



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
UNIVERSITAS SCIENTIARUM SZEGEDIENSIS
MÉRNÖKI KAR

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
MÉRNÖKI KAR
BIOLÓGIAI RENDSZEREK MŰSZAKI INTÉZETE

***MEMBRÁNOK FELÜLETI MÓDOSÍTÁSÁNAK HATÁSAI A
SZŰRÉSI TULAJDONSÁGOKRA***

TDK dolgozat

Szerző:

Márki Gyula

IV. évfolyamos mezőgazdasági- és élelmiszeripari gépészmérnök Bsc hallgató

Konzulensek:

Prof. Dr. László Zsuzsanna

egyetemi tanár

Dr. habil. Kertész Szabolcs

egyetemi docens

SZEGED

2022

1. BEVEZETÉS

A tejiparban a sajtok előállításánál keletkező savó jelentősen az egyik legnagyobb környezeti problémát. Napjainkban már a savóból a tejszír és a fehérjék kinyerését képesek *UF* alkalmazásával megoldani. Ez esetben a tejben található összes sótartalmat a laktóz-tejsav permeátum tartalmazza, mint melléktermék. Ennek minőségi jellemzője rosszabb, mint a savóé. Szerves anyag tartalmát ioncserével vagy elektrodialízissel lehetne hasznosítani (Kárpáti, 1997). A tejsavóból származó laktóz, melyet már nem tudnak hasznosítani jelentős környezeti terhelést jelent. A kibocsátás csökkentése érdekében az egyik eljárás, hogy hidrolizálják a laktózt, így egy enzim termék oldat jön létre. Ezt *UF* membránon átszűrve csupán az enzim oldatot kapják meg (Rektor, 2009).

Alapvetően a tejipar környezet terhelését többek között az *UF* alkalmazása tejsavó szűrése esetén képes csökkenteni. Az *UF* mellett ismeretes nyomás alatti membránszeparációs eljárások közé tartozik az *MF*, *NF* és *RO*. Kutatásom során *MF* membránt alkalmaztam. A szűrés jellemző fontos paraméter a térfogatáramsűrűség (J), mely a szűrlet keletkezésének sebességére utal. A szűrés sebességét csökkenti a mai napig teljesen meg nem oldott probléma, a membrán eltömődés (fouling) jelensége. Eltömődés csökkentő módszerek és a ma már egyre szélesebb körben kutatott nanorészecskék kombinált alkalmazása segíti, segítheti a pórusok eltömődésének csökkenését, másfelől a szűrési hatékonyságot javíthatják. A szűrlet tisztaságának jellemzésére rendelkezésünkre áll számos analitikai megoldás, így többek között a kémiai oxigén igény, a nefelometriás zavarossági egység vagy akár a vezetőképesség meghatározása. A kémiai oxigén igény a szervesanyag terhelésre utal. Másik jellemző mutatószám a nefelometriás zavarossági egység (NTU), mely az összes lebegőanyag mennyiségét adja meg. Ugyancsak fontos paramétert jelöl a vezetőképesség (S), mely a teljes sótartalomra ad információt. Mindhárom módszert alkalmaztam méréseim során a tejipari szennyvíz membránszeparációja során kapott mintáim analitikai vizsgálata esetében. Ezen eredményekkel a visszatartás, másnéven retenció ($R\%$) mértékét tudjuk kiszámolni. Ezen paraméter, melyet meghatároztam minden esetben, megmutatja százalékos mennyiségben a molekulák leválasztásának mértékét. Az analitikai méréseken túl lehetőség adódik a membrán nedvesíthetőségi képességének mérésére is. Ezt a módszert peremszög, másnéven a kontaktszög meghatározás jelenti. Ez egy olyan paraméter, mely a hidrofób, és hidrofíl tulajdonságokat mutatja meg a membrán felszíne esetében. Ezen vizsgálati módszert is alkalmaztam kutatásom során.

2. CÉLKITŰZÉS

A TDK alapkutatásom során a célom az volt, hogy kereskedelmi forgalomba kapható *PVDF* 700 típusú mikroszűrő (*MF*) membránok felületeit fizikai rávitel formájában módosítsam nyomás alatti szűrés által annak érdekében, hogy vizsgáljam a szűrési tulajdonságok változásait. A membránszeparációs eljárások közül azért a mikroszűrést választottam, mert itt van szükség a legkisebb transzmembrán nyomáskülönbség (*TMP*) kialakítására. Laboratóriumi körülmények között így optimális lehet az alkalmazása, és ipari környezetben is biztonságosabb eljárás ezáltal. Ezen szűrési típus használatát indokolta az a tény is, hogy a modell szennyvíz kezelése esetén a nanorészecskék alkalmazásával vizsgálhatom, hogy milyen hatékonysággal tudom a mikroszűrés visszatartási értékeit növelni, bár alapvetően nem várok túl magas tisztítási hatékonyságot ettől a membrántól, de a javulási tendenciák jelentősek lehetnek. A nyomás alatti szűrés módja statikus volt minden esetben, melynek következtében nem voltam képes a felvitt rétegeket módosítani. Ez esszenciális volt a kutatás során, mert roncsoolta volna annak lényegi elemét, magát a nanorészecske réteget. Az összehasonlítás céljából kezeletlen *MF* membránokat (kontrol) is alkalmaztam, hisz így tudtam összevetni a szűrési tulajdonságok változását a standard membránhoz mérten. A felület módosítást adott tömegben kimért, és arányban alkalmazott titán-dioxid (*TiO₂*) és grafén-oxid (*GO*) nanorészecskékből (*NP*) álló szuszpenziók átszűrésével végeztem el. A titán-dioxid pozitív hatásai jobban ismertek, így a kedvező térfogatáramsűrűség (*J*) kialakítása, vagy a peremszög értékek csökkentése. Utóbbi esetben az javítja a *J* értékeit. A grafén-oxiddal történő kooperációja a *TiO₂*-nak szerény véleményem szerint nem áll a középpontban. Így e két nanorészecske együttes hatása a szűrési paraméterekre érdekes eredményeket produkálhat a továbbiakban. A felületmódosított membránokon desztillált víz, és tejipari modell szennyvíz szűrését is elvégeztem. Ezen szennyvizes szűrések esetén a szűrlet fluxusok meghatározását és összehasonlítását tettem meg. A tejipari modell szennyvíz szűrése alatt keletkezett mintákon analitikai méréseket is végrehajtottam a membránok visszatartási értékeinek meghatározása céljából. Mindezek után peremszög értékeket is mértem a membránok hidrofilitásának jellemzése érdekében. A peremszög értékek, és a fluxusok között összefüggést keresek, annak céljából, hogy megtudjam mely nanorészecske arány járul hozzá kiváltképp mindkét paraméter javulásához. Mindezen mérések hozzásegítik alapkutatásom tovább fejlesztését, jövőbeli további felhasználását.

JELMAGYARÁZAT

jel	megnevezés	mértékegység
<i>J</i>	térfogatáramsűrűség (fluxus)	$\frac{L}{m^2 h}$
<i>t</i>	lefolyási idő	s
<i>PTFE</i>	poli-tetra-fluor-etilén	
<i>PVDF</i>	poli-vinilidén-fluorid	
<i>PS</i>	poliszulfon	
<i>PE</i>	polietilén	
<i>MF</i>	mikroszűrés (microfiltration)	
<i>UF</i>	ultraszűrés (ultrafiltration)	
<i>NF</i>	nanoszűrés (nanofiltration)	
<i>RO</i>	fordított ozmózis (reverse osmosis)	
<i>TMP</i>	transzmembrán nyomás (transmembrane pressure)	bar
<i>TiO₂</i>	titán-dioxid	
<i>GO</i>	grafén-oxid	
<i>VRR</i>	térfogat sűrítési arány (volume reduction ratio)	
<i>R%</i>	membrán visszatartó képessége	%
<i>NTU</i>	nefelometrikus zavarossági egység (nephelometric turbidity unit)	NTU
<i>NP</i>	nanorészecske (nanoparticle)	
<i>KOI</i>	kémiai oxigénigény	$\frac{g}{l}$

3. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

3.1. Szűrés művelete

Munkám során a membrántechnika alkalmazása áll a középpontban. Ennek alapelve a szűrési mechanizmus változásainak feltárása. Ahhoz, hogy legyen egy kellő alapismeret a folyamatok elemzéséhez első körben ismertetni szeretnék néhány háttérinformációt a szűrés műveletének tárgyköréből.

A szűrés olyan szétválasztó művelet, ahol a fluidumban megtalálható szilárd részecskéket porózus közegen vezetjük át áramoltatással, ahol a hajtóerő a nyomáskülönbség. A nyomáskülönbség kialakításának módjai a következők:

- hidrosztatikus nyomás: ebben az esetben nyitott szűrőberendezésről van szó, ahol a maga a folyadékoszlop nyomása jelenti a hajtóerőt. Nyitottsága révén a szűrőfelület mindkét oldalán a légköri nyomás érvényesül.
- túlnyomás: a művelet során a szürendő folyadék zárt térben található, melynek felszínére nagyobb nyomást helyezünk, mint ami a szűrőfelület túloldalán található. Ez alakítja ki a megfelelő nyomásgradienst.
- vákuum: a permeátum képződésének helye zárt, ahol negatív nyomást alakítanak ki
- centrifugális erő: a szuszpenzió szilárd részecskéit a centrifugális erő hatására választják le (Papp, 2008).

3.1.1. Szűrési mechanizmusok

A szűrőfelület, mint elválasztó réteg legfontosabb tulajdonsága a pórusátmérő. Szűrőfelületként tekinthetőek a kavicsos, darabos anyagok, szövetek (pamut, műszál), illetve porózus anyagok. Önmagában a szűrőfelület egy bázist biztosít a szűrőrétegnek, mely a leválasztott részecskéket jelenti. A legtöbb esetben ezek végzik el a szűrést. A kialakult réteget iszapnak, lepénynek szokás nevezni. Az iszaplepény szerepe kettős. A szűrési folyamat során egyre vastagodó lepényrétegen át a folyadéknak hosszabb utat kell megtennie, így az ellenállás növekszik, majd végül leállhat a szűrés állandó nyomás alatt. Így megoldást kínál a nyomás folyamatos növelése, mely javítja a teljesítményt, megfelelő térfogatáramot biztosít. Másfelől a folyamatosan kialakuló iszapréteg remekül szolgál tisztább szűrlet kialakításához (Papp, 2008).

A szűrő teljesítményét (q_v) az alábbi képlet taglalja:

$$q_v = \frac{\Delta p \cdot A}{R \cdot \eta} \quad \left[\frac{m^3}{s} \right] \quad (1.)$$

- Δp = nyomáskülönbség [Pa]
- A = szűrőfelület [m^2]
- η = dinamikai viszkozitás [Pas]
- R = kapilláris ellenállás $\left[\frac{1}{m} \right]$

A részecskék mérete és a szűrőközeg pórusainak mérete alapján beszélhetünk mélységi és felületi szűrésről. Felületi szűrés esetében a szeparált részecskék a szűrőközeg felszínén akumulálódnak, így létrehozva egy újabb szűrőréteget. Ezt lepény rétegnek nevezzük, és szakaszosan vagy folyamatosan távolíthatjuk el. Mélységi szűrés során a leválasztott részecskék behatolnak a szűrőközeg nagyobb pórusaiba, és ott a tehetetlenségi erő, és a felületi erők miatt lerakódnak (Fonyó, Fábry, 2004). Összenyomhatónak tekinthető iszapok esetén gyakran alkalmaznak szűrési segédanyagokat, melyek a teljesség igénye nélkül a következők lehetnek.

- kovaföld: már nem élő kovamoszatok maradványainak alkalmazása. Ezek közül a tű alakúak kiváló szűrési eredményekhez vezetnek
- perlit: vulkanikus kőzetek. Önmagukban nem, de termikus eljárással alkalmazhatóak, mint szűrési segédanyag
- cellulózrostos pépek: mint szerves polimer nem alkalmazható hosszabb időn keresztül, mert megfelelő hőmérsékleten és kellő mennyiségű folyadék jelenlétében táptalajt szolgáltat különböző mikrobáknak, mely élelmiszerbiztonsági kockázatot jelenthet.

