



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
UNIVERSITAS SCIENTIARUM SZEGEDIENSIS
MÉRNÖKI KAR

***TiO₂/CNT kompozitok immobilizálása olajos szennyvizek kezelésére
alkalmazott PVDF membránok felületén***

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

Miklós Tímea

Környezetmérnöki MSc szakos hallgató

Témavezető:

Dr. Veréb Gábor (egyetemi docens)



Szegedi Tudományegyetem – Mérnöki Kar – Biológiai Rendszerek Műszaki Intézete

SZEGED

2024

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés	3
2. Irodalmi áttekintés.....	4
2.1. Vízszennyezések, hagyományos kezelési módszerek és azok korlátai	4
2.2. Olajszennyezett vizek keletkezése és élettani hatásai.....	4
2.3. Az olajszennyezett vizek kezelésének lehetőségei és kihívásai	7
2.3.1. Hagományos kezelési módszerek	8
2.3.2. Korszerű kezelési módszerek	9
2.4. Membránszűrés.....	10
2.4.1. Olajszennyezők okozta membrán eltömődés.....	12
2.5. Membránok módosítására alkalmas módszerek	13
2.5.1. Nanorészecskékkel módosított membránfelületek.....	15
2.5.2. Fotokatalitikusan aktív membránfelületek.....	16
2.5.3. A titán-dioxid nanorészecske	17
2.5.4. A titán-dioxid – szén nanocső kompozitok	18
3. Célkitűzés.....	21
4. Anyagok és módszerek.....	22
4.1. Membránok előállítása	22
4.1.1. Alapanyagok	22
4.1.2. A membránok anyagmódosítása nanorészecskékkel (blending).....	22
4.1.3. A membránok felületmódosítása nanorészecskékkel (grafting)	26
4.2. Membránok felületének jellemzése kontaktszögmérésekkel	27
4.3. Olajemulzió előállítása	28
4.3.1. Az olajemulziók pH értékének beállítása	29
4.4. Az olajemulziók szűrése, kapcsolódó számítások	29
4.4.1. A membránszűrés menete.....	29
4.4.2. Szűrési ellenállások számítása	31
4.5. Permeátumok vizsgálata, tisztítási hatékonyság jellemzése	32
4.5.1. Zavarosság	32
5. Eredmények és értékelésük.....	33
5.1. TiO_2-dal és $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozittal végzett membránmódosítások jellemzése	33
5.1.1. Anyagmódosítás (blending) TiO_2 -dal és a $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozittal	33
5.1.2. Felületmódosítás (grafting) a $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozittal.....	34
5.2. Különböző olajmintákból készített emulziók membránszűrése	39
5.3. Valós olajszennyezett víz membránszűrése.....	41
5.4. A felületmódosított membránok fotokatalitikus regenerálása	42
5.5. A valós olajszennyezett víz pH értékének hatása a szűrési paraméterekre	44
6. Összefoglalás	46
Irodalomjegyzék.....	48
Köszönetnyilvánítás.....	53

1.BEVEZETÉS

A globális vízfelhasználás az 1980-as évek óta évi ~1%-kal növekszik, így 2050-re a vízigényünk még 20-30%-kal több lehet, mint napjainkban [The United Nations World Water Development Report, 2019]. Ennek mérséklése érdekében nagyon fontos lenne a vizek visszaforgatása a különböző folyamatokban, ehhez viszont szükség van a szennyvizek hatékony kezelésére, mely a környezetvédelem és az egyre szigorúbb határértékek miatt is szükséges.

A 21. századra különösen jellemző az ipar nagyfokú fejlődése, ami a legnagyobb vízfelhasználó- és kibocsátó terület. Ebből kifolyólag egyre több szennyvíz keletkezik, ugyanis az egyes ipari folyamatok – mosás, hűtés-fűtés, szállítás, alapanyag szolgáltatás stb. – hatalmas mennyiségben használják fel a vizet, ami a technológiai soron végig jutva nagymértékben szennyeződik. A szennyezett víz a környezetbe kijutva jelentős-, akár visszafordíthatatlan mértékű károkat okozhat. Ezáltal önmagunk- és a jövő generációk egészségét és környezetét is veszélyeztetjük. A környezeti elemek visszacsatolós rendszerként működve nagyban kihatnak egymásra, az egyik károsodása a többi elemre is hatással van. Emiatt az iparban olyan technológiákat kell alkalmazni, melyekkel megelőzhető a káros anyagok képződése, vagy legalább a környezetbe jutás előtt elvégezhető ezek kivonása/átalakítása, mivel a kijutást követően az ártalmatlanításuk nagyon nehéz, vagy meg sem oldható.

Dolgozatomban az olajos vízszennyezések eltávolítására alkalmazható technológiával foglalkozom, ugyanis a környezetre nézve ez az egyik legveszélyesebb és legnagyobb hatást kifejtő szennyvíz [U. S. EPA, 2004]. Az olajban számos toxikus és karcinogén vegyület található meg, melyek a környezetbe jutva veszélyt jelentenek az emberre, az állatokra és a növényekre is. Hagyományos víztisztítási módszerekkel nem távolíthatók el hatékonyan a mikro- és nanoméretű olajcseppek, így korszerűbb technológiák bevezetésére van szükség az ipari folyamatokban. Dolgozatomban a membrántechnológiát alkalmazom a vizek olajszennyezőinek eltávolítására. Ehhez fotokatalitikusan aktív membránfelületeket állítok elő, melyek a vegyszermentes, öntisztuló jellegén túl hidrofilek is, illetve negatív felületi zéta potenciállal rendelkeznek, ami hozzájárulhat az eltömődés visszaszorításához az olajszennyezők szűrése során.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Vízszennyezések, hagyományos kezelési módszerek és azok korlátai

A vízszennyezések antropogén eredetűek, mivel a különböző emberi tevékenységek által szerves és szervetlen anyagok jutnak a vizekbe. Ennek következtében megváltoznak a vizek fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságai, így jelentős veszélyt jelentenek a környezetre, nagyban gátolják az ökoszisztémák normál működését [Adetunji, Olaniran, 2021]. Az olajszennyeződések legnagyobb mennyiségben az ipari tevékenységből származnak, nagyjából a vízszennyezések felét ez okozza. Második legnagyobb kibocsájtó a mezőgazdaság, de a közlekedés is nagymértékben hozzájárul az olajos szennyvizek keletkezéséhez [<https://xforest.hu>].

A szennyező anyagokat el kellene távolítani mielőtt a vízzel a befogadóba jutnának, illetve mielőtt visszaforgatnák a folyamatokban. Ezt három fokozatban végezhetjük el: az elsőrendű kezeléshez tartoznak a mechanikai műveletek, melyekkel a vízben oldhatatlan lebegőanyagoktól válunk meg; a másodrendű kezelés során a biológiailag bomtható oldott szerves anyagokat és a nitrogén vegyületeket ártalmatlanítjuk biológiai módszerekkel; a harmadrendű tisztítás során fizikai és kémiai módszerekkel kezeljük foszfortartalmat, a biológiailag nem lebomtható (esetenként toxikus) szerves anyagokat vagy más toxikus esetleg fertőző szennyeződéseket. A széles körben elterjedt, leghagyományosabb tisztítási eljárások ipari szennyvizek esetében nem minden esetben teljesítik a kibocsájtási határértékeket, mivel ezek a módszerek nem tudják kezelni például az apróbb emulgeált olajcseppeket és számos egyéb (biológiailag nem lebomtható) szerves szennyeződést. Továbbá érzékenyek lehetnek a szennyvizek minőségi- és mennyiségi változásaira, emellett fennáll a tisztított víz másodlagos beszennyezésének a veszélye is a hozzáadott vegyszerek következtében. A hagyományos módszerek az olajszennyezett vizek kezelésében a nagyobb diszpergált olajcseppek, az ún. felúszó olaj ($>150\ \mu\text{m}$) eltávolítására alkalmasak, viszont a finoman diszpergált ($5\text{-}150\ \mu\text{m}$), az emulgeált ($<5\ \mu\text{m}$) és az oldott olajok eltávolítására hatékonyabb, újszerű eljárásokra van szükség [Cheryan M., Rajagopalan, 1998; Nascimben Santos et al., 2020].

2.2. Olajszennyezett vizek keletkezése és élettani hatásai

Az olajszennyezett vizek főbb szennyezőit olaj-, ásványi- és felületaktív komponensek alkotják. Emellett tartalmaznak még káros szerves vegyületeket is, például telített-, ciklikus-, aromás szénhidrogéneket, olefineket és egyéb nem szerves anyagokat is, például nehézfémeket, kén- és nitrogén vegyületeket. A kezeletlen vagy nem hatékonyan kezelt olajos szennyvíz nagy

kockázatot jelent a közvetlen környezetre, ugyanis a felszíni- és felszín alatti vizeket beszennyezi, ezáltal veszélyezteti az ökoszisztémát, a növény- és az állatvilágot egyaránt [Fakhru'l-Razi et al., 2009; Adetunji, Olaniran, 2021].

A felszín alatti vizekben a szénhidrogének természetes körülmények között is előfordulhatnak, azonban a felszíni vizekbe elsősorban a kőolajipar tevékenysége által kerülhetnek: fűtőfolyadékok, hűtővizek, használati vizek, mosásra használt vizek. A használati vizek (pl. nyersolaj sóatlanításából, gőzölési műveletekből) és a mosó vizek közvetlenül érintkezhetnek az olajjal, de a hűtővizek zárt rendszerekben áramlanak, viszont tömítési problémák esetén azok is elszennyeződnek [U.S. EPA, 1995; E&P Forum/UNEP, 1997]. Olajszennyezések keletkezhetnek a kőolaj kitermelésből és finomításból, a kőolajszármazékok energetikai hasznosításából (petrolkémia), és más anyagok (pl. kenőanyagok, egyéb vegyipari termékek) gyártásából és felhasználásából is. A közlekedésből is jelentős mennyiségű olajszennyezés származik, mivel a gépjárművekben több formában is alkalmazzák a kőolajipari termékeket (üzemanyag, kenőanyag, kopás gátló). Emellett a benzinkutak területén is jelentős a talajszennyezés, valamint az autómosók is egyre nagyobb mennyiségben termelnek olajos szennyvizeket, mivel egyre több létesítményre van szükség, mert a világon minden évben egyre több a forgalomban lévő gépjármű is [<https://ec.europa.eu>]. A különböző tevékenységekből származó szennyvizekre jellemző olajkoncentrációkat az **1. táblázat** foglalja össze [Patterson, 1985]. Ezek a források a folyókat nagymértékben veszélyeztetik [Coca et al., 2011]. Sajnos a folyami havária sem ritka, 2020 elején például a Dunán 30 km hosszú olajfolt úszott [<https://xforest.hu>].

1. táblázat: Olajszennyezett vizek ipari forrásai

Ipari eljárás	Olaj koncentráció (mg/L)
Kőolaj finomítás	20-4000
Étkezési olaj finomítás	4000-6000
Fémfeldolgozás	100-20000
Alumínium lemez gyártás (hengerlés)	5000-50000
Élelmiszer-feldolgozás	500-14000
Hajók tisztítása	30-2000
Autómosás	50-2000
Bőrfeldolgozás	200-40000
Festékgyártás	1000-2000

Az olaj a víznél kisebb sűrűséggel rendelkezik, így a vízbe jutva nagy felületű, úszó foltokat képez. Azonban az aprózódott olajcseppek (finoman diszpergált-, emulgeált- és oldott olajok) a víz mélyebb rétegeibe is eljuthatnak. Kutatások kimutatták, hogy a kis molekulatömegű (5-10 szénatomos) szénhidrogének nagyobb veszélyt jelentenek a környezetre és az emberi szervezetre is, mivel jobb az oldhatóságuk és könnyebb a biológiai felszívódásuk is, mint a nagyobb molekuláknak [Duan et al., 2015].

A vízbe jutott, különböző méretű és típusú olajszennyezések nagymértékben kihatnak az ott élő ökoszisztémákra. Az emberekre, az állatokra és a növényekre nézve is számos mérgező vegyi anyagokat tartalmaznak, mint a benzol, toluol, xilol, policiklusos aromás szénhidrogének, illékony aromás szénhidrogének, mely vegyületek között vannak karcinogén hatásúak, emellett szív- és immunbetegségeket okozók, továbbá a táplálékláncban felhalmozódhatnak és DNS-károsodást is okozhatnak, de fennáll az elhalálozás veszélye is [Duan et al., 2015; Adetunji, Olaniran, 2021].

Léteznek olajbontó mikroorganizmusok, melyek a nagy mennyiségű olajszennyező hatására elszaporodnak és megkezdik a lebontását, azonban ehhez nagyon sok oxigént használnak el: nagyjából egy csepp olaj lebontásához 5 liter víz teljes oxigéntartalmára van szükség. Az olajszennyezett vizek oxigén-háztartását tovább rontják a szétterülő foltok, melyek nagyban akadályozzák a gázcserét a víz és a levegő között, ezért az oxigénhiányos állapot miatt a vízben felhalmozódik a szén-dioxid és az egyéb káros anyagok. Ez nagyban akadályozza az élőlények légzését, a növények fotoszintézise is megszűnhet, emellett a vízben élő állatok, például a halak kopolyájára ráakodva fulladásukat okozhatja, továbbá vízi madarak, emlősök tollazatába, szőrzetéhez ragadva azok elpusztulhatnak. A finoman diszpergált-, emulgeált- és oldott olajok – sokkal nehezebb eltávolítása okán – fokozott veszélyt jelentenek. Ezek az apró szennyezők a tengerfenéken is kifejtik káros hatásait, beszennyezhetik a mélytengeri élővilágot is [Adetunji, Olaniran, 2021; <https://xforest.hu>]. Az apró cseppek az emberi szervezetbe is bejuthatnak, ahol a számos toxikus komponens következtében nyelőcső-, tüdő-, vese-, hasnyálmirigy-, bőr-, illetve gégerák alakulhat ki [Xu et al., 2013].

A vizek mellett az olajszennyezések a talajok élővilágára is károsak, gátolják a növények növekedését és fejlődését, csökken a mikroorganizmusok aktivitása, és elpusztíthatják a mikro- és makrofaunát, ami a növénytermesztés szempontjából kifejezetten káros. Emellett a talajból eljuthat a talajvízig, mellyel tovább terjed, így egy pontszerű olajszennyezés kiterjedt haváriát is okozhat [Robertson et al., 2007; Al-Mutairi et al., 2008].

2.3. Az olajszennyezett vizek kezelésének lehetőségei és kihívásai

Napjainkban a vízszennyezők kibocsátására szerencsére egyre szigorúbb határértékek érvényesek, így a befogadóba jutás előtt, vagy a visszaforgatásukat megelőzően kötelező a szennyezők hatékony kezelése. Az olajszennyezés tekintetében például a Nemzetközi Tengerészeti Szervezet betiltotta a hajók fenékvízének előkezelés nélküli, közvetlen kibocsátását a tengerekbe, a kibocsátott víz olajkoncentrációja legfeljebb 15 mg/L lehet [Corti-Monzón et al., 2020]. Magyarországon a 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendeletbe foglalt határértékek vonatkoznak a különböző ipari tevékenységekből származó olajos vizekre, melyeket a **2. táblázat**ba gyűjtöttem össze [<https://net.jogtar.hu>]. A rendeletben a teljes alifás szénhidrogén tartalom (TPH) megengedett maximális értékeit pontmintákra vagy 2 órás átlagmintákra vonatkoztatva határozták meg.

2. táblázat: A különböző tevékenységekből származó szennyvizek teljes alifás szénhidrogén tartalmára (TPH) vonatkozó határértékei Magyarországon

Ipari tevékenység	TPH határérték
Textilgyártás	10 mg/L
Kőolaj feldolgozás	3 mg/L
Szénhidrogének előállítása	3 mg/L
Vas- és acélgyártás	5-10 mg/L
Vas-, acél- és temperöntés	5 g/t
Fémmegmunkálás és fém felületkezelés	10 mg/L
Alumínium kohósítása	0,02 kg/t
Alumínium öntés és alumínium félkész termékek gyártása	0,05 kg/t
Hulladéklerakás	10 mg/L
Kármentesítés során keletkező ásványolajat, illetve származékait tartalmazó szennyvíz	3 mg/L
A befogadóba való közvetlen bevezetésre megállapítható egyedi határérték	3-20 mg/L

A szennyvizekre vonatkozó határértékek teljesítéséhez a tisztítási folyamatokat végezhetjük hagyományos-, illetve korszerű technológiákkal a szennyvíz típusától, és a szennyezőanyag jellemzőitől, illetve koncentrációjától függően [Nascimben Santos et al., 2020; Adetunji, Olaniran, 2021].

2.3.1. Hagyományos kezelési módszerek

Az olajos szennyvizek hagyományos kezelésére alkalmazható a lefölözés, a centrifugálás, a flotálás és a kémiai destabilizálás, valamint az aerob és anaerob baktériumokkal történő biológiai lebontás. Ezek a műveletek önmagukban azonban nem elég hatékonyak, ha emulgeált olaj és egyéb, biológiailag nem bontható szennyeződések vannak jelen, így ezekben az esetekben sokszor nem teljesíthetők a jelenlegi határértékek (**2.táblázat**) [Benito et al., 2002; Coca et al., 2011; Ikhsan et al. 2017; Adetunji, Olaniran, 2021].

A gravitációs leválasztással az 50 μm -nél kisebb olajcseppek nem távolíthatók el, emellett nagy mennyiségű iszap keletkezik, a finoman diszpergált és oldott olajat nem távolítja el. A centrifugával végzett leválasztás megnöveli a tisztítási hatékonyságot a gravitációhoz képest. Az ipari mennyiségű szennyvizek olajmentesítésére viszont ez a módszer sem elegendő. Például egy kísérletben fémiparból (fémmegmunkálás és acél hideghengerlés) származó, 22 425 mg/L koncentrációjú szennyvíz olajmentesítésére alkalmazták a módszert, viszont a 90% feletti hatékonyság ellenére is a kezelt víz 15-szörösen túllépi a megengedett határértéket (**2.táblázat**) [Benito et al., 2002]. Hatékonyabb módszer a hidrociklonok alkalmazása, viszont a 15 μm -nél kisebb cseppek ezzel sem választhatók el megfelelő hatékonysággal [Bai et al. 2011].

A kémiai destabilizáláshoz vegyi anyagokat, koaguláló- és flokkulálószerket kell alkalmazni. A módszer nagyon egyszerű, alacsony az energiaigénye, könnyű kezelni és széles körben alkalmazható, viszont hátrány a vegyszerszükséglet, valamint a legapróbb olajcseppeket ezek sem távolítják el. A flotálásnál légbuborékokkal jutnak a diszpergált részecskék a víz felszínére és a koagulációhoz viszonyítva rövidebb a tartózkodási idő és nagyobb a hatékonysága is, emellett kevesebb iszap képződik. Azonban az emulgeált olaj így sem távolítható el teljesen, emulzióbontó vegyszerek hozzáadására van szükség, ez viszont növeli a kezelés idejét és költségét, és a vegyszerek alkalmazása szintén nem jelent előnyt [Rubio et al., 2002; Salahi et al., 2010].

A biológiai kezelés mikroorganizmusok segítségével történik, melyek a szerves szennyezőket szénforrásként hasznosítják az anyagsere-folyamataikban, mely során átalakítják azokat ártalmatlan vegyületekké. Ez a legolcsóbb, legegyszerűbb és a leginkább környezetbarát módszer a szennyvízkezelésben, azonban az olajszennyezések kevés tápanyagot, viszont több ezer toxikus szerves vegyületet tartalmaznak, ezért sokszor nem bonthatók le ezzel a módszerrel. Biológiai úton leghatékonyabban az ásványi olajok bonthatók, kisebb hatékonysággal pedig a félszintetikus és szintetikus olajok [Montagnolli et al., 2009].

Bhattacharya és munkatársai. (2015) 24 kenőolaj lebontó és emulgeáló mikroba törzs közül a leghatékonyabbat használták egy motorolajos szennyvíz kezelésére, melyek 7 nap alatt a 17 200 mg/L olajtartalom 57%-át bontották le. Szintén ebben a kísérletsorozatban transzformátorolajat is kezeltek, melynek már csak ~30%-át alakították át a mikrobák, valószínűleg a nagyon perzisztens klórozott alkánok jelenléte nem volt kedvező a számukra. Tehát a koncentráció ezzel az eljárással is magasan a határérték felett maradhat, akár ezerszerese is lehet a megengedettnek.

