatment and waste reduction, Journal of Membrane Science 151. 13–28
- [7] Chang Q., Zhou J., Wang Y., Liang J., Zhang X., Cerneaux S., Wang X., Zhu Z., Dong Y. (2014) Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO₂ coating in separation of a stable oil-in-water emulsion, Journal of Membrane Science 456. 128–133
- [8] Maguire-Boyle S.J., Barron A.R. (2011) A new functionalization strategy for oil/water separation membranes, Journal of Membrane Science 382. 107–115
- [9] Xu X., Li J., Xu N., Hou Y., Lin J. (2009) Visualization of fouling and diffusion behaviors during hollow fiber microfiltration of oily wastewater by ultrasonic reflectometry and wavelet analysis, Journal of Membrane Science 341. 195–202
- [10] Abbasi M., Salahi A., Mirfendereski M., Mohammadi T., Pak A. (2010a) Dimensional analysis of permeation flux for microfiltration of oily wastewaters using mullite ceramic membranes, Desalination 252. 113–119
- [11] Chang Q., Zhou J., Wang Y., Wang X., Meng G. (2010) Hydrophilic modification of Al₂O₃ microfiltration membrane with nano-sized γ -Al₂O₃ coating, Desalination 262. 110–114
- [12] Zhou J., Chang Q., Wang Y., Wang J., Meng G. (2010) Separation of stable oil–water emulsion by the hydrophilic nano-sized ZrO₂ modified Al₂O₃ microfiltration membrane, Separation and Purification Technology 75. 243–248

- [13] Liang S., Qi G., Xiao K., Sun J., Giannelis E.P., Huang X., Elimelech M. (2014) Organic fouling behavior of superhydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes functionalized with surface-tailored nanoparticles: Implications for organic fouling in membrane bioreactors, *Journal of Membrane Science* 463. 94–101
- [14] Abbasi M., Mirfendereski M., Nikbakht M., Golshenas M., Mohammadi T. (2010b) Performance study of mullite and mullite–alumina ceramic MF membranes for oily wastewaters treatment, *Desalination* 259. 169–178
- [15] Bélafiné Bakó K.: Membránszeparációs műveletek, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2002
- [16] Zhang Q., Fan Y., Xu N. (2009) Effect of the surface properties on filtration performance of Al₂O₃–TiO₂ composite membrane, *Separation and Purification Technology* 66. 306–312
- [17] Lévesque S., Thibault J., Castonguay M., C.-Gaudreault R., Laroche G. (2002) Modification of lipid transport through a microporous PTFE membrane wall grafted with poly(ethylene glycol), *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 25. 205–217
- [18] Xi Z.-Y., Xu Y.-Y., Zhu L.-P., Zhu B.-K. (2009) Modification of polytetrafluoroethylene porous membranes by electron beam initiated surface grafting of binary monomers, *Journal of Membrane Science* 339. 33–38
- [19] Hong A., Fane A. G., Burford E. (2003) Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions, *Journal of Membrane Science* 222. 19–39
- [20] Lehman S.G., Liu L. (2009) Application of ceramic membranes with pre-ozonation for treatment of secondary wastewater effluent, *Water Research* 43. 2020 – 2028
- [21] Geluwe S. V., Braeken L., Bruggen B. V. (2011) Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: A review, *Water Research* 45. 3551 -3570
- [22] Nguyen S.T., Roddick F.A. (2013) Pre-treatments for removing colour from secondary effluent: Effectiveness and influence on membrane fouling in subsequent microfiltration, *Separation and Purification Technology* 103. 313–320
- [23] Kertész Sz., László Zs., Forgács E., Szabó G., Hodúr C. (2012) Dairy wastewater purification by vibratory shear enhanced processing, *Desalination and Water Treatment* 37. 1–7
- [24] http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pKa_compilation.pdf