Ezeket a segédanyagokat a szűrés megkezdése előtt is alkalmazhatják, mely esetben egy elő-szűrőfelületet biztosítanak. Másik metódus lehet, hogy szuszpenzió formájában az alapanyaggal együtt szűrik őket (László, Hodúr, Szabó, 2007). Az utóbbi megoldást alkalmaztam méréseim során, ahol titán-dioxidot és grafén-oxidot helyeztem fizikai rávitel formájában a membrán aktív felszínére, így módosítva a szűrés teljesítményét.

3.2. Membránszűrés

Alapvetően membránműveletnek tekinthető minden olyan eljárás, ahol valamilyen hajtóerő következtében szelektív anyagtranszport megy végbe a membránon keresztül. A művelet középpontjában lévő membrán szelektív áteresztőképességénél fogva, kémiai átalakítás nélkül elvégzi az anyaghalmaz szétválasztását. Sokféleségük miatt számos osztályozási módra van lehetőség, melyből néhány most említésre kerül (Fábry, 1995).

3.2.1. Membránok osztályozása

1. Szerkezet alapján

A membránok struktúrája szerint lehetnek izotróp, és anizotróp jellegűek. Izotróp membránok esetében mind anyagi jellem, mind a pórusok tulajdonságai alapján bármely irányban ugyanazt az értéket mutatják. Anizotróp membránok különböző réteg tulajdonságokkal bírnak. A szeparáció ebben az esetben a legfelső és legkisebb pórus méretű rétegben zajlik le. Alatta már nagyobb pórus méretű réteg található, mely statikai, szilárdságtani szempontból megfelelő a legfelső réteg támasztására, és képes elvezetni a permeátumot. Ha a membrán rétegei különböző anyagból állnak össze, akkor összetett, másnéven kompozit membránról van szó (Pécs, 2011).

2. Alapanyag szerint:

- gáz
- folyadék
- állati eredetű polimer (pergamen)
- növényi eredetű polimer (ipari cellulóz)
- szintetikus polimer
- fém (ezüst, acél)
- üveg
- kerámia

Gyakoribb alkalmazást a szintetikus polimerek jelentik tisztíthatóságuk, nyomás és pH tűrésük és könnyű kezelhetőségük révét. Ezek közül megemlíthető a poli-tetra-fluor-etilén (*PTFE*), poli-vinilidén-difluorid (*PVDF*), poliszulfon (*PS*), polietilén (*PE*), polikarbonát, illetve a polibenzimidazol (Fábry, 1995). Az általam használt membrán *PVDF* polimerből készült.

3. Előállítási mód alapján

Gyártás során alkalmazzák a kicsapás lehetőségét, melynek során igen vékony polimer oldatot megfelelő hőmérsékletű vizes fürdőbe helyezik, így az kicsapódik. Ez lap-, cső-, és üregesszál membránok esetében remek előállítási lehetőség. Szinterezéssel fém, kerámia, és teflon alapanyagú szűrőközegeket tudnak előállítani. Az így készült membránokat nyújtással, lézersugaras perforálással, és elemi részecskékkel való bombázással teszik megfelelő porózus közeggé (Pécs, 2011).

4. Konfiguráció szerinti osztályozás (Fábry, 1995)

4.1. Lapmembránok

Adott formában, és méretben lévő membránlapokat porózus lapok, és távtartók választják el egymástól. Ezek speciális kiképzése teszi lehetővé a megfelelő áramlási viszonyokat. Legjobb tulajdonsága, hogy kis térfogatba nagy membránfelület alakítható ki. Hátránya viszont, hogy kolloidok vagy nagyobb mértékű szuszpenzió jelenlétében az áramlás viszonyok romlanak, és az eltömődés jelensége (fouling) lép fel. Mind statikus (dead-end), mind keresztáramú (cross-flow) szűréshez alkalmas.

4.2. Spiráltekercs modulok

A lapmembránok tovább fejlesztését jelentik, annak érdekében, hogy nagyobb legyen a szűrési felület. Konstrukciójában sík membránokat tekernek fel egy központi perforált cső köré, melyen távtartók, és szűrletelvezető rétegek is jelen vannak. A cső egyik végén bevezetik a kiindulási anyagot. A retentát a cső másik végén távozik. A permeátum egy központi csövön keresztül jut tovább. A kialakítás igen nagy keresztirányú elmozdulást tesz lehetővé, fokozva a nyíróerőt, amelynek révén az eltömődési hajlam közepes.

4.3. Csőmembrán modulok

Ahogy a neve is sejteti 6-20 db, darabonként 12-20 mm átmérővel bíró membráncsővekből épül fel a berendezés. Nagy előnye, hogy benne turbulens áramlás is kialakítható, ami csökkenti az eltömődés mértékét, lehetővé teszi a nagy viszkozitású anyagok, nagyobb szuszpenzió tartalommal bíró folyadékok megszürését. Hátránya a nagy helyigény és kicsinek mondható fajlagos szűrőfelület.

4.4. Üreges szál modulok

Hasonló kiépítettségű, mint a csőmembrán, de a membráncsövek átmérője eltérő. Az átmérő 0,8-1,5 mm tartományba esik. Ebben a berendezésben nincsenek tartó, és hordozó rétegek. A mechanikai stabilitást maga a csőfal kialakítása biztosítja. A szálmembránok falvastagsága 120-180 μm intervallumban változhat. Egy-egy modulban 250-1000 db szálmembrán található. Előnyeiben hasonló a spiráltekercs modulhoz és a csőmodulhoz.

4.5. Folyadékmembránok

Működésük alapját az képezi, hogy a transzportálódó anyagnak a kettő, különböző folyadékfázisra jellemző eltérő diffúziós és megoszlási hányadosa van. Típusai többek közt a duzzasztott, hordozós és felületi folyadékmembránok.

3.2.2. Membránszűrés alapfogalmai és módjai

A membrán szűrésnek számos technikája van a mikroszűréstől kezdve, a reverz ozmózison át, egészen a pervaporációig, illetve a folyadékmembránon alapuló eljárásokig. Jelen esetben azon metódusokat elemelném ki, mely a membránszűrés klasszikus technikáit jelentik, így az *MF*, az *UF*, az *NF* és a *RO*. Mindegyik esetben a hajtóerő a transzmembrán nyomás (*TMP*), de a különböző pórusátmérőknek köszönhetően más és más méretű részecskéket képesek leválasztani, így kialakítani a retentátot a betáplálási oldalon, és ezzel párhuzamos a permeátumot, avagy szűrletet. Céltól függően a koncentráció vagy a szűrlet elérése a cél. Tejiparban a koncentráció elérése a cél, abban az esetben például, mikor kazeint (tejfehérjét) akarnak kinyerni. Szennyvíztisztításban a megfelelő minőségű szűrlet elérése a cél. Azt, hogy melyik eljárást milyen esetben célszerű használni az 1. táblázat foglalja össze, melyben lényegi paraméterek is feltüntetésre kerülnek.

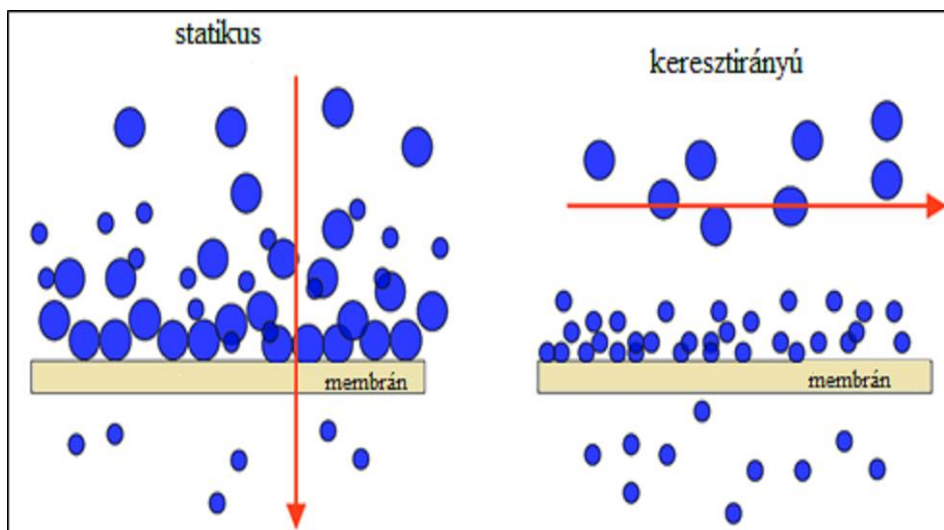
1. táblázat Membránszűrés műveletei és a hozzájuk tartozó jellemző paraméterek

forrás: Cséfalvay, Mika, 2008

Műveletek	típus és pórusméret	fő hajtóerő: <i>TMP</i> [bar]	leválasztható részecskék
<i>MF</i>	mikroporózus, 0,1-1 μm	1-3	pl.: élesztő gombák, baktériumok, keményítő (10^4 - 10^5 Da)
<i>UF</i>	mikroporózus, 0,01-0,1 μm	3-8	pl.: makromolekulák, vírusok (10^3 - 10^5 Da)
<i>NF</i>	bőrtípusú, 0,001-0,01 μm	1-20 (30)	pl.: cukrok, kétértékű ionok (10^2 - 10^3 Da)
<i>RO</i>	bőrtípusú, 0,1-1 nm	10-80 (160)	pl.: egyértékű ionok (tengervízből ivóvíz) (10^1 - 10^2 Da)

A membránszűrés módjai az fluidum áramlási iránya szerint

A felületi szűrés során a fluidum áramlási iránya szerint beszélhetünk statikus, és keresztirányú áramlásról (1. ábra). Általánosságban a szűrés egy irányú, statikus módszerrel, szakaszos üzemben történik, és iszapkeletkezéssel jár. Membránszeparációs műveleteknél gyakori a keresztirányú áramoltatási módszer. Ebben az esetben a fluidum áramlási iránya párhuzamos a membrán felszínére. A hajtóerő hatására a betáplálási oldalon kialakul a retentát, és ezzel egyidejűleg a permeátum is membrán túloldalán. Nagyobb koncentrációknál, nagy áramlási sebesség mellett, tangenciálisan hoznak létre áramlást. Az így kialakult fő áramlás elsodorja a részecskéket, és folyamatos üzem közben nem történhet meg a molekulák lerakódása. Eközben a folyadék fázis képes áthaladni a membránon szűrletet létrehozva. Mindezek előnye, hogy nem alakul ki iszaplepeny réteg, a membrán nem képes eltömődni. Ezzel a módszerrel recirkulációs szűrlet felhasználás is létrehozható, mivel igen tiszta permeátum keletkezik (Dévay, 2013).



1. ábra A membrán szűrés módjai a fluidum áramlási irányai alapján

forrás: www.google.com, 2022; (módosítva saját szerkesztéssel)

3.3. Mikroszűrés

Az MF az egyik legrégebbi membrántechnikai eljárás, mely a kereskedelem számára fontos. 1855-ben Frick MF membránt készített cellulóz nitrátból, így nem véletlen, hogy oly hosszú ideje nagy az érdeklődés iránta. Az 1970-es években egyre jobban teret hódított a gyógyszerészeti, a víz, és mikroelektronikai ipar területén. Annak köszönhetően, hogy a pórus méretei ezen membránnak igen széles mértékben változnak (0,1-5 μ m) úgy ma már közkedvelt a biotechnológia, az élelmiszeripar és a sótalanítási eljárások terén is. Habár a pórus méretei nem alkalmasak maguknak az ionoknak a leválasztására, mégis mint előkezelő eljárásként hasznosnak bizonyul a sótalanításban. Segíti a víz szennyező anyagainak leválasztását, ami hozzájárul az NF/RO rendszer nagyobb hatékonyságú működéséhez. Elmondható, hogy a mikroszűrő membránok legnagyobb ipari alkalmazása a vízkezeléshez köthető. Ezen membránok iránti, kutatás szempontú érdeklődés leginkább az MF készítés és módosítás, az eltömődés vizsgálatai és a vízzel kapcsolatos eljárások jelentették 2009 és 2018 között. Az ebben az időszakban vizsgált MF készítési eljárásokat a felület módosítás (coating) és a fázis inverziós metódusok jelentették leginkább. MF polimer membránokat képesek vagyunk kooperációba hozni különböző katalitikus anyagokkal, így például TiO_2 -vel vagy zeolittal, mely által a baktériumok degradálhatóak és növelhetjük a hidrofilitást. Alapvetően elmondható, hogy az élelmiszeripar területén igen csak nagy hangsúlyt kap a szennyvíztisztítás mellett. Így

például Urosevic és társai (2017) az MF szűrés hatékonyságát vizsgálták UF szűréssel szemben gyümölcsleves szeparációja, tisztítása esetében (Anis, Hashaicheh, Hilal, 2019).