Számos hagyományos kezelési módszerrel csökkenthető a vizek szennyezőanyag-koncentrációja, viszont az olaj összetett jellemzői okán látható, hogy megkerülhetetlen a további utókezelésük mind a visszaforgatáshoz, mind pedig a befogadóba vezetéshez [Benito et al., 2002].

2.3.2. Korszerű kezelési módszerek

A bemutatott hagyományos technológiák után a szennyvizek gyakran továbbra is jelentős mennyiségben tartalmaznak mikro- és/vagy nanoméretű olajcseppeket, amelyek további kezelésére van szükség a befogadóba juttatás vagy az újrafelhasználás előtt. Az olajszennyezett vizek kezelésére már léteznek hatékony és környezetbarát korszerű technológiák, mint az AOP-k (Advanced Oxidation Processes – Nagyhatékonyságú Oxidációs Eljárások) és a membrántechnológia [Benito et al., 2002].

Az AOP eljárásokkal erélyes oxidációval lebontjuk a szerves szennyezőket a leválasztásuk helyett. Ide sorolható az ózonos kezelés, a heterogén fotokatalízis, az UV/hidrogén-peroxidos kezelés, a Fenton reakció stb. A folyamatok során nagy reaktivitású gyökök keletkeznek, melyek eloxidálják a szerves szennyezőket, így ártalmatlanítva azokat. Az AOP módszerek a vizek előkezelésére is hatékonyan alkalmazhatók. Veréb és munkatársai (2017) kőolajos víz előkezelésére ózonozást alkalmaztak, majd PES membrán segítségével szűrték meg az emulziót. Az előkezelés következtében szignifikánsan nőtt az olajcseppek negatív felületi töltése, és ennek köszönhetően 46%-kal nagyobb fluxust értek el, mint az előkezelés nélkül végzett membránszűrés esetén. Az ózon kiváló oxidálószer, szinte az összes szerves szennyező lebontására képes, azonban nagyon költséges eljárás, így érdekesebb gazdaságosabb módszer(ek) után kutatni [Chen et al., 2020].

Membránszeparációval a 10 µm-nél kisebb olajcseppek is hatékonyan eltávolíthatók. A membrán szelektív permeabilitású felület, fizikai gátként szolgál a két fázis között, így a víz egyes komponenseit átengedi, a többi pedig visszatartja a pórusméretétől függően. A víz átjutását különböző hajtóerők segítik, mint a koncentrációkülönbség, az elektromos potenciál,

a parciális nyomás, illetve az esetek döntő többségében a hidraulikus nyomás. A membránszeparáció előnyei, hogy költséghatékony, alacsony az energiaigénye, magához a szeparációhoz nincs szükség vegyszerekre, így az elegyek szétválasztását kémiai átalakulás nélkül biztosítja, emellett könnyű a kezelhetősége és magas elválasztási hatásfokot eredményez [Cséfalvay, Mika, 2008; Kang, Cao, 2014; Munirasu et al., 2016;]. Az olajszennyezett vizek tisztításakor viszont hátrányt jelent a membrán nagyfokú eltömődése, ami jelentős fluxuscsökkenést okoz. Az eltömődés oka, hogy az olaj hidrofób jellegű, így a felületen megtapadva és összetapadva akadályozza a víz átjutását. A probléma megoldására már különböző technológiák léteznek, mint például a membránok módosítása hidrofíl nanorészecskékkel [Liu et al., 2011; Kang, Cao, 2014; Zhu et al., 2014; Miller et al., 2016].

Az AOP és a membrántechnológia egy ígéretes kombinációja, amikor fotokatalizátor nanorészecskékkel történik a membránfelület módosítása. Ennek eredményeként a membrán hidrofilitásának növelése mellett a felületen megtapadt szerves szennyezők heterogén fotokatalízissal lebonthatók. Ezáltal vegyszermentesen visszanyerhető a tiszta membránfelület, amivel további szűrések végezhetők [Gao et al., 2009; Kovács et al., 2018; Fekete L., 2021]. Kutatómunkám során ezt a technológiát alkalmazva vizsgálom az olajszennyezett vizek tisztíthatóságát, így a módszert a további fejezetekben bővebben kifejtem.

2.4. Membránszűrés

A membránok nagyon fontos jellemzője a pórusméret, ami meghatározza a visszatartható szennyezők méretét. Az elválasztás elvégezhető mikroszűréssel (MF), ultraszűréssel (UF), nanoszűréssel (NF), vagy reverz ozmózissal (RO), attól függően, hogy mekkora részecskék/molekulák/ionok eltávolítása a cél **(3.táblázat)** [Munirasu et al., 2016]. Az MF használatával is megfelelő tisztaság érhető el, ha más technológiák utókezeléseként alkalmazzuk, vagy ha a víz eleve alacsony koncentrációban tartalmaz olajos szennyezéseket [Madaeni et al., 2012].

3. táblázat: Membránszeparációs módszerek jellemzői pórusmérettől függően
(Forrás: Cséfalvay, Mika, 2008)

Művelet	Pórusméret (tájékoztató jellegű)	Transzmembrán nyomás	Kiszűrhető részecskék
Mikroszűrés (MF)	0,1-1µm 100-1000 nm	1-3 bar	Keményítő, pigmentek, baktériumok, élesztőgombák
Ultraszűrés (UF)	0,01-0,1µm 10-100 nm	3-8 bar	Makromolekulák, kolloidok, vírusok, proteinek
Nanoszűrés (NF)	0,001-0,01µm 1-10 nm	1-20 bar	Nagyobb molekulák, cukrok, kétértékű ionok
Reverz ozmózis (RO)	0,1-1nm	10-80	Egyértékű ionok

Az olajszennyezett vizek utókezelésére, a mikro- és nanoméretű olajcseppek eltávolítására a membránszeparáció több kutatásban is hatékonynak bizonyult. Nandi et al. (2010) kerámia membránnal végzett MF szűréssel 250 mg/L olajkoncentrációval rendelkező szennyvizet 99,8%-os hatékonysággal tisztított meg. Wang et al. (2009) PVDF membránnal végzett mikroszűréssel ugyancsak 95% feletti tisztítási hatékonyságot ért el modell olajos szennyvíz, illetve ipari szennyvíz esetén egyaránt. Kumar et al. (2017) és Evgenia et al. (2022) PSf/PES polimer mikroszűrő membránjai akár 98% visszatartást is eredményeztek.

A szakirodalomban az olajos vizek tisztítására polimer-, illetve a kerámia membránokat is vizsgáltak, melyek számos esetben hatékonynak bizonyultak. A szerves kerámia membránok előnyei a mechanikai-, termikus- és kémiai stabilitás, így alkalmazhatók veszélyes szennyvizek kezelésére is, továbbá ellenállóak a tisztításukhoz alkalmazott erőlyes vegyszerekkel szemben is, és nagy tisztítási hatékonyságot is eredményeznek. A hagyományos kerámia membránok azonban érzékenyek, hátrányuk az eltömődés, ami az olajszennyezett vizek kezelésében különösképp kihívást jelent [Wang et al., 2009].

A polimer membránok előnyeikhez sorolható a gazdaságosság, technikai szempontból pedig a membránok pórusainak szabályozhatósága, aminek a jelentősége a **3. táblázat**ban került bemutatásra. Pórusméretüktől függően alkalmazhatók az emulgeált és diszpergált olajszennyezők eltávolítására is, viszont hátrányuk, hogy az olajcseppek nagy mértékben eltömítik, így a vízfluxus drasztikusan lecsökken [Veréb et al., 2017].

A szerves polimer membránok többnyire két rétegből állnak. A membránok alja erősen porózus – ez biztosítja az ellenállását és a szilárdságát – a felsőbb réteg viszont sokkal vékonyabb és kevésbé pórusos – ez a felület végzi a magát a membránszeparációt [Pendergast, Hoek, 2011]. A különböző polimerek közül a membránszűrésre alkalmasnak bizonyult a

polipropilén (PP), a polivinilidén-fluorid (PVDF), a poliéterszulfon (PES), a politetrafluoroetilén (PTFE/Teflon) stb. [Nascimben Santos et al., 2020]. A felsoroltak közül a PVDF az egyik leggyakrabban alkalmazott membránanyag, ugyanis előnyös a mechanikai szilárdsága, vegyszerálló, termikusan stabil, időtálló, leginkább a víztisztításban használatos [Liu et al., 2011; Kang, Cao, 2014]. Ezek a membránok azonban hidrofób jellegűek, így a hidrofób szennyezők könnyen akumulálódnak a felületén, ami nagyon alacsony fluxust eredményez, ennek ellenére mégis nagyon hatékonyan tisztítják meg az olajszennyezett vizeket. Alkalmazásukban tehát a legnagyobb kihívást a nagyfokú eltömődés okozza, de számos érv szól mellettük, így érdemes foglalkozni a különböző fejlesztésekkel az eltömődés kiküszöbölésére.

A polimer membránok problémakörével az elmúlt évtizedekben nagy számú tanulmányban foglalkoztak és olvashatunk számos ígéretes megoldásról, azonban még több felmerülő problémát meg kell oldani, mint az elválasztási hatékonyság, a lerakódásgátló tulajdonságok, valamint a hosszútávú stabilitás [Pagidi et al., 2014; Veréb et al., 2017].

2.4.1. Olajszennyezők okozta membrán eltömődés

A hagyományos membránok felületén könnyen felhalmozódhatnak az olajcseppek, melyek hidrofób jellegükből kifolyólag vékony rétegben is jelentős vízzáró réteget hozhatnak létre, ami jelentősen lecsökkenti a fluxust és a membrán élettartamát. A membránfelület és a szennyezők között kialakuló kölcsönhatásokat számos fizikai-kémiai tényező befolyásolja: a szennyezőanyag koncentrációja, a membránfelület érdessége, a felületi töltések, a hidrofilitás, valamint a szűrés paraméterei – transzmembránnomás, áramlási sebesség és hőmérséklet, az olajszennyezett vizek tulajdonságainak a vonatkozásában pedig a cseppméret, az ionerősség és a pH is jelentős befolyásoló tényezők. Ezek a körülmények határozzák meg a membrán hatékonyságát, illetve az eltömődésének mértékét, így ezen tényezőket szükséges tanulmányozni a szűrések során. Az eltömődés visszaszorítására alkalmazható például a visszaöblítés (levegővel, vízzel vagy permeátummal), ebben az esetben azonban csak szakaszos üzemben végezhető a szűrés, mivel meg kell állítani a folyamatot a tisztításhoz. További előnyösebb megoldások lehetnek a szennyvíz előkezelése, vagy a membránok tulajdonságainak a módosítása [Ikhsan et al., 2017; Kovács et al., 2018; Nascimben Santos et al., 2020]. A kémiai-, fizikai- vagy biológiai előkezelésekkel jelentősen csökkenthető a szennyezők koncentrációja és/vagy a membrán felületéhez való megtapadása. Például ózonos előkezelést alkalmazva nő az olajcseppek negatív felületi töltése, ami fluxusnövekedést eredményez és csökkenti a szűrési ellenállást [Veréb et al., 2017].

A hidrofób membránfelület miatt a hidrofób anyagok megtapadnak a felületén, így további megoldást jelenthet ennek a módosítása, például hidrofil felület kialakításával méréskelhető a szennyeződések megtapadása. Többféleképp is kivitelezhető a membránok módosítása, egyes eljárásokkal a membrán anyaga az előállítás során módosítható, más módszerekkel viszont a membrán előállítása után módosíthatók a felületi tulajdonságok (4.táblázat) [Liu et al., 2011; Nascimben Santos et al., 2020].

2.5. Membránok módosítására alkalmas módszerek

A membránok módosítására különböző fizikai, illetve kémiai módszerek léteznek. A felület módosítása az ún. *bulk* és *blending* módszerekkel a membrán előállítása során történik, míg a fizikai immobilizációval (*coating*), a plazmakezeléssel és az ún. *grafting* eljárásokkal a kész membrán felülete módosítható (4.táblázat).

4. táblázat: Membránmódosítási módszerek (Forrás: Nascimben Santos et al., 2020)

Membrán módosítása az előállítás során		Felület módosítása a membrán előállítása után		
<i>Bulk</i>	<i>Blending</i>	Felületbevonás	Plazmakezelés	<i>Grafting</i>
Hidrofil funkciók csoportok beépülése	Hidrofil anyagok beépülése a membrán anyagába	Hidrofil réteg kialakulása a membrán felületén	Különböző funkciók csoportok beépülése	Hidrofil monomerek kémiai immobilizálása
Subsztituens csoportok hozzáadása (kötések erősítése)	Hidrofil nanorészecskék hozzáadása	Fizikai immobilizáció	Plazma keletkezése gáz vagy víz ionizációjával	Kovalens kötések a hidrophil monomerek és a membrán felülete között

A fizikai immobilizálás során a módosításra alkalmazott anyagok és a membrán felülete között van der Waals kötés, hidrogénkötés és elektrosztatikus kölcsönhatások, azaz másodlagos kötések jöhetnek létre. Az egyik kivitelezési formája a kész membrán belemártása a módosító vegyületet tartalmazó szuszpenzióba, de megoldható rápermetezéssel, vagy a módosító részecskék nyomás alatt végzett rögzítésével is [Miller et al., 2016]. A felületre immobilizálás hátránya gyakorlati alkalmazás szempontjából, hogy nem tartós módszer, mivel a használattal a gyenge kötések miatt lemosódhatnak a módosító részecskék, így célszerűbb erősebb kötések kialakító felületbevonást alkalmazni [Liu et al., 2011; Fekete et al., 2023; Nascimben Santos et al., 2024].

A polimer membránok módosítására gyakran alkalmazott módszer az ún. *blending*, mely kivitelezése igen egyszerű és olcsó. A módosítást végző vegyület hozzákeverhető a membrán

folyékony prekursor anyagához, így az már a membrán előállításánál beépül annak anyagába [Liu et al., 2011]. Ez a módosítás tehát a membrán fázisinverzióval történő előállításakor végezhető el, amikor a folyékony membránanyagot tenzid oldatba helyezzük, mely hatására eltávozik az oldószer és visszamarad a polimer membránanyag, kialakulnak a pórusok és a hozzáadott részecskék is ottmaradnak. Módosító anyagként alkalmazhatók polimerek (pl. polivinil-alkohol, polivinil-pirrolidon stb.), vagy szervesetlen nanorészecskék, illetve nanokompozitok is (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , szén-nanocső stb.) [Kang, Cao, 2014]. Liang és munkatársai (2013) azt tapasztalták a módszer hátrányaként, hogy a membrán anyagába beépült részecskék a szerkezetben szétszórtnak helyezkednek el, a membrán felületére azonban csak csekély mennyiségben jutnak, így vitatott a módosítás hatékonysága. Shen et al. (2017) tanulmányában felmerül a tartós eltömődésgátló tulajdonság kérdése is a nanorészecskék esetleges kioldódása okán. A hidrofíll polimerrel végzett módosításnál is előfordulnak hátrányok, mivel sokszor szintén polimer membránanyaggal keverve rosszabbak az eredmények, mint a módosítás nélkül.

Kémiai immobilizálással, ún. *grafting* módszerrel – a fizikai módosításokkal szemben – az elsődleges kémiai kölcsönhatások (kovalens kötés) által a membrán felülete tartósan hidrofíllizálható, azonban csak olyan polimer membránokkal végezhető el a módosítás, melyek reaktív funkciók csoporttal rendelkeznek [Evgenia et al., 2022]. Hátránya azonban, hogy a kémiai reakciók bonyolítják a kivitelezést, körülményesebb az eljárás, mivel iniciáló szerekre, katalizátorokra és egyéb vegyszerekre van szükség, így sokkal költségesebb is a fizikai rögzítési módszerekhez képest. Azonban a módszer egyszerűsíthető például nagy energiájú besugárzás alkalmazásával (pl. gamma, UV-C sugárzás), így akár kiválthatók a drága, mérgező vegyszerek és a szigorú reakciókörülmények is [Shen et al., 2017].

Liang et al. (2013) és Shen et al. (2017) a *grafting* módosítás eredményeként a hidrofilitás jelentős javulását tapasztalták, illetve a vizsgált membránok – amellet, hogy a szűrések során magasabb fluxusokat biztosítottak – nagyon jó eltömődésgátló tulajdonságokkal rendelkeztek három szűrésen keresztül is, és akár 80%-os fluxus-visszanyerést mértek desztillált vizes öblítés után. Gokula és munkatársai (2022) vizsgálatuk során azt tapasztalták, hogy a módosított membránnak jelentősen lecsökkent a kontaktszöge, ami fokozta a lerakódásgátló-tulajdonságát, emellet kedvezőbb lett a felületi töltöttsége is. A *grafting*-gal módosított membrán fotokatalitikus aktivitása révén a szennyezők 81%-át le tudta bontani.

A módszertartóssága, többszöri felhasználhatósága és a szűrés paramétereire gyakorolt pozitív hatásai okán érdemesnek tartom további vizsgálatokra, legalkalmasabbnak tűnik az ipari alkalmazásra, ezért ezt a módszert választottam a kutatómunkámhoz.

2.5.1. Nanorészecskékkel módosított membránfelületek

A nanorészecskék membránmódosításokra való felhasználása ma már igen elterjedt módszer, kedvező tulajdonságaik a nagy felület és a számos funkció csoport, melyek előnyösen befolyásolják a pórusszerkezeteket, egyenletes felületbevonással növelik a hidrofilitást és akadályozzák az eltömődést, így megnő a szűrés során jellemző fluxus. Emellett nagy tisztítási hatékonyság érhető el a nanorészecskékkel módosított membránokkal is, ugyanakkor alkalmazásuk gazdaságosnak is bizonyul az olajszennyezett vizek tisztítására [Zhu et al., 2014; Miller et al., 2016].

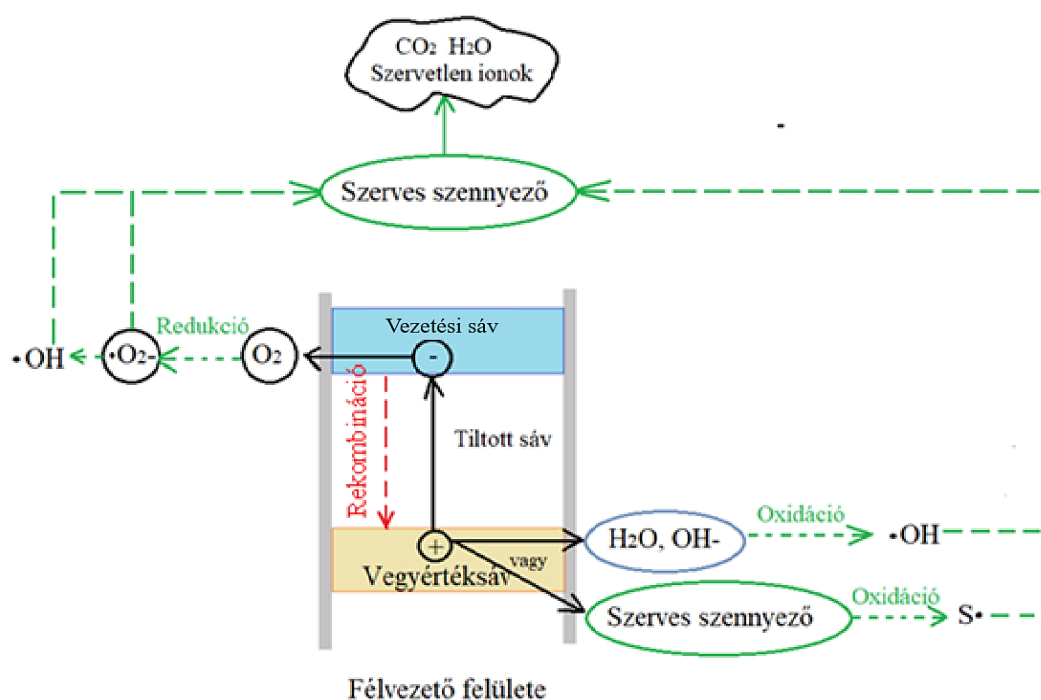
A membránok módosítására legelterjedtebben használt nanorészecskék a TiO_2 , a SiO_2 , a $\text{Mg}(\text{OH})_2$, az Al_2O_3 , a ZnO , a szén nanocső stb. – vagy ezek kompozitjai [Kang, Cao, 2014]. Több nanorészecskére is jellemző a fotokatalitikus aktivitás, melyekből több is alkalmasnak bizonyult a membránok módosítására, mint például a TiO_2 , a WO_3 , a BiOBr , a CuS , a ZnO stb. [Leong et al., 2014]. A fotokatalitikus tulajdonságoknak köszönhetően az ilyen nanorészecskéket tartalmazó membránfelületek megfelelő hullámhosszúságú fénnel való besugárással vegyszermentesen regenerálhatók, ami öntisztuló tulajdonságot eredményezhet. A nanorészecskék további előnye a hidrofil jelleg, ezáltal akadályozzák a hidrofób szennyezők megtapadását [Yu et al., 2018]. Ezzel a módszerrel elkerülhető a szakaszos üzem, nincs szükség folyamatos leállásokra a membrán tisztításához, valamint kiváltható a vegyszerek használata is, melyek további szennyezést okozhatnak és növelik a költségeket [Madaeni, Ghaemi, 2007].

Moslehiani et al. (2015) eredményei alapján olajszennyezett víz szűrésére során mindössze 1% TiO_2 hozzáadásával kétszeres fluxusnövekedés érhető el, 99% feletti tisztítási hatékonyság mellett. Külön kiemelendő, hogy csak a módosított membránokkal tisztult meg kellő mértékben a víz, ami megfelelt az európai uniós előírásnak is ($<5 \text{ mg/L}$). A membránok tisztíthatóságát is összehasonlították: míg a módosítatlan membrán esetében a kiindulási fluxusnak csak a 20%-a volt visszanyerhető visszamosatással, addig a TiO_2 -os membrán esetében 60%-át nyerték vissza a kezdei fluxusnak. Kovács és munkatársai (2018) szintén TiO_2 -dal módosított membránnal kísérleteztek és vizsgálták a UV-fénnyel való regenerálhatóságát. 6 órás bevilágítással a kiindulási fluxus 85-98%-át kapták vissza (sókoncentrációtól függően). További előny, hogy a TiO_2 -os membrán alkalmazásakor az irreverzibilis szűrési ellenállás egy nagyságrenddel kisebb lett a kezeletlen membrán alkalmazásához viszonyítva.

2.5.2. Fotokatalitikusan aktív membránfelületek

A fotokatalitikus membránok fejlesztés alatt álló, korszerű technológiának bizonyulnak, a nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokhoz sorolható fotokatalízis és a membrántechnológia párosításának tekinthetők (2.3.2. *Korszerű kezelési módszerek*). A membránok anyagába- vagy felületére immobilizált fotokatalizátor nanorészecskék biztosíthatják az eltömődött membránok fotokatalitikus regenerálhatóságát. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárás során a vizes közegben képződő oxidáló gyökök elreagálnak a szerves szennyezőkkel, elegendő reakcióidő biztosítása esetén végtermékként ártalmatlan molekulák, víz és szén-dioxid, illetve szervetlen ionok képződnek. Az eljárás előnyei mellett azonban egyelőre nem igazolt az ipari mennyiségű szennyvíz kezelésének kivitelezhetősége, a nagyobb léptékű alkalmazáshoz még számos kísérlet szükséges [Leong et al., 2014].

A fotokatalízis során (1. ábra) megfelelő hullámhosszúságú fotonok – melyek energiája nagyobb a tiltott sáv energiájánál – gerjesztik a katalizátort (jelen esetben a nanorészecskét), ami redoxireakciókat eredményez. Ezek az ún. fotokatalizátorok félvezető tulajdonságúak, melyek természetes vagy mesterséges fotonokkal gerjeszthetők (UV-VIS). Egy nanorészecske akkor jó fotokatalizátor, ha alacsony fényenergia elegendő az elektronok gerjesztéséhez (minél kisebb a tiltott sáv energiája), az elektron/lyuk párok rekombinációja pedig minél lassabban következik be [Molinari et al., 2017].



1. ábra: A fotokatalízis mechanizmusa a félvezető felületén
(Forrás: Nascimben Santos et al., 2020)

A nanorészecske felületére érkező fény hatására az elektronok a vegyértéksávból a vezetési sávba kerülhetnek, helyükön pedig pozitív töltésű ún. lyukak képződhetnek (elektron/lyuk párok). Ezek a pozitív lyukak közvetlenül oxidálhatják a felületen lévő szerves szennyezőket és hidroxid ionokat (vagy a vízmolekulákat), az elektronok pedig a vezetési sávban redukálják az elektron akceptorokat. A folyamat eredményeként erősen oxidáló gyökök képződnek ($O_2^{\cdot-}$, $HO_2^{\cdot}$, $\cdot OH$ [Molinari et al., 2017]), melyek a szerves vegyületekkel elreagálva ártalmatlan molekulákká (H_2O , CO_2 , szulfát, klorid, nitrát, egyéb szervesetlen ionok) bontják azokat [Saïen, Nejati, 2007].

2.5.3. A titán-dioxid nanorészecske

A korábbi fejezetekben említett fotokatalitikus nanorészecskék közül a membránok módosítására leggyakrabban a titán-dioxidot (TiO_2) alkalmazzák, mivel az előállítási költsége alacsony, kémiaiilag stabil és nem mérgező – azonban hosszabb expozíció esetén tüdőkárosodást okozhat [https://chemicalsafety.ilo.org]. Nagy előnye, hogy látható- és UV-A fényforrásokkal is gerjeszthető, így kis energiaközléssel is biztosítja a fotokatalízist. A fotokatalitikus hatékonysága függ a katalizátor felületére jutott fény hullámhosszától és intenzitásától, a fénybesugárzás időtartamától és a szerves szennyezők és a vízben oldott oxigén koncentrációjától, és a katalizátor felületétől. A szakirodalom alapján egyértelműen a minél nagyobb feleletű TiO_2 esetén érhető el magasabb hatásfok, ezért is alkalmazzák a nanoméretű formáját az öntisztuló membránokhoz [Li et al., 2003]. Emellett a TiO_2 hidrofilitásának köszönhetően is széles körben alkalmazott membránmódosító anyag, az olajszennyezett vizek kezelésében is [Kovács et al., 2018].

A titán-dioxiddal kivitelezett fotokatalízist jellemző reakciók:

- (1) $Ti(IV) + e^- \rightarrow Ti(III)$
- (2) $Ti(III) + O_2 \rightarrow Ti(IV) + O_2^{\cdot-}$
- (3) $H_2O + h^+ \rightarrow \cdot OH + H^+$
- (4) $\cdot OH + R \rightarrow \rightarrow \text{intermedier} \rightarrow \rightarrow H_2O + CO_2$
- (5) $O_2^{\cdot-} + R \rightarrow \rightarrow \text{intermedier} \rightarrow \rightarrow H_2O + CO_2$

Az 1.ábrán bemutatott módon redoxireakciók sorozata játszódik le a félvezető felületén. Az elektronok a $Ti(IV)$ -et redukálják $Ti(III)$ -á (1), ami a felületre adszorbeált oxigénnel reagálva szuperoxid gyökiont képezhet (2). Közben a keletkezett lyukak (h^+) a hidroxid ionokkal vagy a vízmolekulákkal reagálva hidroxil gyököket generálhatnak (3). A képződött

gyökök pedig a szerves szennyezőanyagokat (R) hosszú folyamatokon és számos oxidációs köztiterméken keresztül akár vízzé és szén-dioxiddá oxidálják (4,5) [Leong et al., 2014].

A titán-dioxid fotokatalitikus tulajdonságait tekintve hátrány, hogy nem gerjeszthető a napsugárzás teljes spektruma által, csak az UV sugárzás hatására aktiválódik a kívánt mértékben (bár a rutil kristályfázis gerjeszthető a 400-410 nm hullámhosszú látható fénnel is). Hátránya az is, hogy a töltéshordozók rekombinációja gyors, így a gerjesztő fotonok mindössze 1-2 %-a generál gyököket. Utóbbi problémára megoldás lehet a titán-dioxid alapú kompozitok alkalmazása: a töltéshordozók rekombinációja visszaszorítható a gerjesztett elektronok elvezetésével. Erre megoldást jelenthet egy alkalmas félvezető- vagy vezető hozzáadása, mely akár a szűrési paraméterek vonatkozásában is előnyös lehet. Ennek alkalmazásával több tanulmányban pozitív eredményeket értek el különböző festékanyagok, illetve olaj fotokatalitikus bontásában is, valamint jelentős fluxusnövekedésről is beszámoltak már [Gao et al., 2009; Veréb et al., 2019; Fekete L., 2021; Fazekas et al., 2023].

2.5.4. A titán-dioxid – szén nanocső kompozitok

A titán-dioxid fotokatalitikus aktivitásának fokozására megoldást jelenthet a szén nanocsővel (CNT – Carbon Nanotube) alkotott nanokompozitok kialakítása. Habár a CNT hidrofób anyag, a szakirodalomban a membránmódosítás tekintetében számos előnyös tulajdonsága olvasható fotokatalizátorokkal – mint a titán-dioxid – együtt alkalmazva [Gao et al., 2009; Yu et al., 2011; Huang et al., 2018; Veréb et al., 2019; Fekete et al., 2023; Nascimben Santos et al., 2024]. Ezen kívül egyéb jellemzői miatt is kiváló membránmódosító anyag, mivel jó elektromos- és hővezető, javítja a membránstabilitást és ellenáll a kémiai hatásoknak.

A szén nanocsövek két jelentősebb csoportját különböztethetjük meg: az egyfalú (SWCNT - *simple walled carbon nanotube*) és a többfalú (MWCNT - *multi walled carbon nanotube*) szén nanocsöveket. Az SWCNT lényegében henger alakba tekert egy atom vastagságú grafitréteg (grafén), az MWCNT szerkezetében pedig sok ilyen henger koaxiálisan van elhelyezve egymásban. [Aljammar, Yuzakova, 2016]

A CNT-k fotokatalitikus aktivitásra gyakorolt előnyös tulajdonsága két módon magyarázható. Az egyik elmélet szerint a kiváló elektromos vezető tulajdonságuknak köszönhetően a gerjesztett titán-dioxid vezetési sávjából el tudja vezetni és tárolni tudja az elektront, így meghosszabbítva az elektron-lyuk párok élettartamát [Hoffmann et al., 1995]. Egy későbbi tanulmányban pedig arról írnak, hogy a CNT-nek ún. „foto-érzékenyítő” szerepe is lehet, vagyis a CNT képes lehet fotonok hatására elektronokat átadni a TiO_2 -nak, így generálva redoxireakciókat, majd a pozitív töltésű CNT elektront von el a TiO_2 -tól, az így

keletkezett elektron hiány pedig újabb reakciókat indít el [Wang et al., 2005]. Gao és társai (2009), valamint Huang és társai (2018) is TiO_2/CNT nanokompozitokkal vizsgálták festékanyagok bontását 0-20% CNT tartalom mellett. Mindketten 0,5-3% CNT tartalmú nanokompozitoknál figyeltek meg számottevő aktivitásbeli növekedést, e fölötti mennyiségeknél viszont nem fejtette ki pozitív hatását a CNT. A korábbi publikációban 1,5 m/m% CNT esetén volt a legmagasabb a TiO_2 aktivitásának a növekedése (13%).

Veréb és kutatótársai (2019) olajemulziók fotokatalitikus bontását és membránszeparációját vizsgálták 1 m/m% CNT tartalmú TiO_2/CNT nanokompozittal felületmódosított membránokkal. A kísérletek során a KOI és az extrahálható olajtartalom is jelentősen gyorsabban csökkent, mint a tiszta TiO_2 -dal borított membrán esetén. A kompozit alkalmazása a szűrési paraméterekre is kedvező hatással volt: az irreverzibilis ellenállás ötödére, a reverzibilis ellenállás pedig felére csökkent, a fluxus így nagyjából a duplájára nőtt. Egy újabb tanulmányban [Fekete et al., 2023] a kompozit különböző CNT koncentrációjával kísérleteztek, amikor is a 2 m/m% mellett érték el a legkiemelkedőbb eredményeket. Ezzel a kompozit összetétellel háromszor magasabb fluxust értek el az olajemulzió szűrése során, mint a 100% TiO_2 -dal bevont membránnal, emellett az irreverzibilis szűrési ellenállás jelentősen lecsökkent és a reverzibilis ellenállás is minimális volt (egy nagyságrenddel kisebb lett a tiszta TiO_2 réteg által eredményezett ellenálláshoz képest). Továbbá 150 perces UV-A fénnel történő megvilágítással visszanyerték a membrán eredeti vízfluxusát.

Nascimben Santos és társai (2024) is igazolta a 2 m/m% CNT előnyös hatásait a TiO_2 -dal alkotott kompozitban. A *coating*, *bleeding* és *grafting* módosításokat alkalmazva minden esetben megmutatkozott a szűrési- és a fotokatalitikus tulajdonságok jelentős javulása.

2.5.4.1. A funkcionáliszt szén nanocsövek

Fekete et al. (2023) kiváló eredménye a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{2\%}$ kompozittal a CNT negatív felületi zéta potenciáljával volt összefüggésben, ami jelentős taszító erőt eredményezett az ugyancsak negatív felületi töltésű olajcseppek és a membrán felülete között, így megakadályozva az olajcseppek megtapadását a membrán felületén. Esfahani et al. (2015) is megfigyelték a CNT okozta negatívabb membránfelület intenzívebb lerakódásgátló tulajdonságát. Ezen okokból az olajszennyezett vizek szűrésére alkalmazott membránokban érdemes lehet olyan CNT kompozitot használni, melyben a CNT funkciós csoportokkal van módosítva (funkcionáliszt), melyek még negatívabb zeta potenciált eredményeznek.

E céllal Fazekas és kutatótársai (2023) 6 különböző TiO_2/fCNT nanokompozittal módosított PVDF membránt vizsgáltak olajemulzió szűrésére. Minden funkcionáliszt CNT-t

tartalmazó membránnal kimagasló fluxus értékeket értek el a funkciós csoportot nem tartalmazó CNT-hez képest, illetve a tiszta TiO_2 -hoz hasonlítva is. A $\text{TiO}_2/\text{CNT-OH}$ és a $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozitos membránok zeta potenciálja jelentősen negatív volt, -22 mV és -40 mV , míg az olajcseppek $-43,3 \text{ mV}$ -os zeta potenciállal rendelkeztek, így eredményesen nagy taszító erőt sikerült kialakítani. A tanulmányban különböző nyersolajok összetételének a membránszűrésre gyakorolt hatását is vizsgálták. Megállapították, hogy a poláris molekulafrakciókkal rendelkező szénhidrogén-származékok természetes emulgeálószerként működhetnek, így az ilyen komponenseket tartalmazó emulziókban kevésbé volt jellemző a cseppek összetapadása. Azokban az olajokban, melyekben ezek elhanyagolható mennyiségben voltak, az olajcseppek hajlamosabbak voltak az összetapadásra a szűrés során, jelentősebb vízzáró réteget kialakítva a membrán felületén, így jelentős fluxuscsökkenést eredményezve.

Veréb és munkatársai (2019), Fekete és társai (2023), valamint Nascimben Santos és társai (2024) kutatásából is kiderül, hogy fizikai immobilizálással kiváló eredmények érhetők el a TiO_2/CNT kompozitokkal, de a gyakorlati alkalmazás szempontjából célszerűbb volna tartósabb immobilizálási módszert alkalmazni. Erre alkalmasak lehetnek az ún. *blending* és *grafting* módszerek. Fazekas et al. (2023) eredményei pedig azt mutatják, hogy az olajszennyezett vizek szűrésére érdemesebb a funkcionalizált – főleg a $-\text{COOH}$ csoporttal rendelkező – CNT-ket tartalmazó kompozitokat használni.

3. CÉLKITŰZÉS

A bemutatott kísérleti előzményekre alapozva a kutatómunkám céljaként tűzöm ki, hogy a szakdolgozatomban már vizsgált ún. *blending* és *grafting* eljárások alkalmazásával állítok elő TiO_2 -dal, illetve $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{2\%}$ nanokompozittal anyag- és felületmódosított PVDF membránokat a kutatócsoportunk egyik publikációjában már előnyösnek bizonyuló – COOH csoporttal funkcionizált – szén-nanocső felhasználásával, kedvezőbb szűrési paraméterek és nagyobb fotokatalitikus aktivitás reményében.

A kísérleti munka kezdetén a szakdolgozatomban optimalizált paraméterek mellett előállítom a TiO_2 -dal és a $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozittal anyagmódosított (*blending*), és a referenciaként szolgáló PVDF membránokat, majd ezeken végzem el a *grafting* felületmódosítást a $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozittal.

Az előállított membránokkal különböző kőolaj mintákból előállított, 100 mg/L extrahálható olajtartalmú emulziókat szűrök, és vizsgálom az előállítási paraméterek membránszűrésre gyakorolt hatásait, majd a kapott eredményeket összehasonlítom a referencia membránokkal is. Jellemezem a fluxusértékeket, a tisztítási hatékonyságokat (zavarosság), a membránok hidrofilitását és tisztíthatóságát, illetve a különböző szűrési ellenállásokat is.

Az előzetesen bemutatott szakirodalomra alapozva szeretnék többféle modellszennyvizet-, valamint valós olajemulziót is szűrni, illetve különböző pH értékeken is megvizsgálni a szűrési paramétereket. Emellett szeretném ellenőrizni az eltömődött membránok fotokatalitikus regenerálhatóságát is UV-A fénnel való besugárzással.

4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

4.1. Membránok előállítása

4.1.1. Alapanyagok

- PVDF: polivinilidén-fluorid, polimer, *Alfa Aesar*, 64.03 kDa, analitikai tisztaság
- NMP: 1-metil-2-pirrolidon, *Sigma-Aldrich*., $\geq 99,0\%$
- TiO_2 : titán-dioxid, *Evonik Aeroxide P25* (90 m/m% anatáz; 10 m/m% rutil kristályfázis)
- CNT-COOH: karboxil csoporttal funkcionizált szén nanocső (*functionalized carbon nanotube*; *Nanografi MWCN*, (-COOH) funkcionizált, rövid szálú (0,5-2 μm), többfalú, $d=2\text{-}6\text{ nm}$)
- Nátrium-lauril-szulfát: *Molar Chemicals Kft.*, 97,8%
- Akrilsav: *Sigma-Aldrich*, analitikai minőség
- Etilén-glikol: *Scharlau*, EssentQ[®], analitikai tisztaság
- $\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$: kálium-perszulfát, *Scharlab Magyarország Kft.*, analitikai tisztaság

A módosításokhoz alkalmazott $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozitot dörzsmozsárban homogenizáltam, 98 m/m% TiO_2 és 2 m/m% CNT-COOH alkalmazásával (**3. ábra**).



2. ábra: A $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}_{2\%}$ kompozit előállítása dörzsmozsárban

4.1.2. A membránok anyagmódosítása nanorészecskékkel (*blending*)

A membránok anyagmódosításához az ún. *blending* módszert alkalmaztam, mely során a nanorészecskéket a membrán prekursor anyagához kevertem hozzá. Jelen dolgozatomban az általam korábban már optimalizált mennyiségeket használtam az összetevőkből (**5.táblázat**).

5. táblázat: A módosítatlan PVDF membrán előállításához és a blending anyagmódosításához alkalmazott összetétel a membrán-prekurzor szuszpenziókban

Alapanyag	Módosítatlan PVDF		Anyagmódosított PVDF		Forrás
	Mennyiség		Mennyiség		
	[m/m%]	[g]	[m/m%]	[g]	
PVDF por	11,47	4,00	10,88	4,00	Miklós T., 2022
Nanorészecske	-	-	5,11	1,88	
NMP oldószer	88,53	30,90	84,01	30,90	

A folyamat első lépéseként kimértem az alapanyagokat – PVDF por, TiO_2 és/vagy $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}_2\%$ kompozit – 50 mL-es mintatartó üvegekbe (**3.ábra**), majd 4 órán keresztül vákuum-száritószekrényben (*Kambič*), 80°C hőmérsékleten eltávolítottam a porokból a megkötött nedvességet.