Hasonlóképpen gyümölcslevek MF technikával való kezeléséhez Molnár és társai (2012) málna levének enzimkezelését tanulmányozták, továbbá vizsgálták a gyümölcs levének szűrését, és annak koncentrációját membránszűrési eljárással. Az alkalmazott technikával megbecsülték a tisztított málnalé szín, és polifenol tartalmát. Az enzimkezelt préselt gyümölcslé MF membránnal volt átszűrve. A tisztított és sterilizált gyümölcslé NF és RO alkalmazásával koncentráltá vált. Vizsgálatukban úgy találták, hogy a mikroszűrő membrán megfelelő eljárás volt a tisztításhoz és a sterilizáláshoz az enzimkezelt málnalé esetében. Ezzel ellentétben nem volt alkalmas visszatartani az antocianinokat, fenolokat, savakat, de közel 100%-os retenciót tudott elérni a mikroorganizmusok esetében.

3.3.1. A mikroszűrők anyagai

Anyagukat tekintve igen diverz. Szerves polimer anyagból készített mikroszűrőket szintereléssel, nyújtással, nyommaratással, és fázisinverzóval készítenek. Szervetlen alapanyagúak is lehetnek ezek a membránok, mert kialakításuk jobban szabályozható és jobb ellenállást mutatnak külső behatásokkal szemben, így például a nyomás, vagy pH tekintetében. A szintetikus polimer membránok alapvetően két nagy csoportba oszthatók, melyek a hidrofíl és hidrofób membránok. Ezek rendszerezését és megismerését a 2. táblázat segíti (Bélafiné Bakó, Nemesóthy, 2020).

2. táblázat Mikroszűrő membránok anyagai

forrás: Bélafiné Bakó, Nemesóthy, 2020

Jellemző	Membrán anyaga
hidrofób polimer	poli-tetrafluor-etilén (<i>PTFE</i>) poli-vinilidén-fluorid (<i>PVDF</i>) polipropilén (<i>PP</i>) polietilén (<i>PE</i>)
hidrofil polimer	cellulózészterek polikarbonátok (<i>PC</i>) poliszulfon/poliéterszulfon (<i>PSF, PES</i>) poliimid/poli(éterimid) (<i>PI, PEI</i>) alifás poliamid (<i>PA</i>) poliéter-éterketon (<i>PEEK</i>)
kerámia	alumínium-oxid cirkónium-oxid titán-dioxid szilícium-karbid
Egyéb szervesetlen	üveg, szén, palládium, ezüst, saválló acél

3.4. Az eltömődés csökkentésének lehetőségei

3.4.1. Eltömődés (*fouling*) mechanizmusa

A membrán eltömődés során beszélhetünk a pórusok nyílásának, illetve azok járatainak részleges vagy teljes elzárásáról, melyet az akkumulálódó részecskék okoznak. Pórus blokkolás (*pore blocking*) esetében a pórus nyílását zárja el a molekula. Az iszaplepleny réteg (*cake layer*) kialakulása során egy összefüggő molukula réteg jön létre a membrán felszínén. Erre jó példa a biofilm réteg, mely gyakori probléma. A pórus eldugulása (*pore plugging*) során a molekulák lerakódnak a pórus járataiban. Anizotróp szerkezetű membránok esetében, ahol a pórus járatai nem egyenesek, ott nagyobb a valószínűsége a molekulák, vagy különböző anyagok lerakódásának, felhalmozódásnak. Ennek eredménye leginkább a J csökkenésében, megszűnésében, illetve a lefolyási idő megnövekedésében mutatkozik meg. Ezáltal a permeátum képződés lelassul vagy megáll.

Abból a szemszögből, hogy milyen jellegű anyagok váltják ki az eltömődést a következő kategóriákat állapíthatjuk meg:

- szerves/bio-fouling
- szervetlen
- multi-fouling

Szerves eltömődés esetében mind külső (*cake layer, pore blocking*), illetve belső eltömődés (*pore plugging*) is kialakulhat. Mindkét esetben reverzibilis eltömődésről van szó. A szerves anyagok adszorpciója jelenti a legnagyobb gondot. Ilyen anyagok lehetnek poliszacharidok, fehérjék, aminocukrok. Szervetlen anyagok, azon belül szervetlen sók depozícióját hidrolízissel, oxidációval képesek vagyunk megakadályozni a szűrés folyamán. A kalcium egy igazán kompakt felszínt alkot a membránon, amely által a vízfluxus csökkenésnek indul. A legkritikusabb inorganikus sók az *NF* esetében (köszönhetően a nanoszűrő magas visszatartási értékének szervetlen oldatoknál) felerősítik az ozmotikus nyomás gradienst a membrán felszínén keresztül. A betáplált fluidumban már elkezdődhet az ionok/részecskék kristályos formába rendeződése (*bulk crystallization*), és ilyen formában szeparálódnak a membrán felszínén, vagy a kristályosodási folyamat csak a membrán felszínén indul meg (*surface crystallization*). Végül a multi-fouling esetében már szervetlen és szerves anyagok is jelen vannak (Ayyavoo és társai, 2016).

3.4.2. Az eltömődés redukálásának lehetőségei

Számos metódus ismert, annak céljából, hogy az eltömődés mértékét csökkentsék. Az alábbi csoportosítás alapján a következő módszerek állnak rendelkezésre.

1. Kémiai szempontú eljárások során az eltömődés kialakító molekulák, anyagok struktúráját változtatjuk meg, degradáljuk azok komplex szerkezetét (pl.: biofilm réteg) kémiai szinten. Ilyen módszerek lehetnek:
 - a. mikrohullámú kezelés
 - b. ózon (O_3) alkalmazása
 - c. fotokatalitikus reakciók beindítása
2. Mechanikai szempontú kezelések, ahol az adott frekvencia alkalmazásával, úgy rezgésekkel képesek vagyunk az eltömődés gátló anyagok akkumulációjának csökkentésére. Ezek lehetnek:

- a. ultrahangos eljárás
- b. vibrációs eljárás

3.4.2.1. Mikrohullámú kezelés

A mikrohullám az elektromágneses spektrum 300 MHz és 300 GHz közötti intervallumában található. Alapvetően radiációs hőközlésről beszélünk, mely során nincs szükség közvetlen kapcsolatra a sugárzó test és a kezelés alá vont anyag között. Amellett, hogy első körben hőközlésről van szó már szót ejtenek a nem termikus hatásokról is, de ez a terület még további kutatásokat igényel (Lakatos, 2006). A mikrohullámmal történő kezelések előidéznek, felgyorsítanak kémiai reakciókat, elősegítik a katabolizmus eseményeit, így például fehérjék denaturációját.

A mikrohullámú kezelés fotokatalitikus reakcióval együtt is sikeresnek bizonyult. Fu és Zhang (2018) a mikrohullámú eljárást kombinálta Fenton típusú reakcióval módosított kerámia membrán esetében. Kutatásuk bebizonyította a mikrohullám alkalmazásának pozitív hatását, melynek eredménye az eltömődés kialakulásának gátlása.

Zhang és társai (2018) méréseik során a mikrohullámot in situ polimerizációs eljárásként alkalmazták, mint kiegészítő módszer a fázis inverzión alapuló kompozit membránok előállításában. A mikrohullámmal az eltömődés gátló additívet (AMTHBA) módosították. Ez elősegítette a hidroxil (–OH) csoportok kialakulását, melyek a membrán mátrixba kerülve a hidrofil jellemet növelték. Ez által kiváló fluxus volt elérhető, így a mikrohullámú kezelést hatékonynak találták.

3.4.2.2. Ózonos előkezelés

Az ózon (O_3) a kétatomos oxigénből fény és hő hatására kialakuló gáz. A molekulaszervezetére jellemző, hogy kettő oxigén atom közelebb van egymáshoz, míg a harmadik oxigén atom távolabb található. Az egyik atom igen könnyen lehasad, így okozva erős oxidációs folyamatot. Ennek az erős oxidációs hatásnak köszönhetően makromolekulák képesek felbomlani, ami csökkenti az eltömődés jelenségét jobb, állandóbb térfogatáramsűrűséget létrehozva. Fertőtlenítőképességének következtében megakadályozza, hogy a membrán felszínén, a fluxust csökkentő biofilm réteg alakuljon ki (Hodúr, 2013).

Ez a fajta előkezelés a kazein molekulák által kialakított struktúrák megszüntetésére is remekül szolgál. Ózonáció nélkül a kazein molekulák nagyméretű micellákat alkotnak, melyek

elfedik az *UF* membrán felszínét. Ózonos kezelés hatására a kötések fellazulnak, így egy lazább, nyitottabb biofilm réteg alakul ki, segítve a szűrlés képződését (Miao és társai, 2021).

3.4.2.3. Fotokatalitikus eljárások

Ezen eljárás során bizonyos hullámhosszú tartományban történő besugárzás hatására katabolikus reakciók mennek végbe, melyeket a katalizátorok végeznek el. Önmagában a membrán nem alkalmas katalizátor, így ennek érdekében bizonyos anyagokkal szükséges módosítani azt, hogy a kívánt célt elérjük. Alkalmazható UV fény, de a látható fény hullámhosszán is történtek kutatások.

Coelho és társai (2021) ultraszűrő membrán alkottak fotokatalitikus Ce-Y-ZrO₂/TiO₂ katalizátorok hozzáadásával ZrO₂/SiC tartóanyagokkal sol-gél eljárás keretében. Mérésük során a látható fényt szimulálták, így ez volt a katabolizmus hajtóereje. A szimuláció alatt jobb eltömődés gátló tulajdonságokat tapasztaltak, illetve magasabb fluxust is ellenben akkor, mikor a szűrés folyamán nem alkalmaztak látható fényt. A kedvező hatáshoz hozzájárult a fény-indukált, rendkívüli hidrofilitású TiO₂ aktív felszín is.

3.4.2.4. Ultrahangos kezelés

Az ultrahang mechanikai hullámtartományként értelmezhető. 20-100 kHz tartományban nagy, míg 100-1000 kHz intervallumban alacsony intenzitásról beszélünk. Folyadékokban a periodikus, gyors nyomásváltozások hatására buborékok jönnek létre. Egy kritikus állapotnál a buborékok mikro-robbanást szenvednek, mely energia felszabadulást jelent. Ezt a folyamatot kavitációnak nevezzük. Ennek hatására degradációt érhetünk el. Ez a roncsolási folyamat membránszeparációs eljárásoknál csökkentheti az ellenállások mértékét hozzájárulva a magasabb fluxus eléréséhez (Lemmer, 2020).

A membránszűrés ultrahangos kezeléssel ígéretes kombinációnak bizonyul az eltömődés csökkentésének területén. PVDF membrán esetén hatékony eltömődés gátlást lehet elérni. Alacsony ultrahang (UH) frekvencián kiválóan lehetett eltávolítani az iszaplepleny réteg részecskéit. Magas ultrahang intenzitás és magas szilárd anyag koncentráció mellett nem kívánatos hatásai vannak ennek a kezelésnek. 19,7 %-os fluxus növekedés alakult ki abban az esetben mikor ultrahangot alkalmaztak, ellentétben akkor, mikor nem vetették UH kezelés alá a membránt (Camara, Dohan, Loi, 2020).

3.4.2.5. Vibrációs eljárás

Vibráció során mechanikus behatás érvényesül. Általánosságban a membránt olyan berendezésbe helyezik, mely képes adott frekvenciákon rezegtetni azt. A rezgések hatására az akkumulálódott vagy épp a kapillárisokban rekedt részecskék elmozdulnak helyzetükből, így szabad utat nyitva a permeátum képződésnek.

A vibráció hatására jelentősen csökken a koncentráció polarizációs réteg a kialakult nyíróerőnek köszönhetően. Ennek következtében az ellenállási paraméterek jelentős csökkenését lehetett igazolni. Eltömődés szempontjából is van pozitív befolyása a vibrációnak, de nem kimondottan ebben mutatkozik meg hatékonysága. Továbbá elmondható, hogy a visszatartási értékek is javulnak ezen eljárás következtében (Hodúr és társai, 2012).