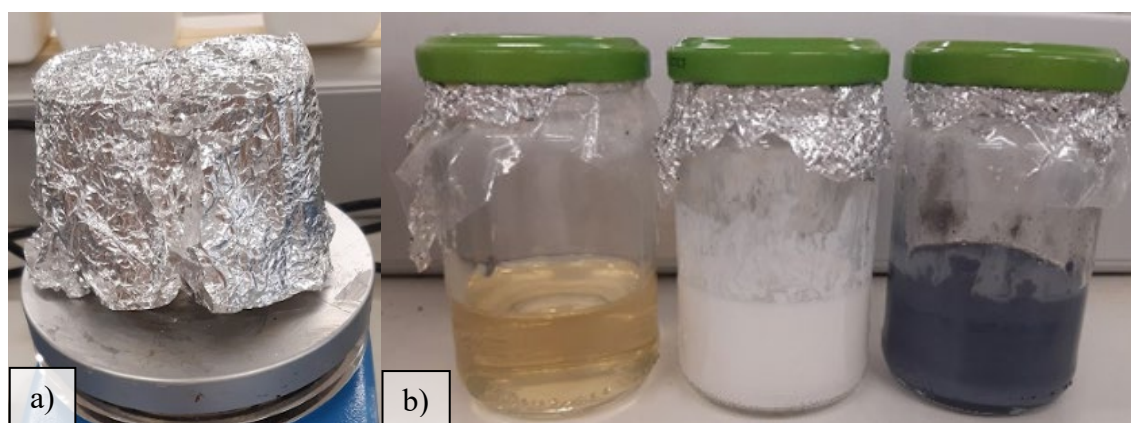


3. ábra: PVDF porok, TiO_2 és $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozit kimérve a szárításhoz

Ezt követően 30,9 g NMP oldószert adtam hozzá a kiszáradt nanorészecskékhez, a módosítatlan referencia membrán esetén pedig a száraz PVDF porhoz, majd az üvegeket lefedtem alufóliával és celofánnal, melyeket a kupakkal rögzítettem. A nanorészecskéket tartalmazó szuszpenziókat 30 percre az ultrahangos kádba helyeztem (*Digital Ultrasonic Cleaner, Shanghai ZX Trading Co, LTD, PS60A*) a homogén szuszpendálás érdekében. Ezután a szuszpenzióhoz hozzáadtam a PVDF port is kevertetés közben, majd 24 órán keresztül fűthető mágneses keverőn hagytam az oldatokat és a szuszpenziókat 60°C -on, lassú kevertetés mellett. Az üvegek lezárva voltak mindvégig, hogy a hő hatására az oldószer ne párologjon el (mivel

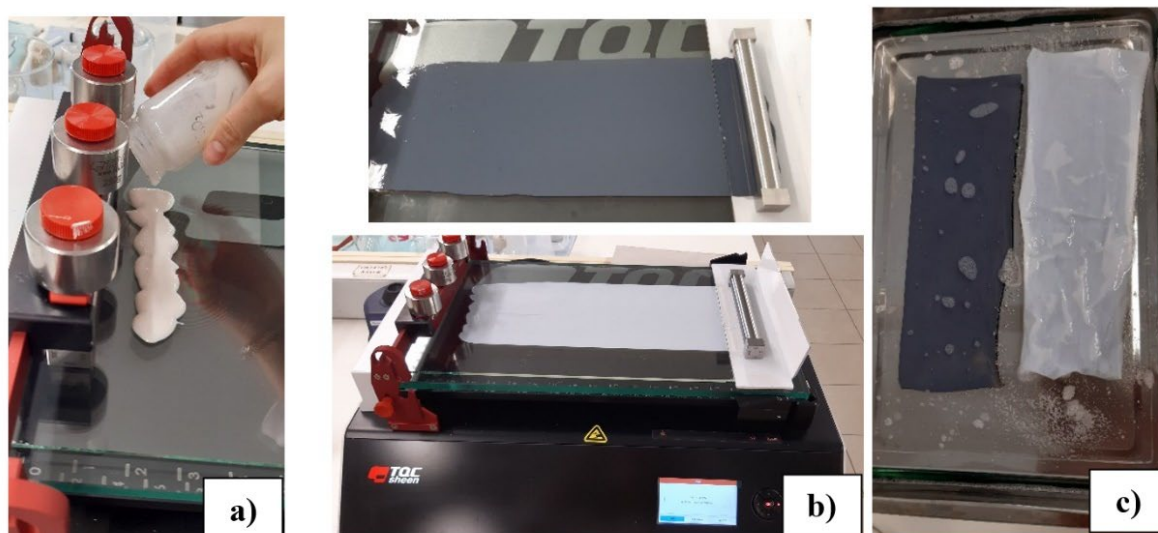
megváltozna a szuszpenzió összetétele, viszkozitása, vagy a polimer is kicsapódhatna), emellett alufóliával fedtem le az üvegeket, hogy a nanorészecskéket az előállítás során ne érje fény. A módosítatlan PVDF membrán előállításához nincs szükség az ultrahangos kezelésre, ugyanis az NMP oldószerben tökéletesen feloldódik a polimer, így PVDF por szárítását és az oldószer hozzáadását követően az ilyen üvegeket egyből a fűthető keverőre helyeztem azonos beállítások mellett.

Az egy napos homogenizálás után eltávolítottam a mágneses keverőbotokat a szuszpenziókból (és az oldatokból) és az ultrahangos kádba helyeztem őket újabb 30 percre. Ez esetben a módosítatlan PVDF membrán prekursor anyagát is ultrahangoztam a nanorészecskéket tartalmazókkal együtt, ugyanis ezen folyamat alatt állnak össze- és távoznak a keverés során létrejött mikro- és makrobuborékok. Ezt követően a prekursorokat visszahelyeztem egy közös fűthető felületre újabb 24 órára (ekkor már kevertetés nélkül), szintén 60°C-ra, alufóliával továbbra is lefedve (**4a. ábra**). Ezalatt távoznak az esetlegesen még jelen lévő buborékok is a folyadékokból. A folyékony membránprekursor oldat és szuszpenziók láthatók a **4b. ábrán**.



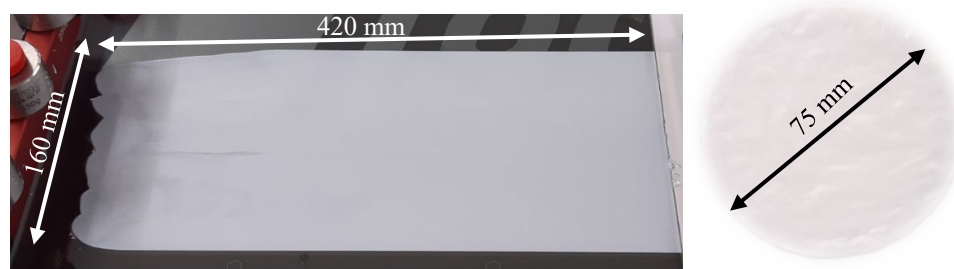
4. ábra: a) Membrán prekursorok 24 órás pihentetése 60°C-on, fénytől elzárva b) Prekursor oldat nanorészecske nélkül (bal oldalon), és a prekursor szuszpenziók TiO₂-dal és TiO₂/CNT-COOH kompozittal (középen és jobb oldalon)

A 2 napos 60°C-os homogenizálás és pihentetés után következik a membránhúzás a TQC Sheen (AB4120 081) membránhúzó berendezéssel, melynek folyamata az **5. ábrán** látható. A berendezés filmhúzó applikátorral („casting knife”, Biugden Laboratory Instrument) egy üveglapra húzza ki a 200 µm vastagságú membrán prekursor réteget.



5. ábra: A membránhúzás folyamata: **a)** A membrán prekursor anyagának kiöntése a „kés” (casting knife) elé **b)** A kihúzott anyagmódosított membránok **c)** A membránok fázisinverziója a nátrium-lauril-szulfát oldatban

A kihúzást követően, 30 másodperc elteltével az üveglappal együtt behelyeztem a folyékony membrán prekursor anyagot a 20°C-os, 3 g/L-es nátrium-lauril-szulfát oldatba, ahol az NMP oldószer diffúziója és a vizes közeg beáramlása által megkezdődött a membrán anyag fázisinverziója és a pórusok kialakulása. A tenzid oldatban egy órát hagytam állni a membránokat, hogy a teljes oldószermennyiség eltávozzon az anyagából, és teljesen lejátszódjon a fázisinverzió, mely során a folyékony membrán-anyag megszilárdult. Ennek eredményeként a kész anyagmódosított membránt 68 m/m% PVDF és 32 m/m% nanorészecske alkotja (a módosítatlan membrán természetesen 100 m/m% PVDF tartalommal rendelkezik). Egy óra elteltével desztillált vízzel alaposan leöblítettem a membránok mindkét oldalát, majd desztillált vízben tároltam őket felhasználásig. A membránok vastagsága 200 μm , szélessége 160 mm, hosszúsága 420 mm, melyből 75 mm átmérőjű, kör alakú szűrőfelületeket vágtam ki (6.ábra).



6. ábra: Az előállított membrán méretei: a membránhúzó készülékkel kihúzott membrán (bal); az ebből kivágott, a szűrésekhez használt membránfelület (jobb)

4.1.3. A membránok felületmódosítása nanorészecskékkel (grafting)

A membránok felületmódosítására az ún. *grafting* módszert alkalmaztam. A módosításhoz egy szuszpenziót állítottam elő a **6.táblázat**ban látható alapanyagokból. A módosító keveréket az előző fejezetben leírtak szerint előállított módosítatlan- és anyagmódosított membránok felületmódosítására használtam.

6. táblázat: Összetevők a grafting felületmódosításhoz használt 20 g szuszpenziókban

Alapanyag	Mennyiség			Forrás
	[m/m%]	[g]	[mL]	
Desztillált víz	75,35	15,07	15,07	Miklós T., 2022
Akrilsav	20,00	4,00	3,81	
Nanorészecske	1,00	0,20	-	
Etilén-glikol	2,65	0,53	0,48	Heng et al., 2021 Gokula et al., 2022
Kálium-perszulfát	1,00	0,20	-	

Az előállított adalékmentes PVDF, valamint a PVDF-TiO₂, illetve PVDF-TiO₂/CNT-COOH anyagmódosított membránokból 10×17 cm-es darabokat vágtam ki (melyek 2 db ~7,5 cm átmérőjű szűrőfelülethez elegendőek – lásd: **6.ábra**), majd egy lapos, zárható üvegedénybe helyeztem őket. Ehhez a mérethez 20 g felületmódosító szuszpenziót állítottam elő (**7.ábra**).



7. ábra: A TiO₂/CNT-COOH tartalmú felületmódosító szuszpenzió a membrán felületén

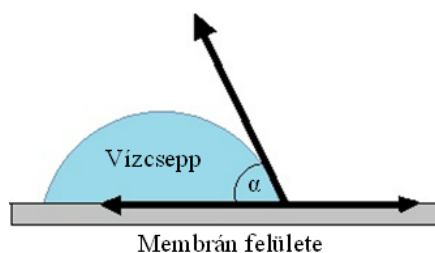
A módosító szuszpenzió előállításához 15,07 g desztillált vízhez hozzáadtam a 4,0 g polimerizálható akrilsavat, majd a 0,2 g nanokompozitot. Alapos kevertetés után 10 percre ultrahangos kádba helyeztem a szuszpenziókat – a nanorészecskék diszpergálása és homogenizálása érdekében. Ezután kevertetés közben hozzáadtam a szuszpenzióhoz az etilén-glikolt és az iniciátor kálium-perszulfátot is [Heng et al., 2021; Gokula et al., 2022]. A felületmódosító szuszpenziókat ráöntöttem az üvegedényekben lévő membránra, majd lezárását

követően bele helyeztem őket egy *Medline Scientific Limited BS-11* típusú rázó gépbe 30 percre, 80 rpm sebességi fokozaton (szobahőmérsékleten). Ezalatt kerül egyenletes eloszlásra a *grafting* szuszpenzió a felületen és a polimerizáció is kezdetét veszi.

A polimer kötések stabilizálása érdekében, a ráztatást követően üveglapra helyeztem a membránokat, majd 30 percig 254 nm hullámhosszú UV-C fénnel sugároztam be őket. A módosítás utolsó lépéseként 16 órára a szárítószekrénybe helyeztem a membránokat, 60°C hőmérsékletre. Az így módosított membránokat száraz állapotukban tároltam a szűrésekig.

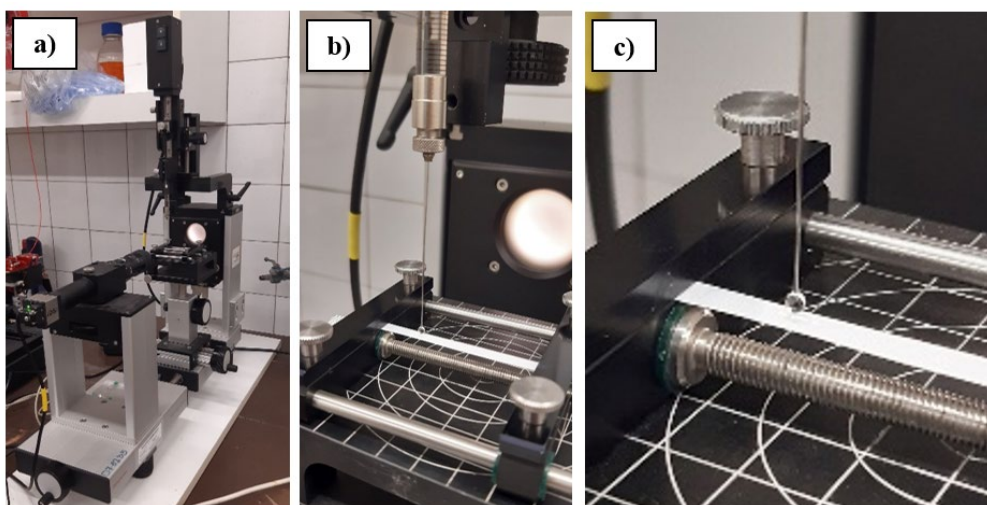
4.2. Membránok felületének jellemzése kontaktszögmérésekkel

A membránok felületének egy fontos jellemzője a hidrofil, illetve hidrofób jelleg. A membránmódosítás egyik fő célja, hogy a felület minél inkább hidrofil legyen (a rögzített hidrofil nanorészecskék által), ami a vízcsepp és a membrán felülete közötti illeszkedési szöggel, más néven a peremszöggel vagy kontaktszöggel (α) jellemezhető számszerűen (8. ábra). Minél kisebb a mért kontaktszög, annál nagyobb a felület hidrofilitása.



8. ábra: A kontaktszög értelmezése

Kutatómunkám során a kontaktszög értékeket egy *Dataphysics Oca 15EC* készülékkel mértem (9. ábra).



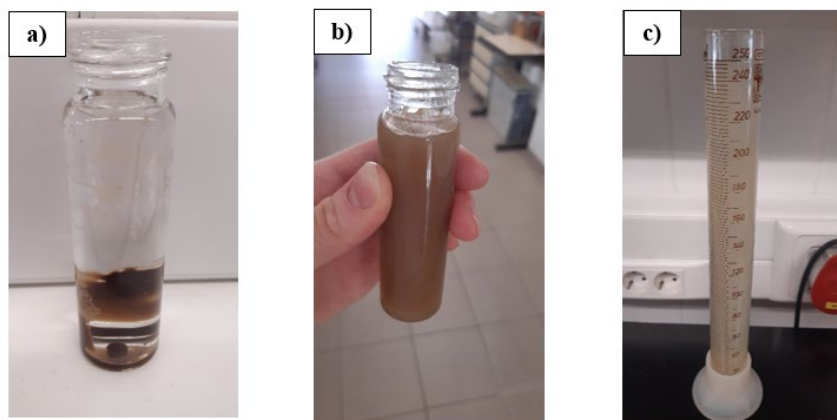
9. ábra: a) *Dataphysics Oca 15EC* laboratóriumi kontaktszögmérő készülék
b) Membrán darab a kontaktszögmérő készülékben c) Előző kinagyítva

A mérések előtt a membránokból ~5 cm hosszú és ~0,5 cm széles darabokat vágtam ki. A desztillált vízben tárolt (anyagmódosított-, illetve módosítatlan PVDF-) membránokból kivágott részeket legalább 24 órán keresztül szobahőmérsékleten szárítottam a mérések előtt (a felületmódosított membránokat kiszárítva tároltam). A berendezés összeköttetésben van a *Dataphysics Contact Angle System OCA15Pro* szoftverrel, melynek segítségével a kamerán keresztül követhető a vízcsepp és a membrán felületének érintkezése, illetve a szoftver ráilleszti az érintőt a vízcseppre és kiírja a kontaktszög értékét. A mérések során mindig 10 μL desztillált vizet cseppentett a készülék a membrán felületére, és mindig azonnali a lecseppenés pillanatában nyomtam rá az illesztésre.

4.3. Olajemulzió előállítása

Dolgozatban a MOL Nyrt.-től kapott nyers kezeletlen kőolajmintákból előállított emulziókat, valamint valós olajszennyezett vizet alkalmaztam a kísérleteimhez. Három különböző nyers kőolajmintát használtam, ezeket A, B, és C jelöléssel láttam el.

A modell emulziók előállításához minden esetben egy 40 mL-es üveg mintatartóba 380 mg-ot mértem ki az adott olajból, majd desztillált vízzel 100-szoros hígítást alkalmaztam, az össztömeg így 38,0 g lett (**10a. ábra**).



10. ábra: A modell szennyvíz előállításának fázisai **a)** Olaj és víz fázisok **b)** Diszpergált fázis **c)** "Olaj a vízben" emulzió

Ebből 1 m/m%-os diszperziót készítettem nagy fordulatszámú keverővel (*Skil F0151415AC*, 35000 rpm, 30 s) (**10b. ábra**). Ezt követően a különböző modell emulziók előállításához eltérő mennyiséget pipettáztam be az 1 m/m%-os diszperziókból egy dupla falú üvegedényben levő desztillált vízbe, közvetlenül az ultrahangos homogenizáló fej alá, intenzív kevertetés és ultrahangos homogenizálás közben (*Hielscher UP200S*, folyamatos üzem, maximális amplitúdó). Az üvegedény két rétege között 25°C-os víz keringett, megakadályozva

az emulzió felmelegedését (**11. ábra**). Az előállított emulziók (**10c. ábra**) extrahálható olajtartalma (TOG/TPH) minden esetben 100 mg/L volt.



11. ábra: Hielscher UP200S ultrahangos homogenizáló készülék emulzió előállításakor

- **„A” olaj:** a diszperzióból 20 mL-t pipettáztam 480 mL desztillált vízhez, mivel csak így lett az előállított emulzió extrahálható olajtartalma 100 mg/L [Fekete L., 2021];
- **„B” és „C” olaj:** a diszperziókból 5 mL-t pipettáztam 495 mL desztillált vízhez, így az extrahálható olajtartalom 100 mg/L volt [Hohner K., 2023];
- **Valós olajemulzió:** Kőolaj kitermeléséből származó ugyancsak ~100 mg/L-es olaj emulzió

A 10 perces ultrahangos homogenizálás mikro- és nanométeres cseppekké emulgeálta az olajat, így létrehozva a membránszeparációs kísérletekhez használt stabil „olaj a vízben” emulziókat. Egy-egy szűrési kísérlethez 250 mL-t használtam fel az olaj emulziókból, így az előállított mennyiségek két szűrésre voltak elegendőek.

4.3.1. Az olajemulziók pH értékének beállítása

Egyes esetekben változtattam a vizsgált emulzió pH értékét, ehhez nátrium-hidroxid (NaOH) és sósav (HCl) oldatokat alkalmaztam. A vizsgált valós olajos szennyvíz kiindulási pH értékétől függően adagoltam a lúgos-, illetve savas oldatokat, hogy előállítsam az 5-ös, 7-es és 9-es pH értékű emulziókat. A pH értékének ellenőrzésére lakmuspapírt használtam.

4.4. Az olajemulziók szűrése, kapcsolódó számítások

4.4.1. A membránszűrés menete

A szűrések kezdete előtt a kör alakú, a reaktor aljába illeszkedő membrán darabot belehelyeztem a Millipore XFUF07601 membránszűrő berendezésbe, majd összeszereltem azt és egy mágneses keverőre helyeztem. A berendezés kivezető nyílásához egy üveg csésze került, ami egy mérlegen helyezkedett el – ide folyt a reaktorból távozó szűrlet/permeátum (**12. ábra**).

A mérleg összeköttetésben van egy számítógéppel, ami a mérleg szoftverének (*KERN BalanceConnection 4*) a segítségével 5 másodpercenként rögzíti a mért tömegeket. Ezeket a program egy táblázatkezelő szoftverbe (*Microsoft Excel*) exportálja, ahova már előre beírtam a fluxusszámításhoz szükséges képleteket, így azokat a kísérletek során nyomon tudtam követni.



12. ábra: Membránszűrés a Millipore XFUF07601 reaktorral

A kísérletek során először a membrán nedvesítése és kompaktálása történik desztillált víz nyomás alatt (0,3 MPa) történő áteresztésével. Amikor állandósult a fluxus, átállítottam a nyomást 0,1 MPa-ra (az emulziók és szennyvizek szűrése során is alkalmazott érték) és 200 mL desztillált víz átengedése során határoztam meg a tiszta membrán kiindulási vízfluxusát.

A fluxus („J”, jellemzően használt mértékegységek: L/(m²h), m³/(m²h)) definíció szerint a membrán egységnyi felületén egységnyi idő alatt átengedett szűrlet/permeátum térfogata, azaz a térfogatáram sűrűsége. Értéke arányos a nyomáskülönbséggel (Δp , [Pa]), ami maga a transzport hajtóereje, valamint fordítottan arányos a dinamikai viszkozitással (η , [Pa·s]) és a szűrés során fellépő teljes szűrési ellenállással (R , [1/m]).

$$J = \frac{\Delta p}{\eta \cdot R} \text{ [m/s]} \quad (1)$$

A fluxus ugyanakkor meghatározható a szűrlet térfogatából (dV), az eltelt időből (dt) és a membrán aktív felületéből (A_m) is.

$$J = \frac{dV}{A_m \cdot dt} \text{ [L/m}^2\text{h]} \quad (2)$$

A kompaktálást és a kezdeti vízfluxus lemerését követően az olajemulzió szűrése következik 350 rpm intenzív kevertetés és 0,1 MPa transzmembrán nyomás alkalmazásával. Az előkészített 250 mL emulzióból ($V_{emulzió}$) mindig 200 mL térfogatot szűrtem le ($V_{szűrlet}$).

$$VRR = \frac{V_{emulzió}}{V_{emulzió} - V_{szűrlet}} \quad (3)$$

Tehát a térfogat sűrítési arány (volume reduction ratio – VRR) minden szűrés végén 5 volt, a fluxusgörbéket ennek a függvényében ábrázoltam.

Ezután a koncentrátumot kiöntöttem, majd szétszereltem a reaktort. A membrán felületéről desztillált vízzel leöblítettem a rátapadt, de intenzív vízszugárral eltávolítható szennyezőket, majd a reaktor minden egységét alaposan megtisztítottam. Ezt követően újra összeszereltem a reaktort, és újra megmértem a desztillált víz fluxusát (350 rpm; 0,1 MPa). A használat előtti ($J_{kezdeti}$) és utáni ($J_{visszanyert}$) vízfluxusok különbségéből kiszámítható, hogy milyen mértékben tömítette el az olaj a membrán pórusait, azaz, hogy a szűrési ellenállások mekkora része az irreverzibilis ellenállás, és erre a fluxusértékre van szükség a fluxus visszanyerési arány (flux recovery ratio – FRR) számításához is.

$$FRR = \frac{J_{visszanyert} \cdot 100}{J_{kezdeti}} [\%] \quad (4)$$

4.4.2. Szűrési ellenállások számítása

A membránszűrés során fellépő teljes szűrési ellenállás értéke (R_{teljes} , [1/m]) a szűrési folyamat során fellépő három fő ellenállástípus összege.

$$R_{teljes} = R_{membrán} + R_{reverzibilis} + R_{irreverzibilis} [m^{-1}] \quad (5)$$

ahol $R_{membrán}$ a membrán tulajdonságaiból származó saját ellenállása (befolyásolják a membrán felületi tulajdonságai, a pórusméret és a pórus sűrűség is), $R_{reverzibilis}$ a membrán felületéről leöblíthető szennyezőréteg okozta ellenállás, $R_{irreverzibilis}$ pedig a membrán felületéről nem lemosható szennyezőréteg, illetve a pórusokban megtapadt szennyezők okozta ellenállás.

A membrán saját ellenállása a desztillált víz fluxusértékéből számítható ki, amit még a tiszta (nem használt, de már kompaktált) membránnal határozunk meg. Az alkalmazott transzmembrán nyomás mellett az alábbi képlettel számolható:

$$R_{membrán} = \frac{\Delta p}{J_w \cdot \eta_w} [m^{-1}] \quad (6)$$

ahol Δp a membrán két oldala közötti nyomáskülönbség [Pa], J_w a desztillált víz fluxusértéke [$m^3/(m^2 \cdot s)$] a tiszta membránnal szűrve, η_w pedig a víz adott hőmérsékletéhez tartozó viszkozitása [$Pa \cdot s$].

Az irreverzibilis ellenállás kiszámításához a membrán használata után jellemző desztillált vizes fluxusértékre van szükség:

$$R_{irreverzibilis} = \frac{\Delta p}{J_{wA} \cdot \eta_w} - R_{membrán} [m^{-1}] \quad (7)$$

ahol Δp a membrán két oldala közötti nyomáskülönbség [Pa], J_{wA} a desztillált víz fluxusa a használatot követő öblítés után [$m^3/(m^2 \cdot s)$], η_w pedig a szennyvíz viszkozitása [$Pa \cdot s$].

A reverzibilis ellenállás meghatározásához az olajos szennyvíz szűrése során mért fluxusérték szükséges:

$$R_{reverzibilis} = \frac{\Delta p}{J_{végtelen} \cdot \eta_f} - R_{irreverzibilis} - R_{membrán} [m^{-1}] \quad (8)$$

ahol $J_{végtelen}$ az emulzió szűrése során jellemző fluxus [$m^3/(m^2 \cdot s)$] (VRR=5), η_f pedig a tisztítandó víz viszkozitása [$Pa \cdot s$].

4.5. Permeátumok vizsgálata, tisztítási hatékonyság jellemzése

4.5.1. Zavarosság

A szűrések során elért tisztítási hatékonyságok jellemzésére egy *Hach 2100N* típusú nefelometriás (NTU – *nephelometric turbidity*) zavarosságmérőt (**13. ábra**) használtam, ami a lebegő részecskék fényszórása alapján méri a folyadékok zavarosságát, tehát a műszer a vízben lévő lebegőanyagokról ad információt. A tisztítási hatékonyság az olajemulzió és a szűrlet zavarosságértékeinek az arányából számolható ki a következő képlet segítségével:

$$\eta = \left(1 - \frac{Z_{szűrlet}}{Z_{emulzió}}\right) \cdot 100 [\%] \quad (9)$$

ahol η a tisztítási hatékonyság, $Z_{szűrlet}$ a szűrlet/permeátum zavarossága, $Z_{emulzió}$ pedig az olajemulzió, azaz a modellszennyvíz kezdeti zavarosságértéke.



13. ábra: Hach 2100N típusú nefelometriás zavarosságmérő készülék

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

5.1. TiO_2 -dal és $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozittal végzett membránmódosítások jellemzése

Kutatómunkám elején, az 5.1.1. és az 5.1.2. fejezetekben bemutatott szűrésekhez az „A” jelölésű olajat alkalmaztam a modell szennyvizek (emulziók) előállításához, mivel a korábbi kutatómunkám során is ezzel olajmintával végeztem a kísérleteimet [Miklós T., 2022].

5.1.1. Anyagmódosítás (blending) TiO_2 -dal és a $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozittal

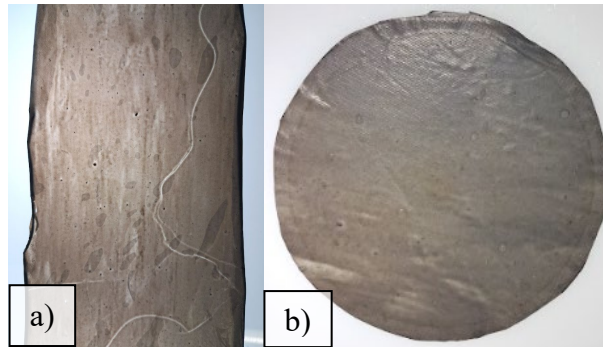
A PVDF membránok anyagmódosítását elvégeztem a $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozittal és „csak” TiO_2 nanorészecskékkel is. Kutatómunkám elején a membrán prekursor szuszpenziók előállításakor még 10 percig diszpergáltam a nanorészecskéket az ultrahangos kádban, kísérleteim során azonban azzal szembesültem, hogy a $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ nanokompozit esetén nem volt elegendő ennyi idő a megfelelő mértékű diszpergáláshoz és homogenizáláshoz, így a membrán anyaga aggregátumokat tartalmazott, ezért az ilyen szuszpenzióból húzott membránréteg lyukacsos és inhomogén lett, emiatt pedig igen alacsony tisztítási hatékonyságot is eredményezett (7.táblázat; 14a.ábra). A TiO_2 részecskéket ennél eredményesebben sikerült eloszlatni, viszont ez esetben is tapasztaltam némi inhomogenitást a 10 perces ultrahangozás esetén, az aggregátumok miatt ekkor sem lett megfelelő a tisztítási hatékonyság. Ezen okokból kifolyólag megnöveltem az ultrahangozás idejét 30 percre. Ennek eredményeként a TiO_2 homogenizálása megoldódott, a nanokompozittal viszont a hosszabb ultrahangozás ellenére is csak egyetlen sorozatban sikerült elérni megfelelő homogenitást és tisztítási hatékonyságot, viszont még ezt követően is legtöbbször inhomogének és aggregátumosak voltak ezek a membránok (7.táblázat; 14b.ábra).

7. táblázat: A 10- és 30 perc ultrahangozással, valamint a $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ és TiO_2 nanorészecskékkel végzett anyagmódosítással (blending) elérhető tisztítási hatékonyságok

UH ideje [perc]	Emulzió kezdeti zavarossága [NTU]	$\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ blending		TiO_2 blending	
		Permeátum zavarossága [NTU]	η [%]	Permeátum zavarossága [NTU]	η [%]
10	216	107,0	50,46	7,60	96,48
30	227	0,206	99,91	0,166	99,93
	225	5,76	97,44	0,125	99,94
	222	13,5	93,92	0,134	99,94

Az anyagmódosítás eredményei és a tapasztalt homogenizálási nehézségek alapján megállapítottam, hogy a $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozit – az általam alkalmazott mennyiségben – nem megfelelő a *blending* módszer kivitelezéséhez, így bár az egyetlen jól sikerült membránt felhasználtam az 5.1.2.-es fejezetben bemutatott kísérletek elvégzéséhez, azonban a

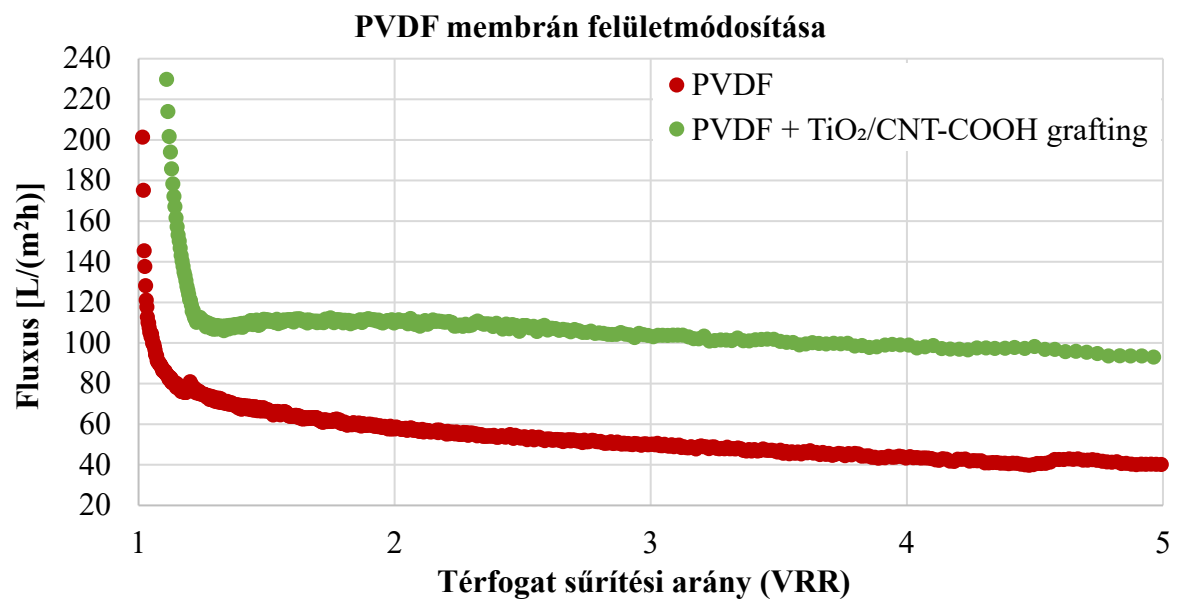
továbbiakban nem alkalmaztam anyagmódosításra, ehhez a módszerhez mindig a TiO_2 -ot használtam 30 perces ultrahangos homogenizálást alkalmazva.



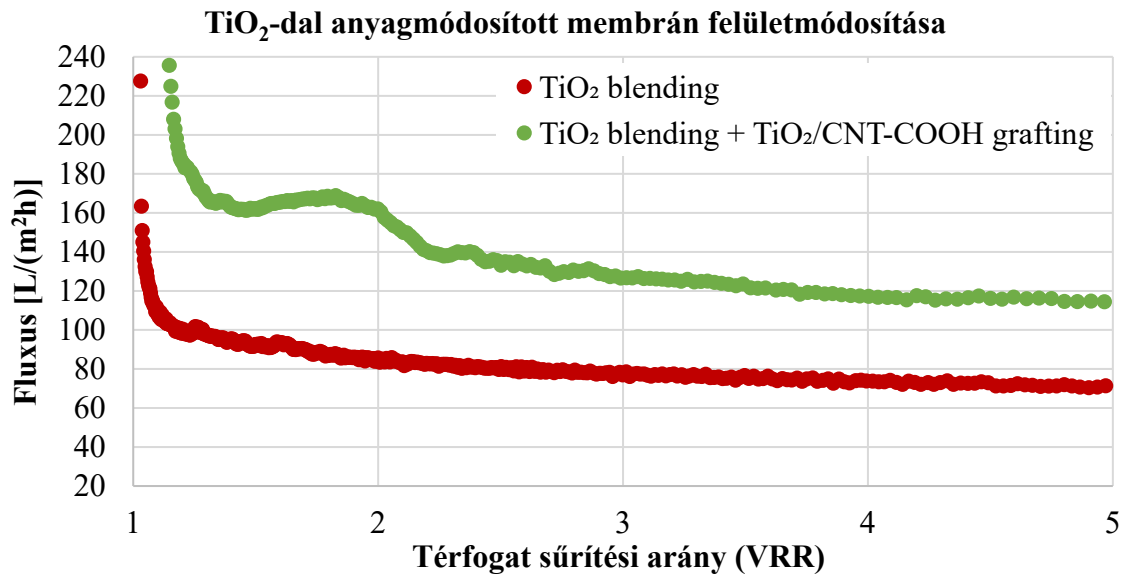
14. ábra: $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozittal anyagmódosított membránok a) 10 perces ultrahangozással előállított membránanyag b) 30 perces ultrahangozással előállított membránanyag

5.1.2. Felületmódosítás (grafting) a $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozittal

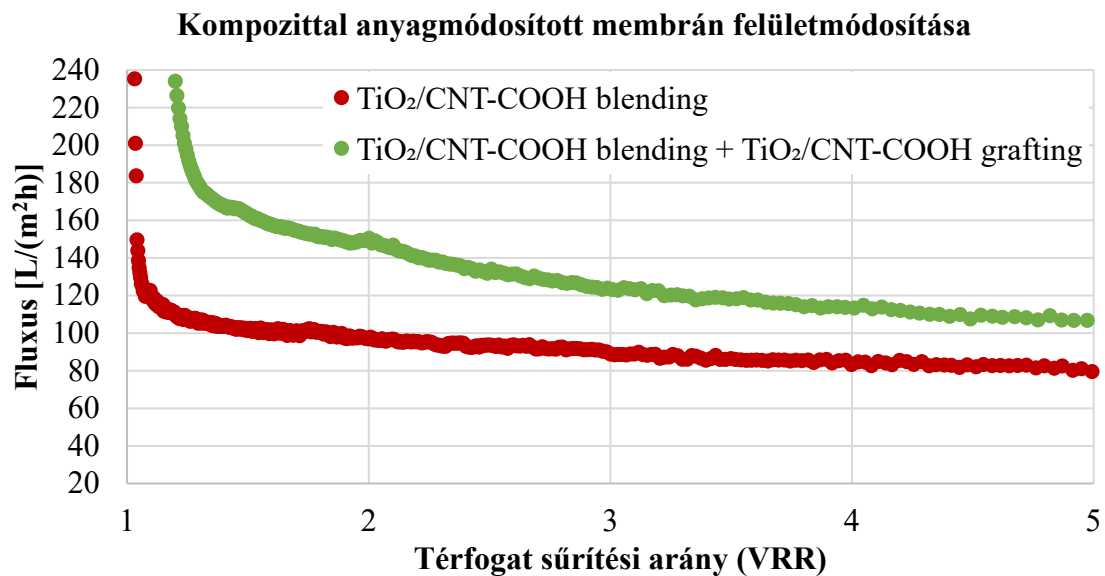
A $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozittal végzett *grafting* felületmódosítást 3 különböző membránon végeztem el: módosítatlan PVDF-, TiO_2 -dal anyagmódosított PVDF-, valamint $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozittal anyagmódosított PVDF membránok felületén. Ebben a fejezetben több vizsgálati szempontból összehasonlítom, hogy a kompozitos felületkezelés milyen hatással van a különböző alapmembránokra. A fluxusgörbéket bemutató ábrákon az x tengelyeket úgy állítottam be, hogy a fluxusok közötti különbségek jól látszódnak, így azonban a kezdeti fluxusértékek nem látszódnak, de azok a **8.táblázat**ban megtalálhatók.