3.5. Nanorészecskék használatának szerepe a membránok módosításában

A nanorészecskéket másnéven ultrafinom részecskéknek nevezzük, melyeknek mérettartománya 1-100 nm közé esik. A nanorészecskék átmenetet képeznek az atomi méret és a nagyobb anyagi részecskék között. Legfontosabb jellemzőjük a nagy felület/tömeg arány. Mikro és annál nagyobb méretű anyagokra az általános fizikai törvények hatnak. Nanorészecskék esetén azok felülete a döntő tulajdonságaik kialakításában és a kémia jellemzők kevésbé érvényesülnek. Nagy felülethez kis tömeg tartozik. A felületi határréteg a térfogat jelentős részét teszi ki, mert az atomok döntő többsége a felszínhez közel található. Ennek eredménye az igen nagy reakcióképesség. Folyadék közegben a folyadék kötődése a nagy felület okán oly erős, hogy felülmúlja részecske sűrűségéből adódó gravitációs vonzást, ezáltal a nanorészecskék nem, vagy csak nagyon lassan akkumulálódnak. A részecske és folyadék közti határréteg részben vagy teljesen módosíthatja a részecske fiziko-kémiai tulajdonságait. A kialakult felület a diffúziós és abszorpciós folyamatokat felgyorsítja. Széleskörű alkalmazási palettája van ezen részecskéknek, így az energiaiparban, gyógyszeriparban, orvostudományban, víztisztításban továbbá a környezetterhelés csökkentésében is. Többféle típusok ismeretes, most viszont néhányat említenék meg, melyek a TiO_2 , GO , MgO , ZnO , Au , Ag partikulák (Szekeres és társai, 2020).

A legjellemzőbb membrán módosítások esetében a következőket említhetjük meg: fotoindukált anyagok alkalmazása, plazma kezelés, fizikai rávitel/adszorpció, módosítás kémiai reakciókkal, és végül membránfelszín módosítás nanorészecskék impregnálásával. Ezt az utóbbit választottam a kutatómunkám alapjának, mert úgy találtam, hogy az NP -k alkalmazása nem igényel különösebb műszaki berendezést, így energiahatékonynak tekinthető. Továbbá

membránnal való kooperációjuk kialakítása igen csak egyszerű. Mindezekén túl egyre szélesebb körben vizsgált anyagokról van szó, melyek a szűrési mechanizmusokra gyakorolt pozitív hatásai kutatottak, ismertek. Így úgy véltem hasznos volna ezt az úttörő alkalmazott technikát felhasználni. A jelenlegi trend, hogy különböző polimer membránokat nanorészecskékkel módosítanak. Ennek módja lehet a fázis inverziós eljárás illetve, az hogy a membránt egy olyan szuszpenzióba mártják, mely tartalmazza a nanorészecskéket. A többféle nanorészecske közül a TiO_2 jól ismert és tanulmányozott (Bet-moushoul és társai, 2016).

3.5.1. Titán-dioxid (TiO_2)

A titán-dioxidot széles körben alkalmazzák. Jelentős szerepe van az élelmiszeripari, és gyógyszeripari színező-, és bevonó anyagokban fehér pigmentként. A TiO_2 anatáz formája fotokatalitikus tulajdonsággal bír, így öntisztuló festékekben és az építőiparban, mint adalékanyag szívesen alkalmazzák. Egészségügyi kockázata vitatott mind a dermalis, mind pulmonalis abszorpció tekintetében (Horváth és társai., 2019). Alapvetően a membrántechnikában jól ismert kedvező szerepe a hidrofil tulajdonságok kialakításában, ami hozzájárul az eredményes fluxus meglétéhez.

A titán-dioxidnak háromféle kristályszerű megjelenési formája van, mely a rutil, anatáz és brookite. A rutil struktúra a fém dioxidok szabályos megjelenési formája. Az anatáz 11 nm-nél kisebb partikulumokban mutatkozik meg. Ezt a formát sokkal gyakrabban alkalmazzák katalitikus folyamatok segédanyagaként, mint a rutilt. A „brookite” a legstabilabb nanostruktúra ebben a felsorolásban 11 nm és 35 nm közötti intervallumban (Bet-moushoul és társai, 2016).

Kovács (2020) munkája során fizikai depozícióval módosította a polimer ultraszűrő membránt TiO_2 szuszpenzió átszűrésével, mellyel párhuzamosan TiO_2 fotokatalizátor réteget is alkotott. Az UV stabilitás vizsgálatakor megállapította, hogy a TiO_2 réteg védelmet biztosít az UV sugárzás okozta károsodással szemben. Ez azért fontos, mert bizonyos membránanyagok érzékenyen reagálnak különböző hullámhosszú besugárzásra. Bár méréseinek eredménye, hogy TiO_2 réteg alacsonyabb fluxus csökkenési eredményeket mutat szemben a gyári membránhoz képest, de a PVDF (250 kDa) membrán TiO_2 hatására lassabban tömődött el. A PAN (50 kDa) membrán esetében a TiO_2 réteg némi membránellenállás növekedést mutatott.

Zhu és társai (2020) poliszulfon UF membránt módosítottak grafén-oxid (GO) és TiO_2 nanorészecskékkel vákuum szűréssel. A kísérlet lényege, hogy a titán-dioxid mennyiségét

változtatták, viszont a *GO* mennyisége mindvégig konstans volt. Abban az esetben, ahol már jelen volt a TiO_2 a kontaktszög csökkenést és a víz fluxus növekedését tudtak kimutatni, szemben azzal a kísérlettel, ahol csupán *GO* volt jelen.

3.5.2. Grafén-oxid (*GO*)

A grafén-oxid a grafit kémiai kezelésének, konkrétan oxidációjának eredménye, mely során diszperzió alakul ki és leválasztódás vízben vagy helyesen megválasztott szerves oldószerben. A síkban egyrétegű grafit-oxid rétegekből áll. A *GO* rétegek kialakulhatnak módosított Hummer módszerrel is. Feltételezve van, hogy léteznek különböző oxigén kapcsolódási funkciók a grafén-oxidban. Ezeknek a megjelenési formája legfőképpen hidroxil és epoxi csoportok az alap síklapon, és kis mennyiségben karboxil, karbonil, fenol, lakton a réteg határain. A nagy mennyiségű oxigén funkciók megléte az alapsíklap mindkét oldalán és a határokon azonnali lehámlást eredményeznek. Az oxigenált csoportok a *GO*-ban erős hatást gyakorolnak az elektronikai, mechanikai és elektrokémiai tulajdonságokra. A *GO* monorétegek képesek lerakódni egy szabályozható sűrűségben többféle szubsztrátra, így módon létrehozni egy vékony konduktív film réteget a sűrű és rugalmas szubsztrátumokra, melyek növelik ennek használatát, mint nanokompozit (Lawal, 2019).

A grafén-oxid rétegek elmozdulva képesek különböző polimer membránokat alkalmassá tenni víztisztításra nanoszűrés, ultraszűrés, és mikroszűrés esetében is. A *GO* alkalmasnak tartható vékony rétegű nanokompozit (TFNC, *thin-film nanocomposite*) membránok készítésére, melyeket a reverz ozmózissal végrehajtott sóalanításra alkalmazhatnak. A grafén nanorészecskék, speciálisan a hidrofil grafén-oxid képes elősegíteni a felszín anti-adhéziós sajátosságát amellet, hogy csökkenti szennyeződés depozícióját. Az eltömődés csökkentő, és anti-mikrobiális tulajdonságok okán elgondolkoztató tény, hogy a *GO*-t alkalmazva membránokkal a biológiai eltömődést gátolják. A grafén-oxid jelenléte a membrán mátrixban elősegíti a mechanikai ellenállást, és emellet nagyobb stabilitást biztosít nagyobb transzmembrán nyomáskülönbség ellen (Saleem, Zaidi, 2020).

Li és társai (2016) az antibakteriális tulajdonságokat vizsgálták ultraszűrő membrán esetében. Cél volt, hogy javítsák az eltömődés elleni tulajdonságokat *PVDF* membránoknál, melynek biológiai okai vannak. Fázis inverziós módszerrel különböző mennyiségű *GO*-*Ag* nanokompozitok hozzáadásával készítettek membránokat. Az antimikrobiális hatása az ezüst (*Ag*) nanorészecskéknek nagyban függ attól, hogy az ezüst ionok, mennyire képesek felszabadulni. Úgy találták, hogy a *GO* remekül szabályozta ezt a folyamatot. Összességében a

GO/Ag PVDF membrán hatékonyabb hidrofil tulajdonságokat mutatott, javított permeabilitással.

Alapkutatásom során a membránszűrés módja statikus volt. Előzetes szakirodalmi kutatásom alapján a titán-dioxidról, és a *GO*-ról is vannak pozitív vélemények a szűrés tekintetben. Alapvetően a *GO* arányra vonatkozó konklúziót alkotok munkámban, mert a TiO_2 kedvező hatásai közismertebbek, így a fluxus növelése, a hidrofil jellem kialakítása. A vizsgálataim során viszont az eltömődés csökkentésének bármely módja nem volt alkalmazásban, mert a céloom a felület módosítás hatásainak feltárása volt. Ebben az esetben a felvitt *NP* réteg természetes tulajdonságait igyekeztem feltárni a szűrési hatékonyságra gyakorolt hatásainak szemszögéből.

4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

4.1. Anyagok

4.1.1. A felhasznált membrán

Az általam használt, alkalmazott membrán egy PVDF (Kynar®) 700 típusú, kereskedelmi forgalomban kapható MF membrán volt. Alakja kör és pórus méretét 700 kDa-ban állapították meg. A szűrés során hasznos felületének értéke 0,00362984 m² volt. Az aktív szűrőfelület meghatározása egy felület módosított membrán segítségével történt meg.

4.1.2. Tejpor

A vizsgálatom egyik főbb pontját a tejipari modell szennyvíz elkészítése és szűrése jelentette. Ezt sovány tejpor (TUTTI Élelmiszeripari Kft.; Magyarország) felhasználásával modelleztem 5 g/l koncentráció kialakításával szobahőmérsékletű desztillált vizet felhasználva. Főbb paraméterei a következők 100 g esetében:

- zsírok: 1,5 g, ebből telített zsírsavak 1,0 g
- szénhidrátok: 51 g
- fehérjék: 37 g
- só: 0,25 g

4.1.3. Anionos detergens

A tejipari modell szennyvíz oldat esetében 0,5 g/l koncentrációban CHEMIPUR CI 80 anionos detergenst alkalmaztam, mely egy lúgos kémhatású tisztító és fertőtlenítő szer (Sole-Mizo Zrt., Magyarország). Gyakorlati célja az alkalmazásának az, hogy modellezem az iparban használatos berendezések tisztítása során alkalmazott detergensek mennyiségét és csökkentsem a mikrobiális tevékenységet.

4.1.4. Titán-dioxid nanorészecskék (TiO₂)

A kutatásomhoz használt TiO₂ P 25 (Evonik Industries, AEROXIDE®, Germany) nanorészecske tulajdonságait az 3. számú táblázat foglalja össze. Méréseim során ugyanezen formában alkalmaztam a szuszpenziók elkészítéséhez.

3. táblázat A TiO_2 P 25 jellemző paraméterei

forrás: Evonik Industries, AEROXIDE®

vízzel szembeni viszonya	hidrofil
fizikai megjelenése	pelyhes fehér por
speciális felszín terület	$50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$
szárítás során történő veszteség (2 h, 150 °C)	$\leq 1.5 \text{ wt}\%$
pH	3,5-4,5

4.1.5. Grafén- oxid nanorészecskék (GO)

Az általam használt GO 1,45 w%-os szuszpenzióként állt rendelkezésre. Hűtve tároltam -17 °C -on. Szuszpenzióba való alkalmazásakor közel szobahőmérsékletű állapotba hoztam szabad konvekcióval, hogy alacsonyabb dinamikai viszkozitása okán könnyebben mérhető legyen. Másfelől szükséges volt a GO_{számlolt} értékeinek meghatározása (4. táblázat), melyek tényleges kimérésre kerültek g/ml koncentrációban.