15. ábra: A módosítatlan PVDF membrán és a nanokompozittal felületmódosított (grafting) membrán alkalmazásakor mért fluxusgörbék az „A” olajemulzió szűrése során



16. ábra: A TiO₂-dal anyagmódosított (blending) és a nanokompozittal is felületmódosított (grafting) membrán alkalmazásakor mért fluxusgörbék az „A” olajemulzió szűrése során

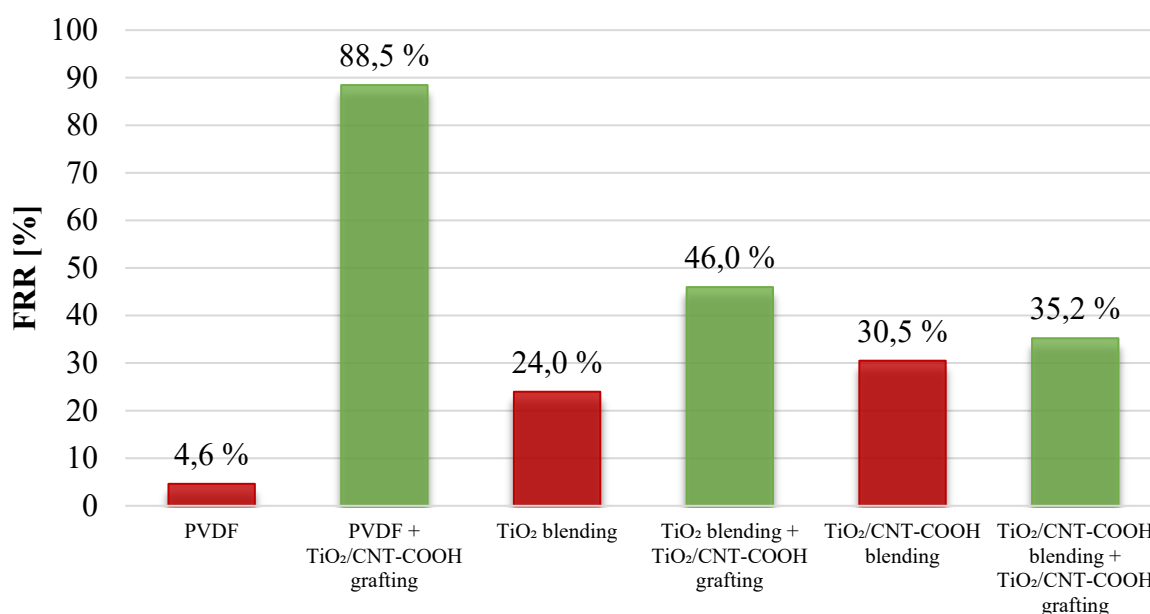


17. ábra: A TiO₂/CNT-COOH kompozittal anyagmódosított (blending) és a nanokompozittal felületmódosított (grafting) membrán alkalmazásakor mért fluxusgörbék az „A” olajemulzió szűrése során

Mindegyik grafikonon látható, hogy a felületmódosítással minden alapmembránhoz képest sikerült nagyobb fluxusértékeket biztosítani (**15-16-17.ábra**), annak ellenére is, hogy a grafting módszerrel kezelt membránok kiindulási fluxusértékei minden esetben jelentősen kisebbek voltak az alapmembránokhoz viszonyítva (**8. táblázat**). A PVDF membrán fluxusa több, mint a duplájára növekedett a felületmódosító TiO₂/CNT-COOH kompozit hatására (VRR=5-nél 40 helyett 93 L/(m²h) fluxust mértem), a TiO₂ blending membrán fluxusa ~60%-

kal lett magasabb a felületkezelés hatására (VRR=5-nél 71 helyett 114,5 L/(m²h) értéket mértem), míg a TiO₂/CNT-COOH kompozittal anyag- és felületmódosított membrán esetében ~30%-kal mértem nagyobb fluxust (106,5 L/(m²h)), mint a kompozittal „csak” anyagmódosított (de nem felületmódosított) membrán alkalmazásánál (80,7 L/(m²h)).

A fluxus visszanyerési arányok vonatkozásában is egyértelműen megállapítható, hogy minden vizsgált membrán esetén kedvező volt a TiO₂/CNT-COOH kompozittal történő felületmódosítás (*grafting*), melynek hatására a membránokról sokkal hatékonyabban lehetett leöblíteni az olajos szennyezéseket. Ezáltal a módosítatlan PVDF membrán esetén 19-szer nagyobb, valamint a TiO₂-dal anyagmódosított, illetve a TiO₂/CNT-COOH kompozittal anyagmódosított membránok tekintetében 92- és 15%-kal nagyobb FRR értékeket eredményezett a felületmódosítás (**18.ábra**).



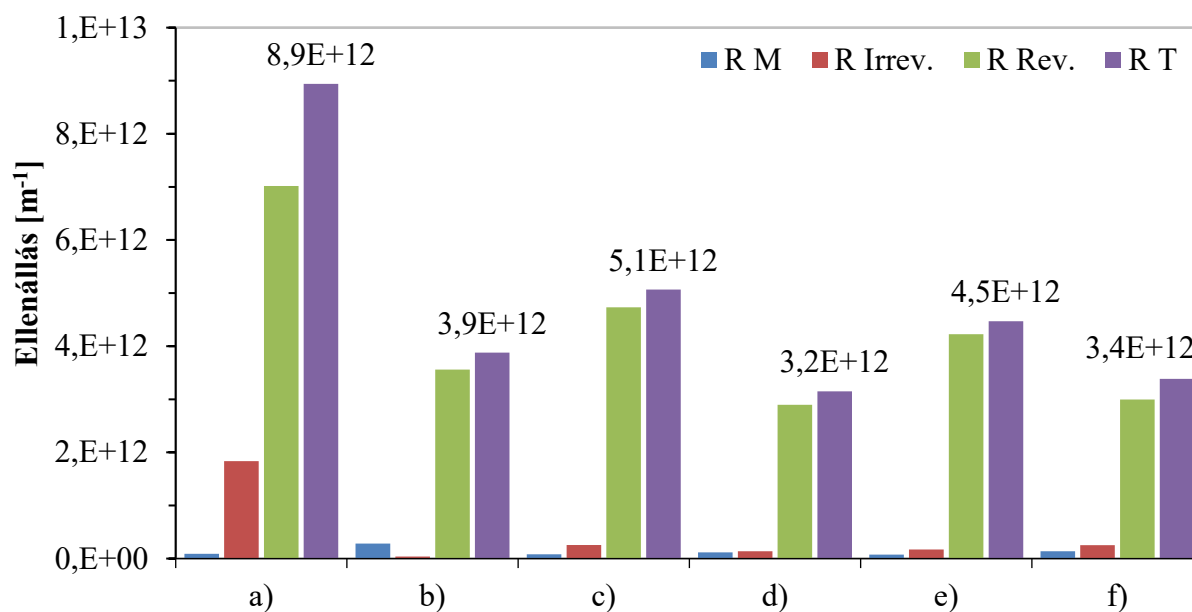
18. ábra: Az alkalmazott alapmembránok és a TiO₂/CNT-COOH kompozittal felületmódosított membránok fluxus visszanyerési arányai (FRR) desztillált vizes mosással

Az FRR érték tehát a kompozittal anyagmódosított membrán esetében növekedett legkevésbé a felületmódosítás hatására (30,5%-ról 35,2%-ra), míg a módosítatlan alapmembránnál figyelhető meg a legjelentősebb javulás. Azonban minden paramétert – fluxusokat és fluxus visszanyerési arányokat is – figyelembe véve a TiO₂ blending+TiO₂/CNT-COOH grafting membrán volt a legígéretesebb. A felületkezelt membránok közül ennek volt a legnagyobb a kiindulási- és a végső fluxusa is, illetve a használat utáni desztillált vizes mosással is ezzel sikerült visszanyerni a legmagasabb fluxusértéket. A könnyebb megérthetőség érdekében a felsoroltakat összefoglaltam a **8.táblázatban**.

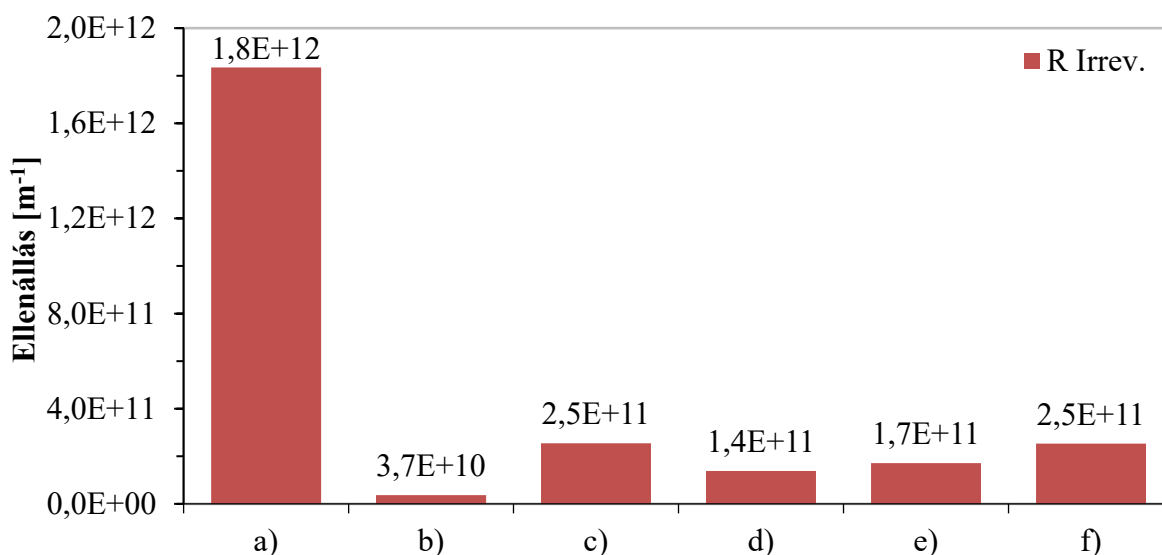
8. táblázat: A különböző alapmembránok és a $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozittal felületmódosított membránok alkalmazásakor mért szűrési paraméterek (fluxusok és fluxus visszanyerési arányok – FRR értékek) az „A” olajemulzió szűrése során

Membrán	Használat előtti fluxus [$\text{L}/(\text{m}^2\text{h})$]	Állandósult fluxus [$\text{L}/(\text{m}^2\text{h})$]	Használat utáni fluxus [$\text{L}/(\text{m}^2\text{h})$]	FRR [%]
a) PVDF	4061,5	40,3	187,5	4,6
b) PVDF + $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ grafting	1273,1	93,0	1126,0	88,5
c) TiO_2 blending	4489,0	71,2	1076,3	24,0
d) TiO_2 blending + $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ grafting	3065,1	114,5	1409,3	46,0
e) $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ blending	4805,7	80,7	1465,9	30,5
f) $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ blending + $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ grafting	2619,7	106,6	922,8	35,2

Az olajemulzió szűrése során fellépő szűrési ellenállásokat (membrán ellenállás – R M; irreverzibilis ellenállás – R Irrev.; reverzibilis ellenállás – R Rev.; teljes ellenállás – R T) a **19.ábrán** szemléltetem, a feltüntetett számértékek a teljes szűrési ellenállásokat mutatják (R T oszlop). Az irreverzibilis ellenállásokat külön, kinagyítva a **20.ábrán** is bemutatom.



19. ábra: A számított szűrési ellenállások az „A” olajemulzió szűrése során

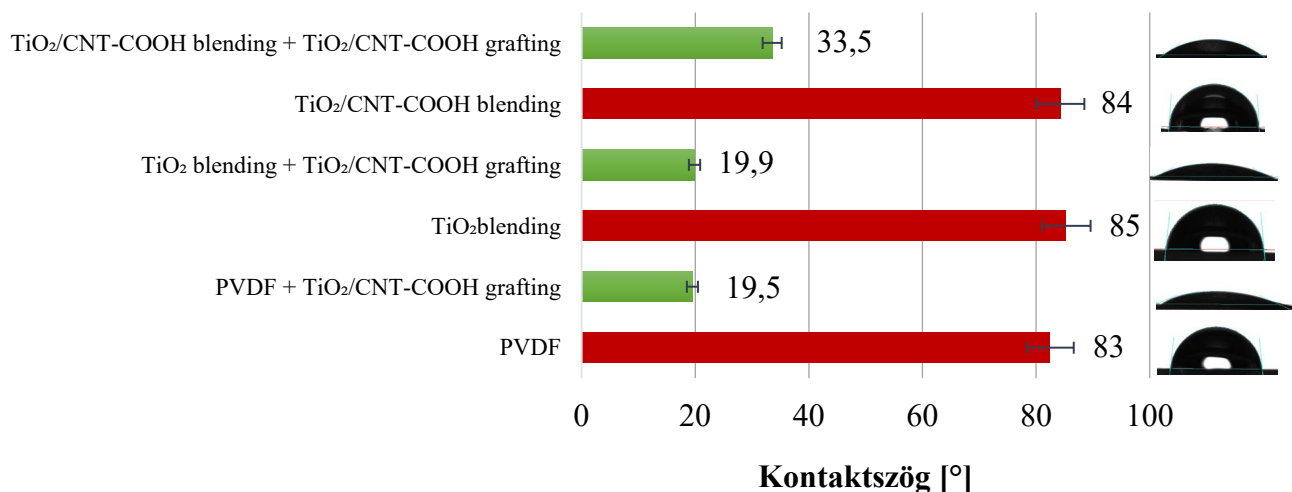


20. ábra: Irreverzibilis szűrési ellenállások az „A” olajemulzió szűrése során

Az ábrákon látható, hogy mindegyik membránmódosítással sikerült jelentősen csökkenteni a szűrések során fellépő ellenállásokat. A teljes szűrési ellenállások (R T) a legtöbb esetben legalább a felére csökkentek, az irreverzibilis ellenállások (R Irrev.) pedig 1- vagy akár 2 nagyságrenddel is alacsonyabbak lettek a módosítatlan PVDF membránhoz képest. A legkisebb teljes ellenállás a d) *TiO₂ blending+TiO₂/CNT-COOH grafting* membránnal volt elérhető, a legalacsonyabb irreverzibilis ellenállást pedig a b) *PVDF+TiO₂/CNT-COOH grafting* membrán eredményezte, de közvetlenül ezt követi a sorban a már említett, legkisebb teljes ellenállást eredményező, d) jelölésű membrán.

Az eredményekből megállapítható, hogy mindegyik módosítással sikerült olyan felületeket kialakítani, melyeken kevésbé tapadnak meg az olajcseppek, a teljes szűrési ellenállások jelentős részét a reverzibilis szűrési ellenállás teszi ki, míg az irreverzibilis szűrési ellenállás a módosított membránok esetén igen alacsony.

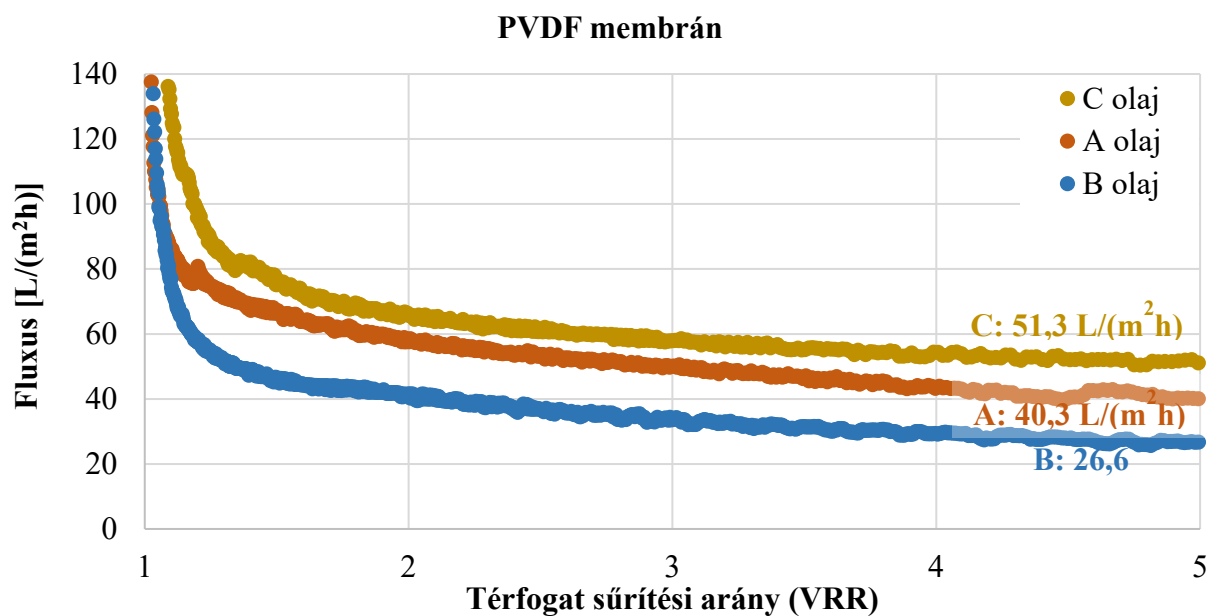
A **21. ábrán** bemutatott kontaktszög értékekkel jellemzem a membránfelületek hidrofilitását. Látható, hogy csak az anyagmódosítás hatására nem változott a hidrofilitás (a módosítatlan membránhoz képest), így megállapítható, hogy a nanorészecskék döntő hányada a *blending* módszer esetén a membrán anyagában oszlik szét és csekély mennyiségben kerülnek a felületre. A *TiO₂/CNT-COOH* kompozittal való felületmódosítás hatására azonban minden alapmembrán esetén jelentősen lecsökkent a kontaktszög, így sokkal hidrofílebb felület volt kialakítható. Megemlítendő, hogy bár mindegyik alapmembrán azonos felületkezelést kapott, a *TiO₂ blending+TiO₂/CNT-COOH grafting* membrán felülete kevésbé lett hidrofíli a másik két membránéhoz képest. Ez vélhetően a felületmódosított és/vagy már az alapmembránok felületi érdességével hozható összefüggésbe, amit a jövőben szeretnénk AFM mérésekkel vizsgálni.



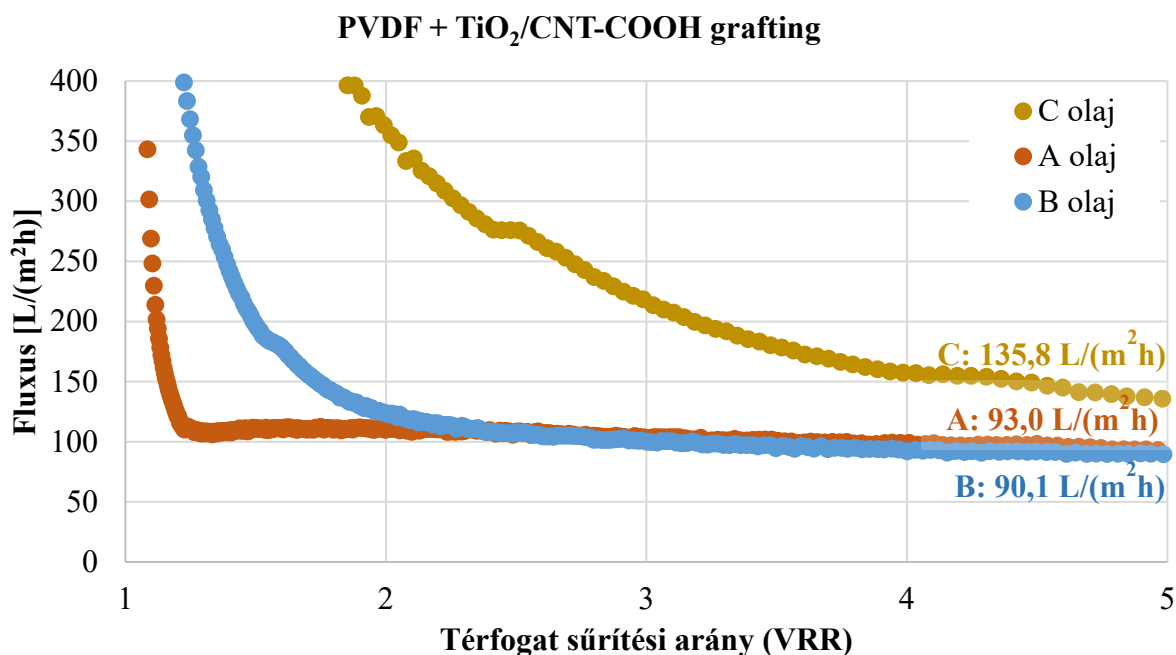
21. ábra: A vizsgált membránok kontaktszög értékei

5.2. Különböző olajmintákból készített emulziók membránszűrése

A gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából fontosnak tartottam megvizsgálni, hogy különböző olajminták esetén is előnyös-e a kompozitos felületmódosítás. Ezért ebben a kísérletsorozatban 3 különböző kőolajból készítettem emulziókat (A-B-C olaj), majd szűrtem őket a módosítatlan- és a TiO₂/CNT-COOH kompozittal felületmódosított PVDF membránokkal (**22-23.ábra**). A fluxusgörbéket most is az alsó részükre ránagyítva ábrázoltam.



22. ábra: A, B, C olajokból készült emulziók szűrése során mért fluxusgörbék a módosítatlan PVDF membrán alkalmazásakor



23. ábra: A, B, C olajokból készült emulziók szűrése során mért fluxusgörbék a nanokompozittal felületmódosított PVDF membrán alkalmazásakor

Mindegyik vizsgált olajemulzió esetén megfigyelhető a TiO₂/CNT-COOH kompozitos felület előnyös hatása, ugyanis ~2,3–3,4-szer magasabb végső fluxusértékeket biztosított a módosítás nélküli membrán fluxusértékeihez viszonyítva (22-23.ábra), emellett a fluxus visszanyerési arányokra (FRR értékekre) is kimondottan pozitívan hatott a felületmódosítás mindhárom olajemulzió esetében (9.táblázat).

9. táblázat: Módosítatlan- és felületmódosított PVDF membránok alkalmazásakor mért fluxus visszanyerési arányok (FRR értékek) a különböző olajemulziók szűrésnek a vonatkozásában

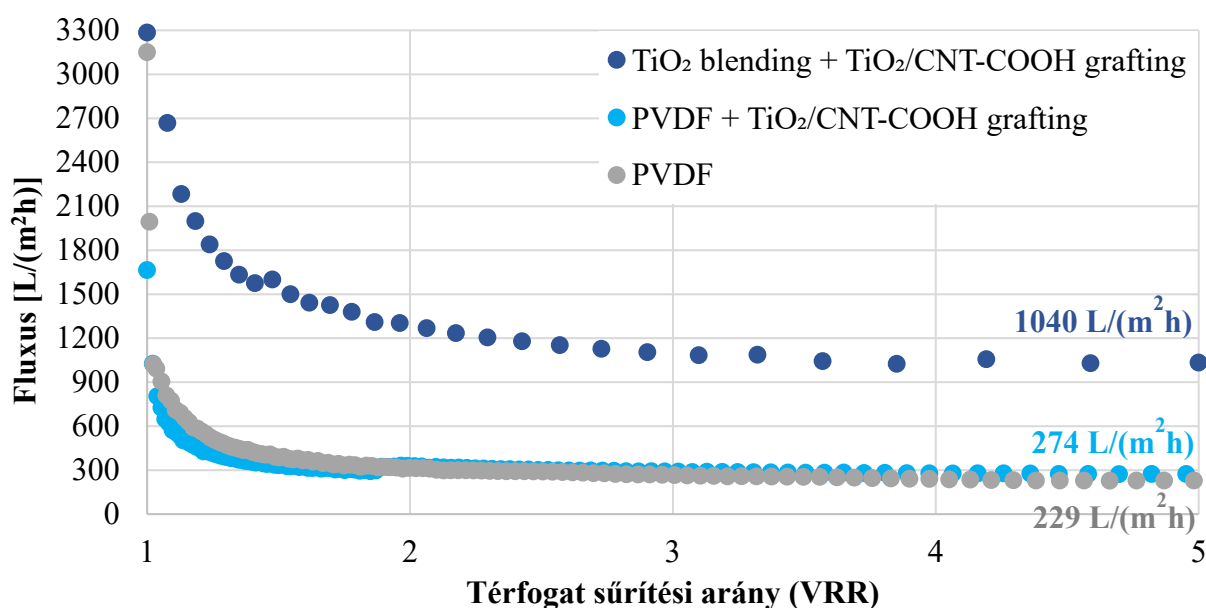
Membrán	FRR [%]		
	A olaj	B olaj	C olaj
PVDF	4,6	11,8	21,2
PVDF + TiO ₂ /CNT-COOH grafting	88,5	45,4	58,2

A legmagasabb fluxusértékeket mindkét vizsgált membrán esetén a „C” olajból készített emulzió szűrése során mértem. Ennél az olajnál a felületmódosítás hatására több, mint 2,5-szer nagyobb fluxust biztosított a felületmódosított membrán (VRR=5-nél), illetve a fluxus visszanyerési arány (a membrán tisztíthatósága) is hasonló mértékben javult a felületmódosítás hatására. A kompozitos felület legnagyobb mértékű fluxusnövelő hatása azonban a „B” olaj esetén mutatkozott meg (~3,4-szeres növekedés), de a 3. (A) olaj esetén is hasonló mértékű (több mint kétszeres) volt a fluxusnövekedés (22-23.ábra). Ugyanakkor az FRR érték

vonatkozásában ennél az olajnál figyelhető meg legkiemelkedőbb változás a felületmódosítás eredményeként, ugyanis közel 20-szor nagyobb fluxusvisszanyerés volt megfigyelhető a módosítatlan membrán esetén mért FRR értékhez képest, tehát ez az olaj tömítette el legjobban a módosítatlan membránt, viszont legkevésbé a $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ kompozittal felületmódosított membrán. A kísérletsorozat eredményeként összességében megállapítható, hogy a kompozittal történő felületmódosítás előnyös hatása érvényesül többféle olajösszetétel esetében, a tapasztalt különbségek ok-okozati összefüggéseinek a feltárására azonban mindenképpen érdemes lenne részletesen analizálni az egyes olajminták összetételét.

5.3. Valós olajszennyezett víz membránszűrése

A gyakorlati alkalmazhatóság vizsgálatát továbbra is szem előtt tartva, a különböző olajokból készített modellszennyvizek (olajemulziók) jellemzését követően célszerűnek tartottam valós – ipari tevékenységből, kőolajkitermelésből származó – olajszennyezett vízzel is végezni vizsgálatokat. Ehhez az előző fejezetben vizsgált két membrántípus mellett a TiO_2 blending + $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ grafting membránnal is végeztem kísérleteket, a szűrések során mért fluxusgörbék a **24. ábrán** láthatók. A fluxusok elemzése előtt kiemelő, hogy a vizsgált membránok mindegyike 99% feletti hatékonysággal távolította el az olajszennyeződéseket.



24. ábra: Kőolajkitermelésből származó olajszennyezett víz szűrése során mért fluxusgörbék módosítatlan-, felületmódosított-, valamint anyag- és felületmódosított membránok alkalmazásakor

Jelen esetben nem mutatkozott az előző fejezetekben tapasztalt jelentős különbség a módosítatlan és a csak felületmódosított PVDF membránok alkalmazása között. Ellenben a TiO_2 -dal anyagában- és kompozittal felületmódosított membránnal (TiO_2 blending +

TiO₂/CNT-COOH grafting) kimagaslóan jó eredményeket értem el: a végső fluxus értéke reprodukálhatóan 1000 L/(m²h) felett volt. Emellett az FRR értéke is kiemelkedő, ugyanis a szűrés utáni desztillált vizes mosással 80,6%-át visszanyertem a kiindulási fluxusértéknek, csak felületmódosított membrán esetén ez mindössze 33,6% volt. A következő fejezetben mutatom be ezeknek a membránoknak a fotokatalitikus regenerálhatóságát.

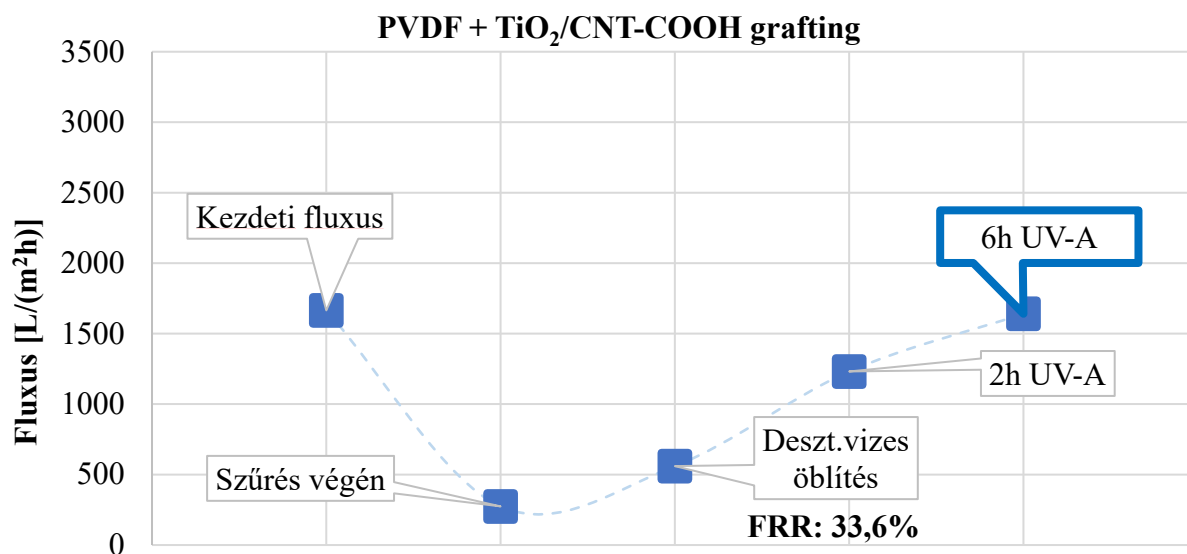
5.4. A felületmódosított membránok fotokatalitikus regenerálása

Az előző fejezetben bemutatott valós olajszennyezett víz szűrését követően vizsgáltam a felületmódosított membránok fotokatalitikus regenerálhatóságát is. A szűrést követően desztillált vízzel alaposan leöblítettem az eltávolítható szennyeződések, majd egy kerámia edény aljába víz alá merítettem a membránokat (egy O gyűrűvel lefogatva őket) és ~7 mW/cm² intenzitású UV-A fénnel sugároztam be a felületüket (**25.ábra**).



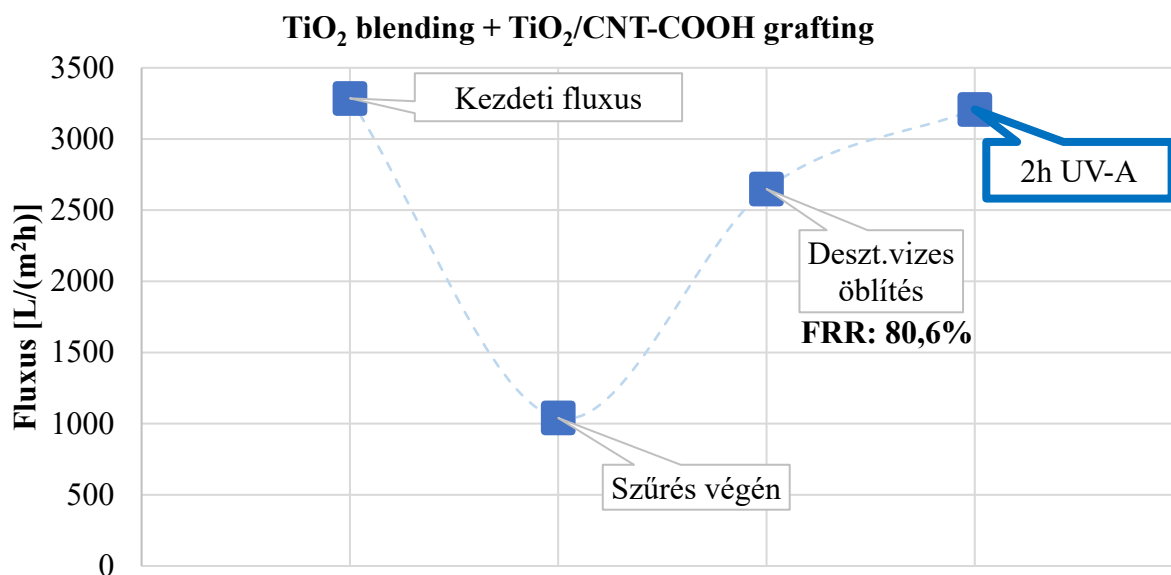
25. ábra: A valós olajszennyezett víz szűrésére felhasznált *TiO₂/CNT-COOH* kompozittal felületmódosított membrán besugárzása UV-A fénnel

Csak felületmódosított membrán esetén (*PVDF + TiO₂/CNT-COOH grafting*) desztillált vizes mosást követően az eredeti vízfluxusnak mindösszesen a 33,6%-át mértem vissza, azonban 6 óra UV-A fénnel történő besugárzás után már a 99,6%-át nyertem vissza a kiindulási fluxusértéknek (**26.ábra**).



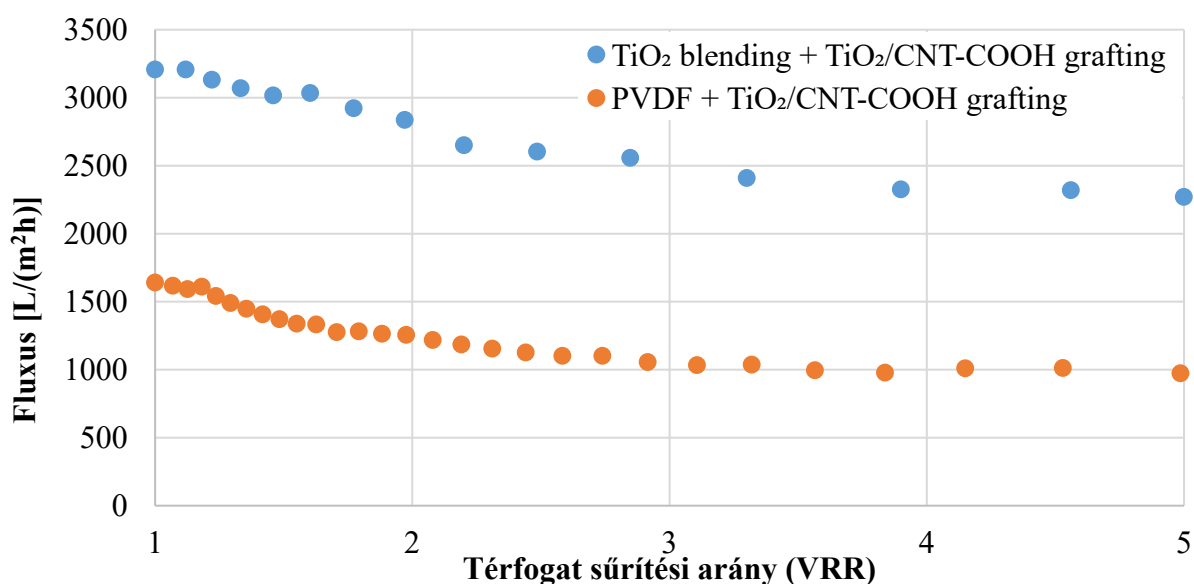
26. ábra: A PVDF + TiO₂/CNT-COOH grafting membrán fotokatalitikus regenerálása UV-A besugárzással

Az anyag- és felületmódosított membrán (TiO₂ blending + TiO₂/CNT-COOH grafting) felületén megtapadt olajos szennyeződések desztillált vízzel történő leöblítése után a kezdeti vízfluxus jelentős részét, 80,6%-át visszakaptam, vagyis ennek a membránnak a felületén sokkal kevesebb olajos szennyezés tapadt meg, így mindösszesen 2 óra UV-A besugárzással már közel teljesen visszanyertem a használat előtti vízfluxust (27.ábra).



27. ábra: A TiO₂ blending + TiO₂/CNT-COOH grafting membrán fotokatalitikus regenerálása UV-A besugárzással

A regenerált membránokkal ezt követően újra elvégeztem az olajszennyezett víz membránszűrését (**28.ábra**). A tisztítási hatékonyság ekkor is kiváló lett mindkét membrán esetén (~99%). Azonban a besugárzást követően azt tapasztaltam, hogy az újabb olajos víz szűrése során jelentősen magasabbak lettek a fluxusértékek. Az anyag- és felületmódosított membrán alkalmazásakor mért fluxus közel kétszer akkora lett, mint az első felhasználáskor mért fluxus, míg a „csak” felületmódosított membrán esetében 3,5-szeres fluxusnövekedést tapasztaltam (az első felhasználáskor mért fluxushoz viszonyítva). A továbbra is kiváló tisztítási hatékonyság azt jelzi, hogy a membránok pórusszerkezete jelentősen nem változott meg, így nem ez okozta a fluxusok növekedését. Feltételezhető, hogy a besugárzás során keletkező oxidáló gyökök befolyásolták kedvezően a membránfelületet, például hidrofíli funkciós csoportok kialakítása révén (habár ezt IR mérésekkel nem sikerült igazolni), de a komplex összetételű valós vízmintában végbemenő esetleges változások is eredményezhették a tapasztalt különbségeket.



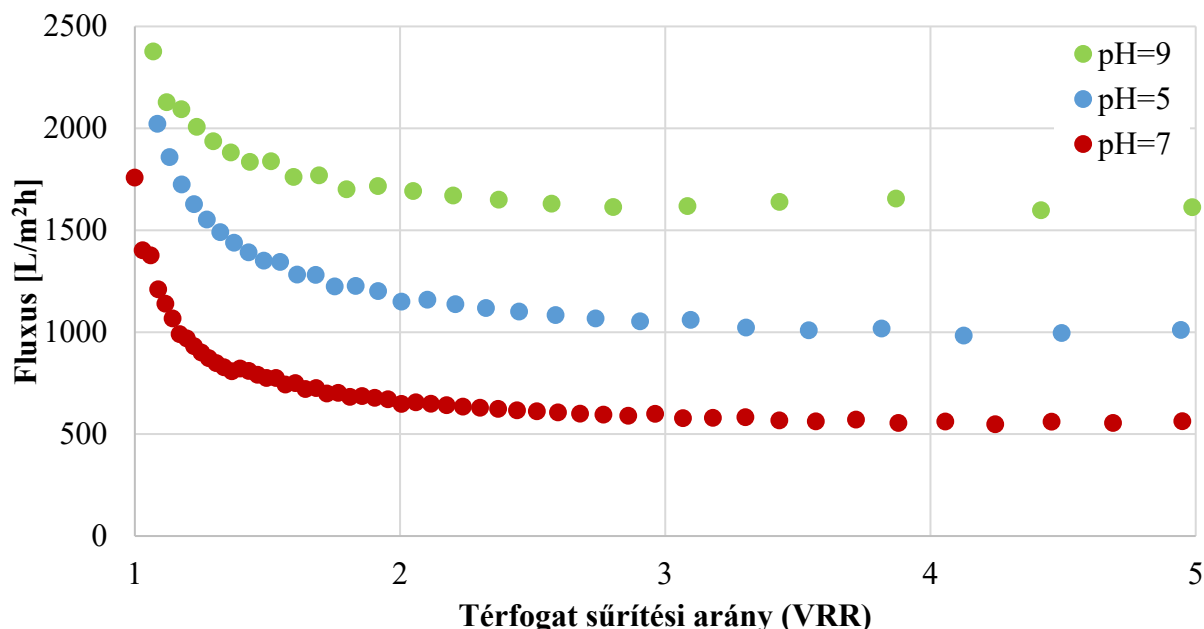
28. ábra: Fotokatalitikus regenerálás utáni szűrések fluxusgörbéi

5.5. A valós olajszennyezett víz pH értékének hatása a szűrési paraméterekre

Szakirodalmi adatok és a kutatócsoport korábbi tapasztalatai alapján az olajemulziók membránszeparációját nagy mértékben befolyásolhatja a szűrt vizek pH értéke, mely hatással van mind a membránfelületek, mind az olajcseppek zéta potenciál értékére, ezáltal az olajcseppek közötti, illetve az olajcseppek és a membránfelület közötti kölcsönhatásokra, a szennyezések megtapadására és a képződő iszaplepleny tulajdonságaira egyaránt. Ezen részletes kutatásra érdemes témakörhöz kapcsolódva magam is vizsgáltam a valós olajszennyezett víz vonatkozásában a pH értékének a hatását a membránszűrésre. Ehhez a mérési sorozathoz a

korábban legjobb eredményeket biztosító *TiO₂ blending + TiO₂/CNT-COOH grafting* membránt alkalmaztam.

Az eredeti szennyvíz pH-ja ~8,5 volt, így pár csepp NaOH oldattal állítottam be a 9-es értéket, míg a 7-es és az 5-ös pH-kat HCl oldat adagolásával értem el.



29. ábra: 5-ös, 7-es és 9-es pH értékeken elérhető fluxusok valós olajszennyezett víz membránszeparációja esetén a *TiO₂ blending + TiO₂/CNT-COOH grafting* membrán alkalmazásakor

A fluxusgörbékből látható, hogy a 9-es pH-n mértem a legnagyobb fluxust, ezt követte a savas közegben végzett szűrés fluxusa, legkisebbek pedig a semleges pH-n mért értékek voltak. Ez az eredmény a membrán- és az olaj felületének zéta potenciáljával hozható összefüggésbe, ugyanis karboxil csoportokkal funkcionizált szén-nanocső (*TiO₂/CNT-COOH*) van jelen a membrán felületén, mely jelentős negatív felületi töltéssel rendelkezik, ugyanúgy, mint az olajcseppek, különösen bázikus közegben, ahol a OH⁻ ionok koncentrációja nagyobb, így jelentős taszító erő léphet fel a felület és az olajcseppek között, így azok kevésbé tudnak megtapadni a felületen és eltömíteni a membrán pórusait. Ezt alátámasztja a pH 9 értéken kapott magas FRR érték is (78,7%). Semleges pH-n végzett szűrést követően az FRR kisebb, 61,3% volt, míg a H⁺ ionok magas koncentrációja okozta savas pH esetén az FRR érték, már csak 48,5% volt, ami azt jelzi, hogy a szennyeződések jelentős része a membrán felületén tartósan megtapadt.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatómunkám során PVDF membránokat állítottam elő fázisinverziós módszerrel, melyek anyagát (*blending*) TiO₂ nanorészecskékkel és TiO₂/CNT-COOH nanokompozittal (2 m/m% funkcionizált szén nanocső tartalom – Fekete et al., 2023), valamint felületét (*grafting*) a nanokompozittal módosítottam.