4.1.6. Oxidálószer KOI esetében

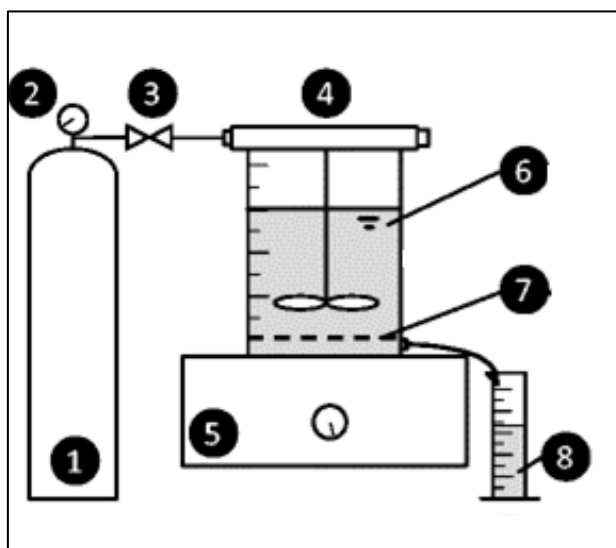
A kémiai oxigénigény megállapításánál kálium-dikromátos módszert alkalmaztam. A küvetta testben (Lovibond®, Germany) 61%-os savtartalom volt jelen, melyet kénsav tartalma okozott.

4.2. Műszerek, berendezések

4.2.1. Szűrőberendezés

A fizikai depozícióhoz, és a tejipari modell szennyvíz szűréshez is egyaránt egy kevertethető (Micellar enhanced ultrafiltration) (XFUF07601, Millipore) micella képződést segítő UF és MF szűrő berendezést, 300 ml-es cellát használtam. A módszer nyomás alatti szűrés volt, ahol sűrített nitrogén gázt alkalmazva hoztam létre a nyomásgradienst. A szűrőcellába 76 mm átmérőjű membrán helyezhető. Üzemi nyomása maximum 6,2 bar (90 psi). Boroszilikátból készült üveghenger a palástja, melyet 316L jelzésű rozsdamentes acél fedelek vesznek közre. Benne fluoroelasztomer O gyűrűk találhatók a tömítést segítve. Nylon anyagú nyomáscső, és szilikon gumi anyagú permeátum levezető cső is a tartozéka

(www.merckmillipore.com, 2022). A szűrések esetében a 2. ábra szemlélteti a műveletek lényegi berendezéseit.



2. ábra A kevertethető membránszűrő cella sematikus ábrája

(forrás: www.google.com, 2022, saját szerkesztéssel módosítva)

- (1. sűrített N₂ gázt tartalmazó palack, 2. nyomásmérő óra, 3. nyomás szabályozó szelep, 4. membránszűrő berendezés, 5. mágneses keverő berendezés, 6. betáplált oldat/szuszenzió, 7. mikroszűrő membrán, 8. permeátum)

4.2.2. Ultrahangos berendezés

Méréseim során hielscher UP200S típusú (Hielscher, Németország) ultrahangos keverő berendezést alkalmaztam a szuszpenziók megfelelő homogenizálása érdekében. Ez a készülék alkalmas még sejtroncsoláshoz, gáztalanításhoz is. Teljesítménye 200 W és maximálisan 24 kHz frekvenciára állítható. (forrás: https://www.hielscher.com/hu/200s_p.htm, 2022)

4.2.3. Elektrokémiai multiméter

A vezetőképességet CONSORT C535 (Belgium) digitális elektrokémiai multiméterrel határoztam meg. Siemens [S] alapegységben mér és méréstartományának alsó határa a μS -tól indul. A műszer alkalmas pH mérésre és a konduktivitás [S/cm] meghatározásra is.

4.2.4. Nefelometriás zavarosságmérő

A mintáim zavarossági értékeit a HACH COMPANY (USA) által gyártott készülékkel mértem meg, és nefelometriás zavarossági egységben [NTU] jegyeztem fel.

4.2.5. KOI mérő fotométer

A kémiai oxigénigény meghatározása Lovibond PC Checklt típusú műszerrel történt meg. Előzetes becslés alapján LR (0-150 mg/l), MR (0-1500 mg/l) és végül HR (0-15 000 mg/l) mérési tartományt lehet kiválasztani, attól függően, hogy mekkora szerves anyag terhelés várható. A készülék g/l mértékegységben szolgáltatja az adatokat.

4.2.6. Goniométer

Kontaktszög értékeim meghatározásához OCA 15Pro típusú (Dataphysics, Németország) goniométert használtam a nedvesíthetőség megadása céljából. A készülék alkalmas továbbá folyadékok felületi feszültségének meghatározására is. A műszer képes a vizsgálandó felületre kijuttatott desztillált víz mennyiségének változtatására, melyet mikroliter egységben lehet beállítani.

4.3. Vizsgálati eljárások és módszerek

4.3.1. A membránok felületi módosítása

A PVDF 700 típusú MF membránok felület módosítása esetében meghatározott mennyiségű nanorészecskéket mértem ki (4. táblázat) melyekből 100 ml desztillált vízben szuszpenziókat alkottam. A nanorészecskék kimérésére tízezred pontosságú, OHAUS PIONERR típusú digitális laboratóriumi mérleget használtam. Mivel a GO önmagában is szuszpenzióként állt rendelkezésre, ezért tényleges tömeg értéket kellett meghatároznom belőle ($GO_{számolt}$). Az elkészült szuszpenziókat, melyek tartalmazzák a kimért, adott arányú NP-ket, ultrahangos homogenizálásnak vetettem alá 90 másodpercig, 100%-os amplitúdó (A), és 1-es ciklus idő mellett.

4. táblázat A szuszpenziókban található nanorészecskék mennyisége és aránya kísérletenként

Kísérleti kódok	TiO ₂ %-os arány	GO %-os arány	TiO ₂ [g]	GO [g/ml]	GO _{s számolt} [g/ml]
PVDF-GO-0	100%	0%	0,04	0	0
PVDF-GO-100	0%	100%	0	0,04	2,7586
PVDF-GO-1	99%	1%	0,0396	0,0004	0,0276
PVDF- GO-2	98%	2%	0,0392	0,0008	0,0551
PVDF-GO-5	95%	5%	0,038	0,002	0,1379
PVDF-GO-10	90%	10%	0,036	0,004	0,2758

Az ultrahangos kezelés után a már összerakott, működésre kész membránszűrő cellába helyeztem az adott térfogatú szuszpenziót. Próbamérést követően, ahol kísérletet tettem az optimális nyomásgradiens megállapítására végül 0,5 bar *TMP*-t állítottam be. A keletkezett szűrletet digitális mérlegre helyezett üvegedénybe gyűjtöttem. A szűrlet keletkezésénél 5 g, 10 g, 15 g, 25 g, 50 g, 75 g, és 100 g esetében stopperórával lefolyási időt jegyeztem fel a *J* számításához. Ezen mérési sort kétszer végeztem el és mértem egy kezeletlen *MF* membrán fluxusát is, mint kontrollt. A fizikai depozíciót követően a felület módosított membránokat fénytől elzárva, petricsészében tároltam. Továbbá a száraz, módosított membránokon 100 ml desztillált vízzel, 1 bar nyomáskülönbség hatására ismét lefolyási időt mértem 5 g, 10 g, 15 g, 25 g, 50 g, 75 g, és 100 g esetében, hogy vízfluxust is képesek legyek meghatározni. Ezt egy mérési sor membránjaival végeztem el.

4.3.2. Tejipari modell szennyvíz elkészítése és szűrése

A felület kezelt *PVDF* 700 típusú *MF* membránokon való szűréshez tejipari modell szennyvizet alkottam, melyet minden esetben újból elkészítettem. Elkészítésük során 500 ml desztillált vízbe, 2,5 g sovány tejport és 0,25 g anionos detergenst mértem ki. Az oldatokat 30 percig, 250 1/min fordulatszámon homogenizáltam DLab MS-PB típusú mágneses keverő készülékkel.

Minden szűrés során 100 ml oldatot helyeztem a szűrőcellába és 1 bar nyomásgradienst alakítottam ki. A GO 100%-os arányú, felület kezelt membrán helyett egy kezeletlen *MF* membránt alkalmaztam kontrollként, annak okán, hogy a GO 100%-os arányú membrán igen magas lefolyási időt produkált a desztillált víz szűrése esetén. A műveletek folyamán 5 g, 10 g, 15 g, 20 g, 25 g és 50 g szűrlet keletkezésekor lefolyási időt mértem *J* számítása miatt. Minden

szűrés esetében a térfogatcsökkentési arányom 2-es értéket takart ($VRR=2$). Ennek értelmében 50 ml szűrlet, és 50 ml koncentrátum keletkezett szűrésenként. A betáplálási oldatból is 50 ml mintát mértem ki. Ezen mintákat 50 ml-es centrifuga csövekbe helyeztem, annak céljából, hogy analitikai méréseket végezzek el rajtuk.

4.3.3. Analitikai mérések

Az analitikai mérések a vezetőképesség, nefelometriás zavarossági egység a *KOI* értékek meghatározását jelentették. Minden esetben a permeátumot tartalmazó mintákkal kezdtem, majd a kiindulási oldatokkal folytattam és végül a koncentrátumok analízise zárta a sort.

1. Vezetőképesség meghatározása

A különböző minták között desztillált vizes öblítést hajtottam végre a mérőműszer esetében. Ennek célja, hogy a mérések során ne legyek képes változtatni a minták koncentrációján, hogy minél reprezentatívabb legyen a mérési eredmény.

2. NTU meghatározása

A zavarossági értékek meghatározásánál a következőképp jártam el. Ebben az esetben is desztillált vizet tartalmazó küvettaival beállítottam a műszert, majd minden minta esetében NTU értéket határoztam meg. A küvetta tartalmát a centrifuga csőbe helyeztem vissza.

3. KOI értékek mérése

A mérést azzal indítottam, hogy az oxidálószeret tartalmazó üvegcsékbe 0,2 ml desztillált vizet (vak minta), majd ugyan ennyi, a mintákból vett mennyiséget mértem ki. A küvetta testek a HR méréstartományhoz voltak alkalmasak. Ezt követően enyhén felráztam a mintákat, majd 150 C °-on 2 órán át kezelés alá vettem ECO 16 Thermoreactor (ECO 16 2018/VOOO683) típusú termikus roncsoló készülék segítségével.

A termikus kezelés után a KOI mérő fotométeren HR (0-15000 mg/l) méréstartományt állítottam be előzetes becslés alapján, és a vak mintával 0 g/l értékre kalibráltam azt. Ezen mérésben is fontos volt, hogy az üvegcsék tiszták legyenek, másfelől nem volt szabad felrázni azokat a leülepedett, oxidálódott anyagok miatt, amelyek rontották volna a mérés eredményeit. Minden egyes mintát ötször mértem le a fentebb említett sorrendben. A méréseket követően mintákat az erre célra szánt gyűjtőedénybe helyeztem.

4.3.4. Peremszög meghatározások

Ebben az esetben két irányban vizsgáldtam. Az egyik esetben tejipari modell szennyvízzel átszűrte, a másik esetben azzal nem átszűrte felület kezelt membránokon végeztem kontaktszög mérést. Ez indokolta, hogy kétszer végeztem el a fizikai depozíció eljárását. Mindkét esetben membrán csíkokat vágtam ki. Minden csíkon háromszor cseppentettem desztillált vizet. Mindkét mérésben 0-300 s időtartamban 30 másodpercenként, majd 300-600 s közötti intervallumban 60 másodpercenként olvastam le kontaktszög értéket minden csepp esetében.

A modell szennyvízzel átszűrte membránoknál minden esetben lehetőség volt 10 µl desztillált víz alkalmazása. Ezt előzetes próba mérés során állapítottam meg. Ezzel ellentétben, ahol nem történt meg a modell átszűrése ott diverzifikálni kellett a csepp mennyiségét. Így GO 0%, 1%, 2% arányok esetében kezdetben 3 µl mennyiséggel már látszott az erősen hidrofil jellem. Így további cseppentésnek érdemi célja nem volt. GO 5, 10, 100 % arányoknál viszont 10 µl cseppentése elősegítette a mérést.

4.4. A membránszűréshez tartozó alapfogalmak

1. Fluxus

A szűrési folyamatok jellemző értéke a szűrési sebesség (v), mely megmutatja, hogy egységnyi szűrőfelületen egységnyi idő alatt, mekkora szűrletmennyiség halad át. Ezt térfogatáramsűrűségnek, másnéven fluxusnak (J) is nevezzük. A szűrési sebességet az alábbi képlet segítségével értelmezhetjük:

$$v = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad \left[\frac{L}{m^2 h} \right] \quad (2.)$$

ahol:

- A = hasznos szűrőfelület [m^2]
- V = szűrlettérfogat [dm^3]
- t = lefolyási idő [h]

2. Visszatartás (R%)

Adott komponensre vonatkozó értéket jelöl aszerint, hogy a kiindulási oldat mekkora százalékban maradt vissza a retentátban.

$$R\% = \frac{c_F - c_P}{c_F} \cdot 100 = \left(1 - \frac{c_R}{c_F}\right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.)$$

ahol:

- c_F = kiindulási oldat koncentrációja [mg/l]
- c_R = retentát koncentrációja [mg/l]
- c_P = szűrlet koncentrációja [mg/l]

Teljes visszatartás esetén $c_P = 0$ mg/l és $R\% = 100\%$.

3. Térfogat sűrítési arány (VRR)

A VRR, mint sűrítési arányt abban az esetben alkalmazzuk, amikor adott mennyiségű koncentrátum elérése a cél, valamilyen mennyiségi arányban a keletkezett szűrlettel. Értelmezése a következő:

$$VRR = \frac{V_{összes}}{(V_{összes} - V_x)} \quad [-] \quad (4.)$$

,ahol:

- $V_{összes}$ = a teljes átszűrendő oldat mennyisége [l]
- V_x = mérési pontonként az előírt permeátum mennyisége [l]

4. Transzmembrán nyomáskülönbség (Δp_{TM})

A membrán betáplálási és permeátum oldalán lévő nyomások különbsége.

$$\Delta p_{TM} = \frac{p_{be} + p_{ki}}{2} - p_0 \quad [bar] \quad (5.)$$

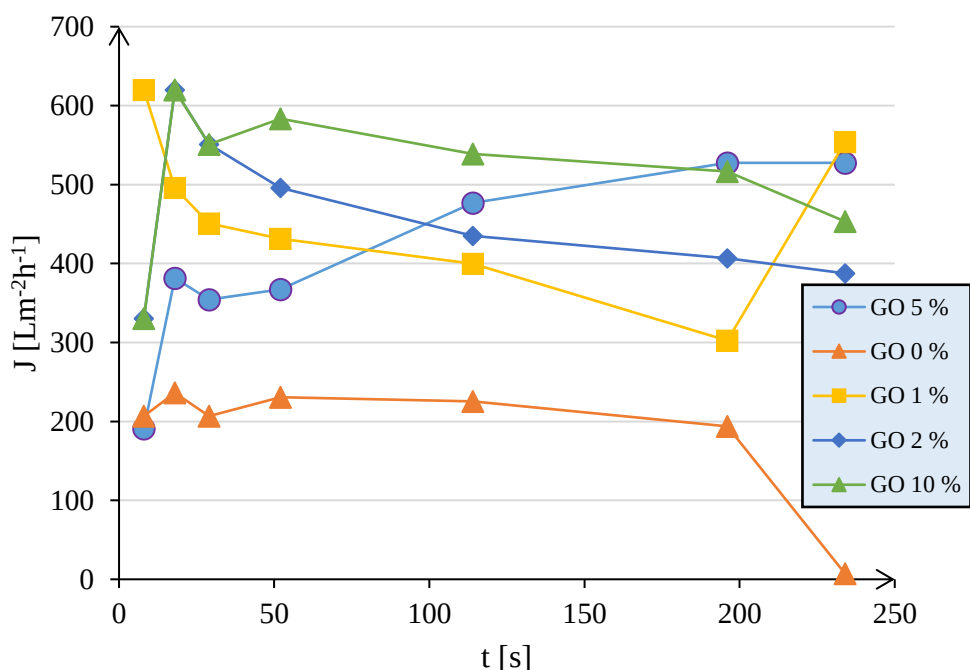
ahol:

- p_{be} = nyomás a betáplálási oldalon [bar]
- p_{ki} = nyomás a szűrlet képződés helyén [bar]
- p_0 = légköri nyomás [bar]

5. MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSÜK

5.1. A nanorészecske szuszpenziók szűrése

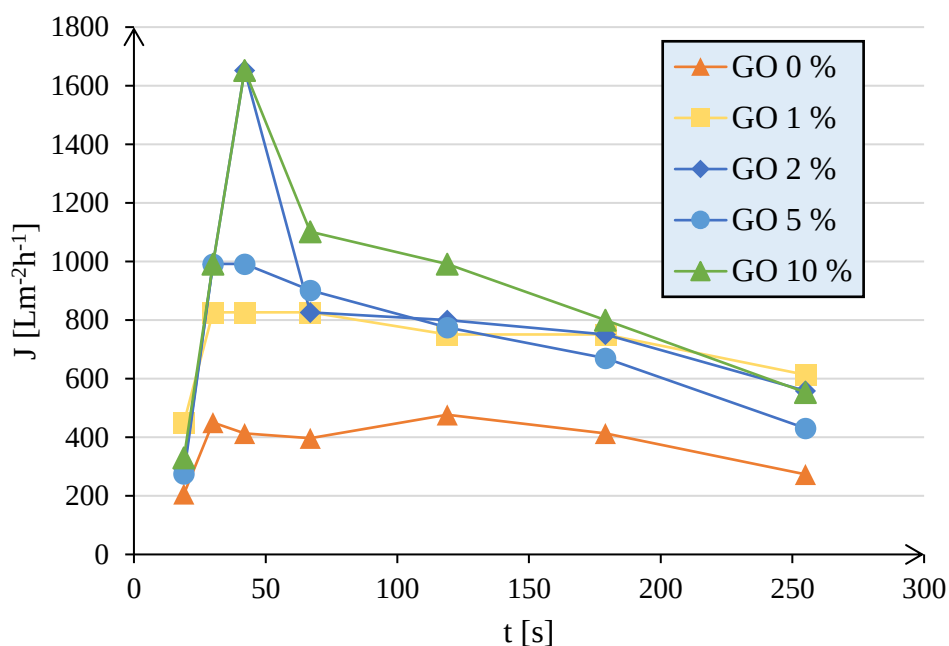
Méréseimet a kereskedelmi forgalomban kapható *PVDF* 700 típusú *MF* membránok felület módosításaival kezdtem, és a laboratóriumi méréseket minden esetben szobahőmérsékletű anyagokkal végeztem. *GO-TiO₂* szuszpenziókat szűrtem a membrán felületére 0,5 bar nyomáson. Ez az érték alkalmas volt lefolyási időt mérni és feljegyezni. A 3. ábra szemlélteti az eredményeket. A 100%-os *GO* aránnyal bíró kísérlet nem szerepel a grafikonon. Ennek oka, hogy permeátum képződés az átlagosnál többszörös lefolyási idővel bírt, azaz nagyságrendekkel kisebbnek adódott a fluxus értéke, így a diagram értelmezhetősége igen csak csökkent volna. A többi esetben már összehasonlíthatóbbnak adódtak a fluxusok értékei. Ahol nem alkalmaztam grafén-oxidot, melyet most kontrolnak tekinthetünk, ott a fluxusok közel azonos mértéket mutatnak, illetve az egész folyamat alatt ott tapasztaltam a legkisebb mennyiségben képződött szűrletet. Azonban a legtöbb esetben a 10%-os arányban lévő *GO* mutatta a legmagasabb fluxus adatokat. Mindezek oka lehet a *GO* lamelláris szerkezete, melynek okán elképzelhető a lassabb ülepedési sebesség a felületre vetített súrlódási erő tekintetében, mely gátolja a gyors akkumulációt, így eredményesebb fluxust kialakítva. Másfelől Szekeres és társai (2020) utalnak arra, hogy az *NP*-k folyadék fázisban folyadékhoz erősen kötődőnek nagy felületük okán, így csökkentve a gravitációs ülepedés sebességét. Összességében tehát elmondható, hogy ahol nagyobb volt a grafén-oxid mennyisége ott magasabbak voltak a fluxusok a 10%-os értékig.



3. ábra A fizikai rávitel során kialakult fluxusok ábrázolása az lefolyási idő függvényében 100 ml szuszpenzió szűrésével, 0,5 bar nyomás hatására

5.2. Desztillált víz szűrése a módosított felületeken

Ebben a kísérletben a felület módosított membránokon, amelyeken már különböző arányban TiO_2 és GO nanorészecskék találhatóak 100 ml desztillált vizet szűrtem J megállapítása céljából. Az eredmények a 4. ábrán láthatóak. Általánosságban a diagramról a következőket mondhatjuk el. Továbbra is megállapítható, hogy a TiO_2 csökkentésével és a GO mennyiségének növelésével növekszik a térfogatáram sűrűség értéke. Közel 50 s lefolyási idő esetében 2 %-os, és 10 %-os GO arány kimagasló J értéket mutat és ez egy fordulópont, ameddig a J értékek növekednek, majd csökkenésnek indulnak. Továbbra is jellemző, hogy a 0%-ban alkalmazott GO esetében nem kapok túlzottan magas fluxusokat. Ebben az esetben is a 10%-ban jelenlévő grafén-oxid a legeredményesebb fluxus tekintetében. Kontrol MF értékei nem szerepelnek a diagramon, mert az 0,5 bar TMP hatására létrejött J adathalmazt jelent, ellentétben az itteni 1 bar alkalmazott nyomással. A csupán grafén-oxiddal végre hajtott művelet adatai nem szerepelnek, mivel annak fluxus adatai nem segítenék elő a jellemzést.

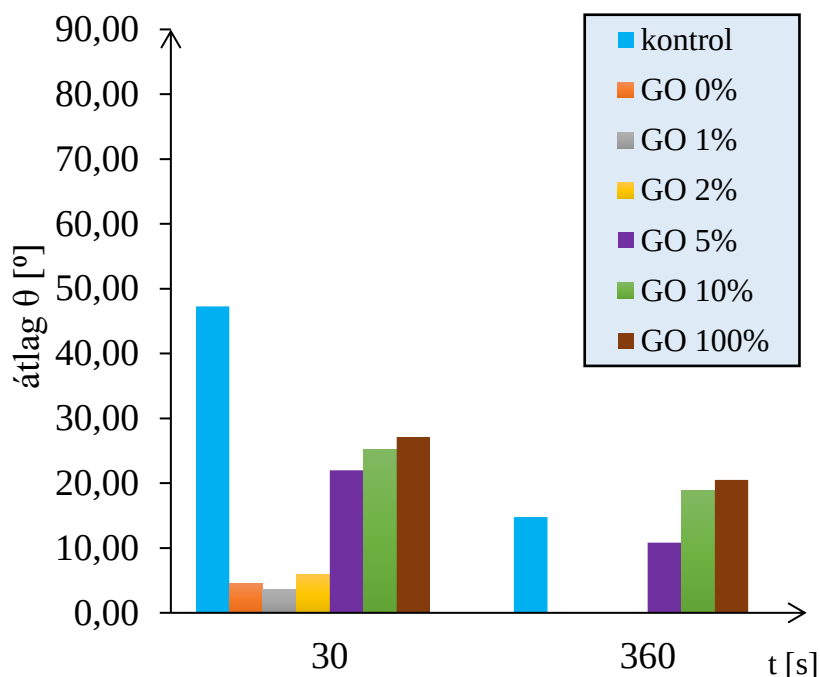


4. ábra Fluxus eredmények 100 ml desztillált víz szűrése során a felvitt rétegeken 1 bar nyomásgradiens alkalmazásával

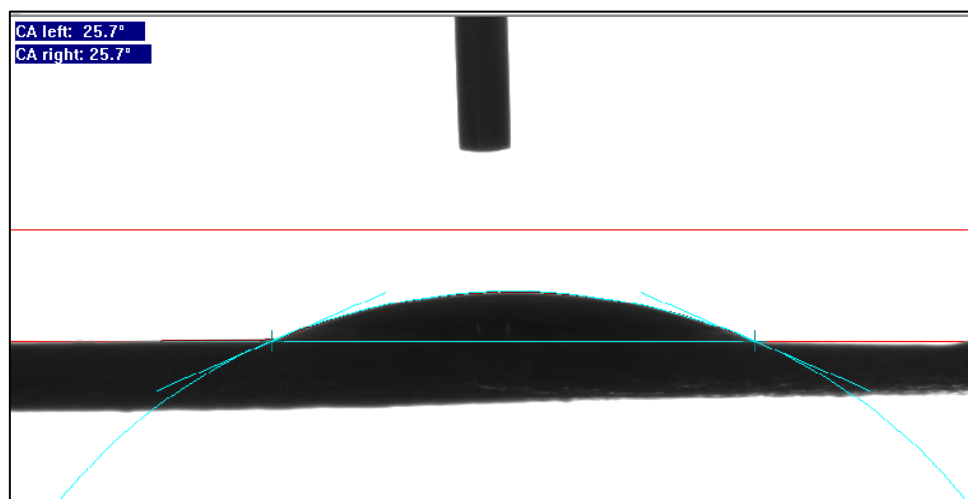
5.3. Peremszög eredmények tejipari szennyvízmodell átszűrése nélkül