A TiO₂/CNT-COOH nanokompozittal végzett anyagmódosítás során kivitelezési nehézségekbe ütköztem, a membrán anyaga inhomogén volt (még 30 percre növelt ultrahangos homogenizálás esetén is), lyukakat és aggregátumokat tartalmazott, így az esetek többségében nem biztosított megfelelő tisztítási hatékonyságot a membránszűrések során (ugyanazt tapasztaltam a szakdolgozatom készítése során, nem funkcionizált CNT esetében is – Miklós T., 2022). Az anyagmódosításra (*blending*-re) a dolgozatom nagy részében így a kompozitot nem alkalmaztam, csak a TiO₂ nanorészecskéket.

Fazekas et al., 2023 tudományos cikk alapján választott TiO₂/CNT-COOH nanokompozit felületmódosításra gyakorolt hatása viszont számos szempontból kimagaslóan előnyös volt kémiai felületrögzítést (*grafting*) alkalmazva is, amit igazoltam különböző modell szennyvizekre (emulziókra), illetve valós, ipari (kőolaj kitermelésből származó) olajszennyezett vízre is, illetve több alapmembrán vonatkozásában egyaránt. Sikerült nagymértékben hidrofilizálni a membránok felületét (akár a negyedére csökkentve a kontaktszög értékét), melynek következtében mindegyik vizsgált olajemulzió membránszűrésére során jelentősen (30-350%-kal) nagyobb fluxusértékeket és számottevően nagyobb (akár ~19-szer nagyobb) fluxus visszanyerési arányokat értem el a felületmódosítással az alapmembránokhoz viszonyítva.

Az anyag- és/vagy felületmódosítással is jelentősen csökkentek a szűrési ellenállások is a módosítatlan PVDF membránhoz viszonyítva, az irreverzibilis ellenállás akár 2 nagyságrenddel is alacsonyabb lett, a teljes szűrési ellenállások pedig körülbelül a felére csökkentek le.

Továbbá igazoltam a felületmódosított membránok fotokatalitikus aktivitását is. A valós olajszennyezett vízzel végzett membránszűrést követően, UV-A besugárzással néhány (2-6) óra alatt csaknem teljesen visszanyertem a kezdeti vízfluxusértékeket mindkét vizsgált membrán esetén (PVDF + TiO₂/CNT-COOH *grafting* és TiO₂ *blending* + TiO₂/CNT-COOH *grafting*). Ezt követően a regenerált membránok újrafelhasználása során is kiemelkedő szűrési paraméterek voltak jellemzők továbbra is ~99%-os tisztítási hatékonyság mellett.

A kőolajkitermelésből származó ipari szennyvíz 5-ös, 7-es és 9-es pH értékei közül a legutóbbi volt a legelőnyösebb a membránszűrés szempontjából, ugyanis ekkor volt a legmagasabb a fluxus és a fluxus visszanyerési arány (FRR) is.

A kísérleti munka folytatásaként tervezzük a valós szennyvíz és a kompozittal felületmódosított membránok zéta potenciál értékeinek a lemérését, a vizsgált kőolajminták tömegspektrometriás (GC-MS) analízisét, és a felületmódosított membránok felületének és pórusszerkezetének a vizsgálatát atomerő-mikroszkóppal (AFM) és pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) UV-A fénnel történő besugárzás előtt és után. Továbbá a fotokatalitikus regenerálás vonatkozásában érdekes lehet összevetni, hogy az alkalmazott CNT tartalmú nanokompozittal mennyivel hatékonyabb a fotokatalízis a csak TiO_2 -ot tartalmazó felülethez képes.

IRODALOMJEGYZÉK

- Adetunji A. I., Olaniran A. O. (2021): Treatment of industrial oily wastewater by advanced technologies: a review. *Applied Water Science* 11, 98 (<https://doi.org/10.1007/s13201-021-01430-4>)
- Aljammar N., Yuzakova T. (2016): Review on the Effectiveness of Absorbent Materials in Oil Spills Clean Up, *7th International Conference of ICEEE*
- Bai Z., Wang H., Tu S. T. (2011): Oil-water separation using hydrocyclones enhanced by air bubbles. *Chemical Engineering Research and Design* 89(1), 55-59. (<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.04.012>)
- Benito J. M., Rios G., Ortea E., Fernández E., Cambiella A., Pazos C., Coca J. (2002): Design and construction of a modular pilot plant for the treatment of oil-containing wastewaters. *Desalination* 147(1-3), 5-10. ([https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00563-5](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00563-5))
- Bhattacharya M., Biswas D., Sana S., Datta S. (2015): Biodegradation of waste lubricants by a newly isolated *Ochrobactrum* sp.C1. *3 Biotech* 5, 807–817. (<https://doi.org/10.1007/s13205-015-0282-9>)
- Cheryan M., Rajagopalan N. (1998): Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction. *Journal of Membrane Science*, 151:1, 13-28 ([https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00190-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00190-2))
- Chen H. S., Zhang Q. M., Yang Z. J., Liu Y. S. (2020): Research on treatment of oily sludge from the tank bottom by ball milling combined with ozone-catalyzed oxidation. *ACS Omega* 5 (21), 12259–12269. (<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00958>)
- Coca J., Gutiérrez G., Benito J. (2011): Treatment of oily wastewater. In: Coca-Prados, J., Gutiérrez-Cervelló, G. (eds) *Water Purification and Management. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. Springer, Dordrecht.* (https://doi.org/10.1007/978-90-481-9775-0_1)
- Corti-Monzón G., Nisenbaum M., Villegas-Plazas M., Junca H., Murialdo S. (2020): Enrichment and characterization of a bilge microbial consortium with oil in water-emulsions breaking ability for oily wastewater treatment. *Biodegradation* 31, 57-72. (<https://doi.org/10.1007/s10532-020-09894-y>)
- Cséfalvay Edit, Mika László Tamás (2008): *Vegyipari művelettan* (jegyzet), ELTE Kémiai Intézet, Budapest
- Duan L., Naidu R., Thavamani P., Meaklim J., Megharaj M. (2015): Managing long- term polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soils: a risk-based approach. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 8927–894. (<https://doi.org/10.1007/s11356-013-2270-0>)
- E&P Forum/UNEP (1997): Environmental Management in Oil and Gas Exploration and Production, an Overview of Issues and Management Approaches, *Joint E&P Forum/UNEP Technical Publications*
- Esfahani M.R., Tyler J.L., Stretz H.A., Wells M.J.M. (2015): Effects of a Dual Nanofiller, Nano-TiO₂ and MWCNT, for Polysulfone-Based Nanocomposite Membranes for Water Purification. *Desalination* 372, 47–56. (<https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.06.014>)
- Evgenia S. D., Tatyana S. A., Eduard G. N., Vladimir V. V., Ilya L. B., Alexey V. V. (2022): Polymeric Membranes for Oil-Water Separation: A Review. *Polymers* 14(5), 980 (<https://doi.org/10.3390/polym14050980>)
- Fakhru'l-Razi A., Pendashteh A., Abdullah L. C., Biak D. R. A., Madaeni S. S., Abidin Z. Z. (2009): Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials* 170(2-3), 530-551. (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.044>)
- Fazekas Á. F., Gyulavári T., Pap Z., Bodor A., Laczi K., Perei K., Illés E., László Z., Veréb G. (2023): Effects of Different TiO₂/CNT Coatings of PVDF Membranes on the Filtration of

- Oil-Contaminated Wastewaters. *Membranes* 13, 812. (<https://doi.org/10.3390/membranes13100812>)
- Fekete Laura (2021): PVDF membránok anyagába rögzített TiO₂/CNT kompozitok hatása az olajszennyezett vizek membránszűrésére. *Diplomadolgozat*
- Fekete L., Fazekas Á. F., Hodúr C., László Z., Ágoston Á., Janovák L., Gyulavári T., Pap Z., Hernadi K., Veréb G. (2023): Outstanding Separation Performance of Oil-in-Water Emulsions with TiO₂/CNT Nanocomposite-Modified PVDF Membranes. *Membranes* 13(2), 209. (<https://doi.org/10.3390/membranes13020209>)
- Gao B., Chen G. Z., Li P. G. (2009): Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol–gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (3–4), 503–509. (<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.009>)
- Gokula K. S. A., Sasikumar B., Arthanareeswaran G., László Z., Nascimben S. E., Veréb G., Kertész S. (2022): Surface-initiated polymerization of PVDF membrane using amine and bismuth tungstate (BWO) modified MIL-100(Fe) nanofillers for pesticide photodegradation. *Chemosphere* 304, 135286. (<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135286>)
- Heng Z.W., Chong W.C., Pang Y.L., Koo C.H. (2021): Self-assembling of NCQDs-TiO₂ nanocomposite on poly(acrylic acid)-grafted polyethersulfone membrane for photocatalytic removal and membrane filtration. *Materials Today Proceedings* 46 (5), 1901–1907. (<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.021>)
- Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W. (1995): Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Reviews* 95 (1), 69–96. (<https://doi.org/10.1021/cr00033a004>)
- Hohner Kata (2023): Olajemulziók pH értékének hatása a TiO₂/PVDF kompozitmembránokkal kivitelezett membránszeparációs kezelésekre. *Diplomadolgozat*
- Huang Y., Chen D., Hu X., Qian Y., Li D. (2018): Preparation of TiO₂/Carbon Nanotubes/Reduced Graphene Oxide Composites with Enhanced Photocatalytic Activity for the Degradation of Rhodamine B. *Nanomaterials* 8 (6), 431. (<https://doi.org/10.3390/nano8060431>)
- Ikhsan S. N. W., Yusof N., Aziz F., Misdan N. (2017): A review of oilfield wastewater treatment using membrane filtration over conventional technology. *Malaysian Journal of Analytical Science* 21(3), 643–658. (<https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2103-14>)
- Kang G., Cao Y. (2014): Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review. *Journal of Membrane Science* 463, 145–165. (<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.055>)
- Kovács I., Veréb G., Kertész S., Hodur C., László Z. (2018): Fouling mitigation and cleanability of TiO₂ photocatalyst-modified PVDF membranes during ultrafiltration of model oily wastewater with different salt contents. *Environmental Science and Pollution Research* 25 (35), 34912–34921. (<https://doi.org/10.1007/s11356-017-0998-7>)
- Kumar S., Nandi B.K., Guria C., Mandal A. (2017): Oil removal from produced water by ultrafiltration using polysulfone membrane. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 34, 583–596. (<https://doi.org/10.1590/0104-6632.20170342s20150500>)
- Leong S., Razmjou A., Wang K., Hapgood K., Zhang X., Wang H. (2014): TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. *Journal of Membrane Science* 472, 167–184. (<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.016>)
- Li X. Z., Liu H., Cheng L. F., Tong H. J. (2003): Photocatalytic oxidation using a new catalyst TiO₂ microsphere for water and wastewater treatment. *Environmental Science & Technology* 37, 3989–3994. (<https://doi.org/10.1021/es0262941>)

- Liang S., Kang Y., Tiraferri A., Giannelis E. P., Huang X., Elimelech M. (2013): Highly hydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes via postfabrication grafting of surface-tailored silica nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces* 5 (14), 6694-6703. (<https://doi.org/10.1021/am401462e>)
- Liu F., Hashim N. A., Liu Y., Abed M. R. M., Li K. (2011): Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of Membrane Science* 375 (1-2), 1-27. (<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014>)
- Madaeni S. S., Ghaemi N. (2007): Characterization of self-cleaning RO membranes coated with TiO₂ particles under UV irradiation. *Journal of Membrane Science* 303 (1-2), 221-233. (<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.07.017>)
- Madaeni S. S., Gheshlaghi A., Rekabdar F. (2012): Membrane treatment of oily wastewater from refinery processes. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 8 (1), 45-53. (<https://doi.org/10.1002/apj.1619>)
- Miller D., Dreyer D., Bielawski C., Paul D., Freeman B. (2016): Surface modification of water purification membranes: A review autoren. *Angewandte Chemie International Edition* 56 (17), 4662-4711. (<https://doi.org/10.1002/ange.201601509>)
- Miklós Tímea (2022): Olajemulziók membránszeparációjára alkalmazott PVDF membránok felületének és anyagának módosítása TiO₂-dal és TiO₂/CNT kompozitokkal. *Szakdolgozat*
- Molinari R., Lavorato C., Argurio P. (2017): Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review. *Catalysis Today* 281, 144-164. (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.047>)
- Montagnolli R. N., Lopes P. R. M., Bidoia E. D. (2009) Applied models to biodegradation kinetics of lubricant and vegetable oils in wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63 (3), 297-305. (<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2008.10.005>)
- Moslehyani A., Ismail A. F., Othman M. H. D., Matsuura T. (2015): Hydrocarbon degradation and separation of bilge water via a novel TiO₂-HNTs/PVDF-based photocatalytic membrane reactor (PMR). *The Royal Society of Chemistry* 5, 14147-14155. (<https://doi.org/10.1039/C4RA14172E>)
- Munirasu S., Haija M. A., Banat F. (2016): Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment—A review. *Process Safety and Environmental Protection* 100, 183-202. (<https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.01.010>)
- Nandi B. K., Moparthi A., Uppaluri R., Purkait M. K. (2010): Treatment of oily wastewater using low cost ceramic membrane: Comparative assessment of pore blocking and artificial neural network models. *Chemical Engineering and Research Design* 88 (7), 881-892. (<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.12.005>)
- Nascimbén S. É., László Z., Hodur C., Gangasalam A., Veréb G. (2020): Photocatalytic membrane filtration and its advantages over conventional approaches in the treatment of oily wastewater: A review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 15 (5), e2533. (<https://doi.org/10.1002/apj.2533>)
- Nascimbén S. É., Fazekas, A. F., Fekete, L., Miklós T., Gyulavári T., Gokula K. S. A., Arthanareeswaran G., Hodur C., László Z., Veréb G. (2024): Enhancing membrane performance for oily wastewater treatment: comparison of PVDF composite membranes prepared by coating, blending, and grafting methods using TiO₂, BiVO₄, CNT, and PVP. *Environmental Science and Pollution Research* (<https://doi.org/10.1007/s11356-024-35456-3>)
- Pagidi A., Saranya R., Arthanareeswaran G., Ismail A. F., Matsuura T. (2014): Enhanced oil-water separation using polysulfone membranes modified with polymeric additives. *Desalination* 344, 280-288. (<https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.03.033>)

- Padaki M., Surya Murali R., Abdullah M. S., Misdan N., Moslehyani A., Kassim M. A., Hilal N., Ismail A. F. (2015): Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review. *Desalination* 357, 197-207. (<https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.023>)
- Patterson J. W. (1985): *Industrial wastewater treatment technology*, Second edition. United States: N. p., Web. (<https://www.osti.gov/biblio/7253209>)
- Pendergast M. M., Hoek E. M. V. (2011): A review of water treatment membrane nanotechnologies. *Energy & Environmental Science* 4 (6), 1946-1971. (<https://doi.org/10.1039/c0ee00541j>)
- Robertson S.J., McGill W.B., Massicotte H.B., Rutherford P.M. (2007): Petroleum hydrocarbon contamination in boreal forest soils: a mycorrhizal ecosystems perspective. *Biological Review* 82:213–240 (<https://doi.org/10.1111/j.1469-185X.2007.00012.x>)
- Rubio J., Souza M. L., Smith R. W. (2002): Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering* 15 (3), 139-155. ([https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00216-3](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00216-3))
- Saien J., Nejati H. (2007): Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. *Journal of Hazardous Materials* 148 (1-2), 491-495. (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.001>)
- Salahi A., Gheshlaghi A., Mohammadi T., Madaeni S. S. (2010) Experimental performance evaluation of polymeric membranes for treatment of an industrial oily wastewater. *Desalination* 262(1-3), 235-242. (<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.021>)
- The United Nations World Water Development Report (2019) – Leaving No One Behind, UNESCO (ISBN 978-92-3-100309-7)
- United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) (1995): Profile of the Petroleum Refining Industry, *EPA Office of Compliance Sector Notebook Project*, EPA/310-R-95-013, Office of Compliance, Office of Enforcement and Compliance Assurance, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) (2004): Technical development document for the final effluent limitations guidelines and standards for the meat and poultry products point source category; final Rule. Fed Reg 69, 54476–54555
- Veréb G., Kálmán V., Gyulavári T., Kertész S., Beszédes S., Kovács G., Hernádi K., Pap Z., Hodúr C., László Z. (2019): Advantages of TiO₂/carbon nanotube modified photocatalytic membranes in the purification of oil-in-water emulsions. *Water Supply* 19 (4), 1167-1174. (<https://doi.org/10.2166/ws.2018.172>)
- Veréb G., Zakar M., Kovács I., Pappné Szilárd K., Kertész S., Hodur C., László Z. (2017): Effects of pre-ozonation in case of microfiltration of oil contaminated waters using polyethersulfone membrane at various filtration conditions. *Desalination and Water Treatment* 73, 409-414. (<https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20518>)
- Wang W., Serp P., Kalck P., Faria J. L. (2005): Photocatalytic degradation of phenol on MWNT and titania composite catalysts prepared by a modified sol-gel method, *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (4), 305-312. (<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.09.018>)
- Wang Y., Chen X., Zhang J., Yin J., Wang H. (2009): Investigation of microfiltration for treatment of emulsified oily wastewater from the processing of petroleum products. *Desalination* 249 (3), 1223-1227. (<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.033>)
- Xu X., Hu H., Kearney G. D., Kan H., Sheps D. S. (2013): Studying the effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on peripheral arterial disease in the United States. *Science of The Total Environment* 461–462, 341-347. (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.089>)
- Yu J., Ma T., Liu S. (2011): Enhanced photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ aggregates by embedding carbon nanotubes as electron-transfer channels. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (8), 3491-3501. (<https://doi.org/10.1039/C0CP01139H>)

- Yu X., Ji Q., Zhang J., Nie Z., Yang H. (2018): Photocatalytic degradation of diesel pollutants in seawater under visible light. *Regional Studies in Marine Science* 18, 139-144. (<https://doi.org/10.1016/j.rsma.2018.02.006>)
- Zhu Y., Wang D., Jiang L., Jin J. (2014): Recent progress in developing advanced membranes for emulsified oil/water separation. *NPG Asia Materials* 6 (5), e101-e111. (<https://doi.org/10.1038/am.2014.23>)

Internetes hivatkozások:

<https://xforest.hu/olajszennyezés/> (2024.10.05.)

<https://net.jogtar.hu/jogszabaly?docid=a0400028.kvv> (2024.09.14.)

https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/road_eqs_carage/default/table?lang=en&category=road.road_eqs (2024.09.14.)

https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=hu&p_card_id=1782&p_version=2 (2024.09.29.)

Kelt: Szeged, 2024.12.21.



aláírás

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetet szeretnék mondani témavezető tanáromnak, Dr. Veréb Gábornak, akinek szakmai támogatása segítette a dolgozat elkészülését. Szakmai tudásával és útmutatásával nagyban segítette a kutatómunkámat. Hálás vagyok a gyakorlati és elméleti tudásért, melyeket tőle kaptam.

A kutatás a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal – NKFIH támogatásával a „Nanorészecskékkel módosított membránok fejlesztése és alkalmazása olajszennyezett vizek hatékony kezelésére” című projekt (NKFI_FK_20_135202), valamint „A kulturális és Innovációs Minisztérium Egyetemi Kutatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból Finanszírozott Szakmai Támogatásával” (EKÖP-24-2 – Felsőoktatási Mesterképzés Hallgatói Kutatói Ösztöndíj EKÖP-268 pályázat) készült.