Az eredmények (5. és 12. ábra) alapján jól látszódik, hogy a modell szennyvízzel átszűrt és jelen esetben nem átszűrt membránok peremszög adatai között lényegi különbség adódik. A kezdeti peremszög értékek között tízes léptékű a különbség. A két mérés között a tejipari modell szennyvíz szűrését követő iszaplepleny réteg jelenléte válthatja ki az erős eltérést. A szeparálódó anyagok nedvesíthetősége magasabb peremszög eredményeket okoz, szemben a csupán a nanorészecskékből álló réteggel. Első körben sokkal nagyobb a hidrofíl tulajdonság mértéke olyannyira, hogy 360 s-nál már nem volt lehetséges peremszöget mérni GO 0%, 1% és 2 % esetében. Jól látható továbbá, hogy a kontrol membrán (0 % NP) kontaktszög értékei 30 s esetében magasabbak, mint a módosított membránok esetében. Így elmondható, hogy bizonyos mértékben a nanorészecskék segítik a hidrofíl tulajdonságok erősödését. Ebben a kontaktszög meghatározásban felhasználtam a GO 100% aránnyal bíró membránt is, melyen nem történt meg a modell átszűrése az igen lassú lefolyási idő miatt. 100%-os, 10%-os és 5%-os GO arány mellett jól mérhető eredmények születtek, és azok hidrofób jelleme nagyobb ezen mérésen

belül, de nem kimagasló. Elmondható tehát, hogy a titán-dioxid egyre magasabb arányú jelenléte növeli a nedvesíthetőség mértékét. Ezáltal előidézi a kedvezőbb fluxus kialakulását.



5. ábra Az átlag peremszög értékek megjelenítése 30 s és 360 s esetében tejipari modell szennyvízzel nem átszűrű, módosított membránokon

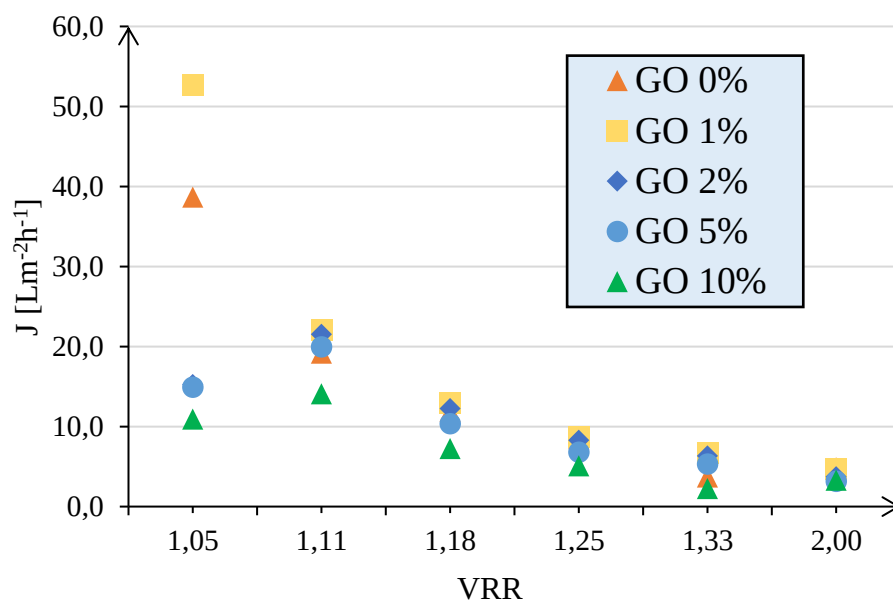


6. ábra Példa peremszög mérési eredményre GO 100% esetében 10 µl desztillált víz kijuttatásával 30 s mérési pontban tejipari modell szennyvíz átszűrűse nélküli, száraz membránon

5.4. Tejipari szennyvíz modell szűrése

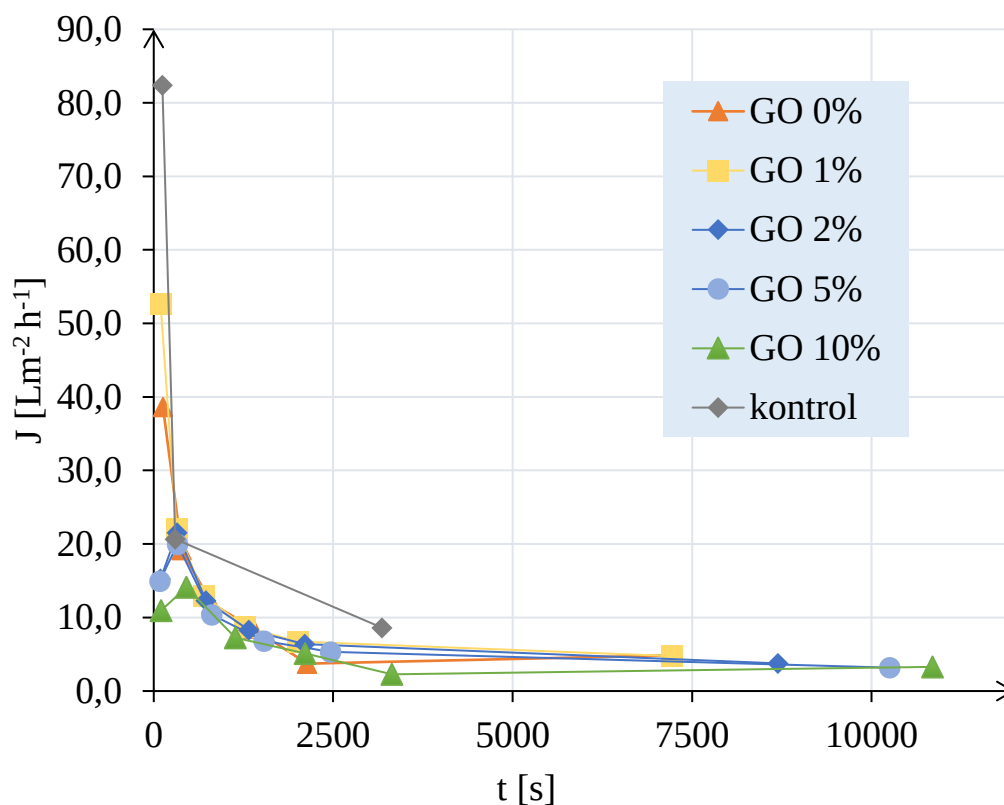
Ezen laboratóriumi kísérletsorozatomban tejipari modell szennyvizet minden esetben közvetlenül a méréseim előtt, frissen készítettem, és a már felület módosított *PVDF 700* típusú *MF* membránokon szűrtem le. A mérések során minden esetben kétszeres sűrítési arány elérése volt a cél, azaz 100 ml oldatból 50 ml átszűrése történt meg 1 bar nyomáson. Ez a *TMP* érték, egy még mérhető lefolyási időt eredményezett. Túl nagy nyomáskülönbség intenzív, nem feljegyezhető lefolyási időt okozott volna, mely a *J* számítását nem tette volna lehetővé. Másfelől, a továbbiakban az összehasonlítás érdekében is 1 bar *TMP*-t alkalmaztam. Az azonos sűrítési arány elérésének a célja, hogy egymással összehasonlítható mintákat, koncentrátumokat és permeátumokat kapjak az adott szűrési folyamatban, melyeket az analitikai mérésekhez használok fel. Az eredményeket tartalmazó 7. ábra nem mutatja a kontrol adatokat, mert csökkent a diagram értelmezhetőségét. A kontrol mérés esetében kezeletlen (TiO_2 0%, GO 0%) *PVDF 700* membránon történt a modell szennyvíz szűrése. Általánosan a sűrítési arány növekedésével, tehát szűrés előre haladtával a fluxus értékek csökkennek. Ez köthető ahhoz, hogy a modell szilárd részecskéi leválasztódnak a membrán aktív felszínére, így csökkentve, eltömve a szűrésben résztvevő pórusok számát. Ennek okán adott idő alatt kevesebb permeátum keletkezik, melyet a *J* értékek is jól mutatnak.

Alapvető tendencia, hogy a fluxusok ugyanazon elképzelt görbe mentén haladnak tovább kisebb eltérésekkel. A szűrés kezdetén az GO 0% és GO 1% arányú kísérletben magasabb fluxus értékek mutatkoznak meg. A legkisebb fluxus értékek a GO 10% arányú kísérlet mutatja. Ebben az esetben van a legtöbb grafén-oxid a membrán felszínén, így a korábbi tapasztalatok alapján nagy valószínűséggel ez az oka az alacsony *J* kialakulásnak.



7. ábra A fluxusok ábrázolása a VRR függvényében tejipari modell szennyvíz szűrése esetén a módosított membránokon 1 bar hajtóerő alkalmazásával

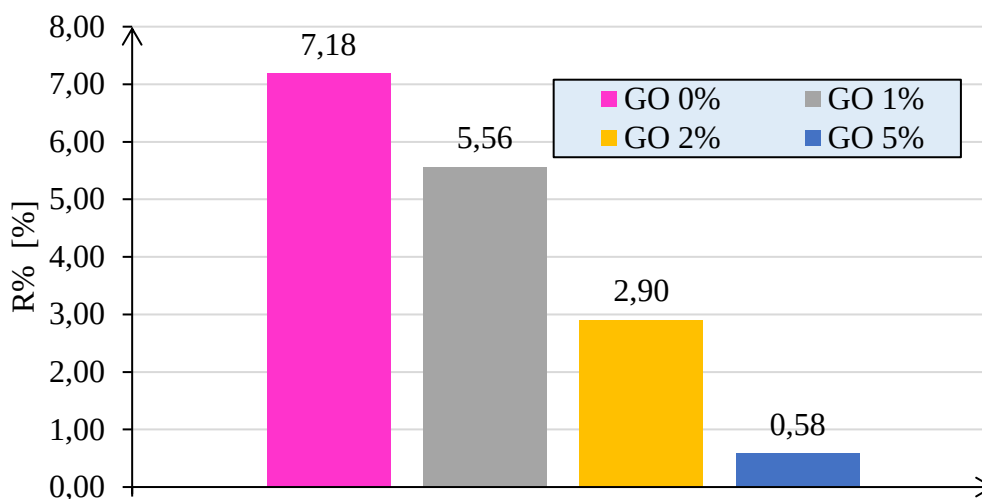
A 8. ábra a következőket szemlélteti számunkra. Az y tengely mentén egy szűkebb intervallumra van szorítva a fluxus adathalmaz az értelmezhetőség okán. Alapvetően a mérés kezdetén magas fluxusok adódnak a kontrol (0 % NP) GO 0% és GO 1% esetében. Ezzel ellentétben GO 2%, 5% és 10% esetében a kezdeti J értékek alacsonyak voltak. Alapvetően J értékek csökkenő tendenciát mutatnak, mely nem meglepő, ha figyelembe vesszük a szilárd anyagok szeparálódását, így lerakódását a membrán aktív felszínére. Kovács (2020) megállapította, hogy TiO_2 használata során lassabb az eltömődés. Munkámban a TiO_2 100% és 99% arányú alkalmazás esetében kedvező lefolyási időt tapasztaltam a mérések kezdetén, így az eltömődés nem volt jelentős. A kontrol membrán fluxus értékei bármely módosított membránnal összevetve nagyobbak voltak. Ezen membrán pórusa valószínűleg nagyobbak maradtak az NP-k alkalmazásának hiányában, így a modell szennyvíz tömegárama magasabb értékeket mutat, ezáltal kedvezőbb fluxust, és a legrövidebb lefolyási időt produkált. A módosított membránok közül a GO 1%-os alkalmazása mutatja a legjobb J értéket átlagosan, és ezt követi a GO 0%-os jelenléte.



8. ábra A fluxusok ábrázolása a lefolyási idő függvényében 100 ml tejipari modell szennyvíz szűrése során a kezelt membránokon 1 bar nyomáskülönbség alkalmazásával

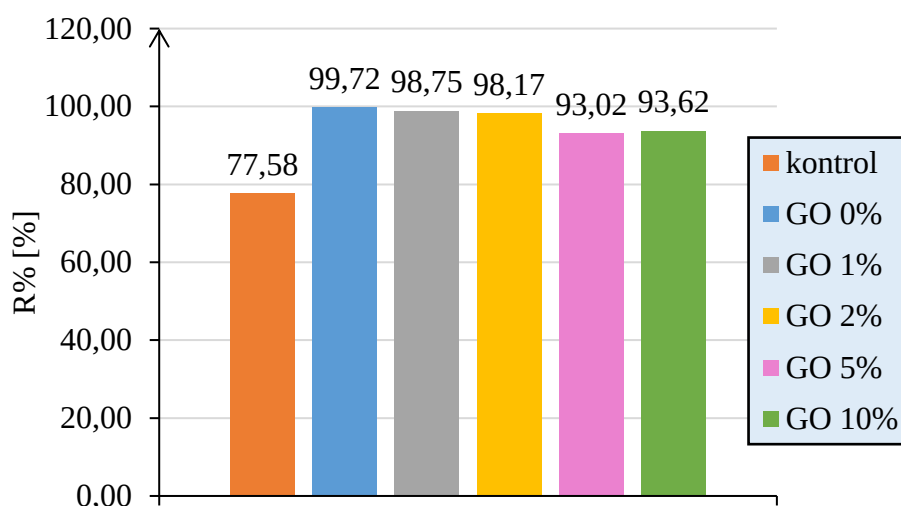
5.5. A retencióra vonatkozó eredmények

Az 9. ábra szemlélteti azt az esetet, ahol a vezetőképességből állapítottam meg a $R\%$ értékeket. A legeredményesebb visszatartást az a membrán mutatja, melyen GO 0%-os arányban volt található. A mérési sorozatban, ahogy csökken a titán-dioxid mennyisége és növekszik a GO aránya annál kevésbé hatékony a szűrési folyamat. A szűrlet és a kiindulási oldat közti vezetőképesség különbség folyamatosan csökken. Alapvetően GO alkalmazása nem járul hozzá a $R\%$ fokozásához. Az adatsorban a kontrolhoz (TiO_2 0%, GO 0%) és a GO 10%-hoz tartozó mérési eredmények nem találhatóak meg. Ismeretlen mérési hiba okán a permeátum vezetőképessége negatív $R\%$ értéket okozott. Ennek értelmében nem reális eredmények születtek.



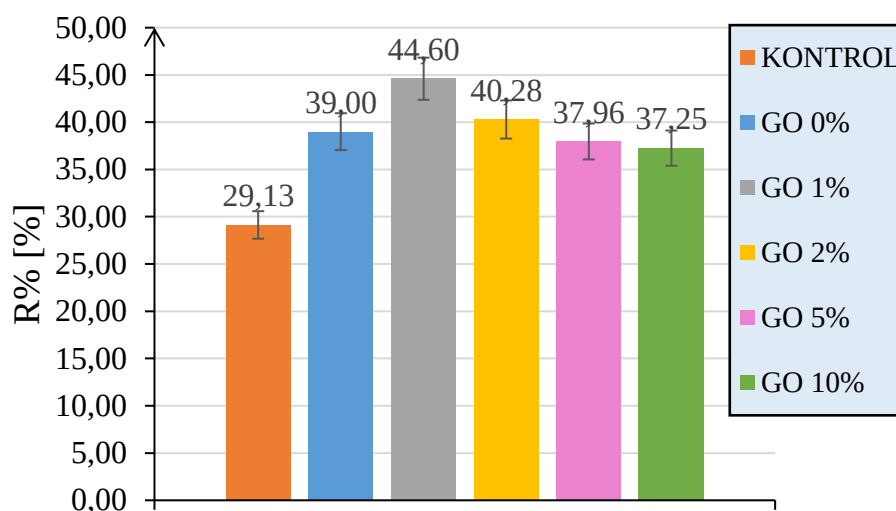
9. ábra A membránvisszatartó képesség ($R\%$) értékei a vezetőképesség tükrében a módosított membránok által megszürt tejipari modell szennyvíz esetében

A nefelometrikus zavarossági egység (NTU) alapján történő $R\%$ meghatározást a 10. ábra szemlélteti. Alapvetően a kiindulási oldat NTU értékei jóval nagyobbak, mint a szűrleté. Ezt teljesen elfogadhatónak tartom, hisz szűrés előtti koncentrációról van szó, majd szűrés utániról. A legtisztább szűrlet ebben az esetben is az első számú kísérlethez (GO 0%) tartozik, ahol közel 100%-os a visszatartó képesség. Ami kitűnik ismét az a kontrol esete. Kezeletlen membránon (0% TiO_2 , 0% GO) való modell szűrés során a legmagasabb a szűrletben lévő összes lebegő anyagtartalom. Így elmondható, hogy a kezelt membránok nagyobb hatékonysággal szűrik át az oldatot. Némi tendencia abban is megmutatkozik, hogy a titán-dioxid csökkentésének és párhuzamosan a GO mennyiség növelésének eredménye a kisebb $R\%$ érték, tehát növekszik a permeátumban a koncentráció, ami a tisztább szűrlet elérése szempontjából nem előnyös.



10. ábra A membránvisszatartás értékei az NTU tekintetében módosított membránok által megszürt tejipari modell szennyvíz esetében

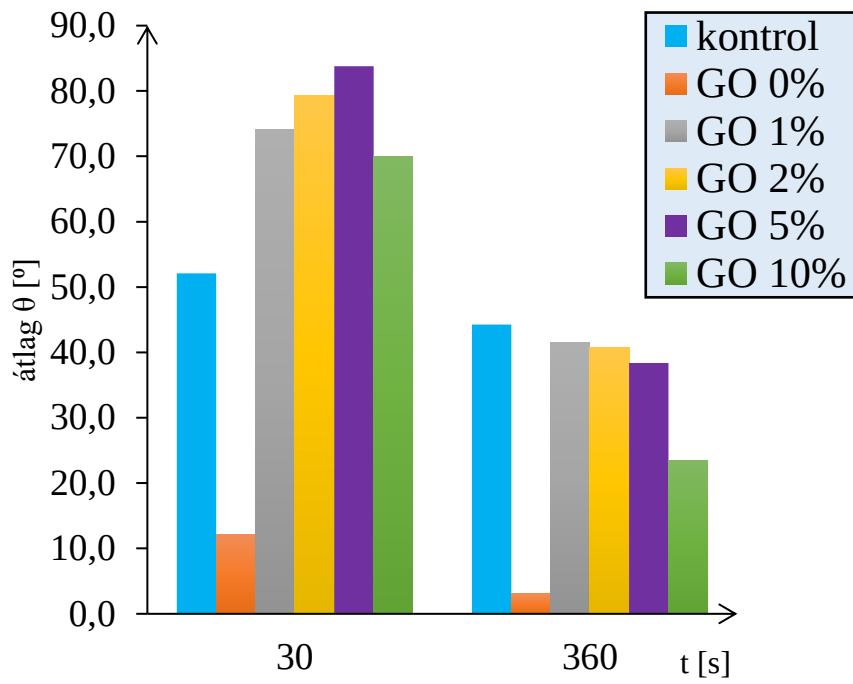
A 11. ábra szolgáltatja a kémiai oxigénigény (KOI) alapján történő retenció meghatározáshoz tartozó információkat. Jól kitűnik, hogy a kontrol (0% GO és 0 % TiO_2) esetében a legkisebb a vizsgált érték. A legjobb R% értéket a GO 1%-os arány produkálta. A GO 5% és 10 %-os arányú kísérlet igen hasonló visszatartást alakított ki. Láthatunk egy olyan tendenciát is a harmadiktól a hatodik kísérletig, hogy ahogy csökken a titán-dioxid mennyisége és növekszik a grafén-oxidé, úgy csökkenek az R% értékei is. Elképzelhetően tartom, hogy a titán-dioxid nagyobb hatékonysággal képes behatolni a membrán járataiba, úgy fokozva a szűrés hatékonyságát. Ennek eredménye a kedvezőbb visszatartási érték. A nanorészecskék alkalmazása alapvetően elősegítette a magasabb R% értékek elérését szemben a kezeletlen (0% NP) membránnal.



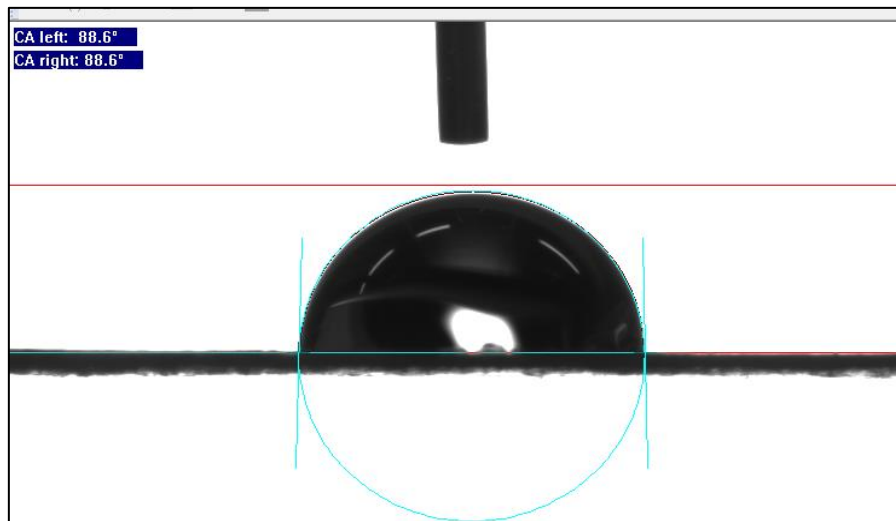
11. ábra A kezelt membránok visszatartóképessége *KOI* átlag adatok alapján a százalékos hiba feltüntetésével

5.6. Peremszög eredmények a tejipari modell szennyvíz szűrését követően

Alapvetően hidrofílnak tekinthető az összes érték, mert a 90° alatti adathalmazról van szó (12. ábra). Az idő előre haladtával csökkenő tendenciát mutatnak a kontaktszög adatok. Ennek oka, hogy a felületi feszültség mértéke alacsonyabbá válik. 30 másodpercnél, ahol a membrán felszínén 0% arányban van jelen a *GO*, ott mutatkozik meg a legkisebb peremszög, így az mutatja a legnagyobb hidrofíliát, ezáltal a legkisebb felületi feszültséget adja meg. Alapvetően a TiO_2 -nek hidrofíliát tulajdonítanak, mely jelen esetben is megmutatkozik. Ezzel ellentétben 5%-ban alkalmazott *GO* esetében a hidrofób tulajdonságok felé hajlik a peremszög értéke. Az erős csökkenő tendenciát felülírja a kontrol (0% *GO*, 0% TiO_2) membrán tulajdonsága. Ott aligha történik változás a többi membránhoz mérten. A kontrol membránnal ellentétben az *NP*-k alkalmazása ebben az esetben növelte a kontaktszög értékeket. A modell szennyvíz átszűrése nélkül ez a tendencia fordítva adódott. Így az iszapleplező réteg és az *NP*-k közötti kölcsönhatás eredménye egy kisebb fokú nedvesíthetőség.



12. ábra Az átlag peremszög értékek megjelenítése 30 s és 360 s esetében tejipari modell szennyvízzel átszűrő, kezelt membránokon



13. ábra Példa a peremszög mérés eredményére GO 5% esetében 10 μ l desztillált víz kijuttatásával 30 s mérési pontban tejipari modell szennyvízzel átszűrő, száraz membránon

6. KONKLÚZIÓ

Tudományos kutatómunkám során döntően arra kerestem választ, hogy a nanorészecskék milyen membránszűrésre gyakorolt tulajdonságokkal bírnak modell tejipari szennyvíz filtrációja esetében. Ennek érdekében nyomás alatti szűrés által, fizikai depozíció formájában felületi módosítást hajtottam végre *PVDF* 700 típusú *MF* membránokon. A módosítás során különböző arányban *GO* és *TiO₂* került a membrán aktív felszínére. Együttes hatásainak vizsgálata véleményem szerint kevésbé kutatott, így bízok benne, hogy munkám hozzásegíti az információk bővítését. Az összehasonlítás végett kezeletlen *MF* membránokat is alkalmaztam. Vizsgáltam *J* értéket a fizikai depozíció, a felület kezelt membránok desztillált víz és tejipari modell szennyvíz szűrése esetében. Tejipari modell szennyvíz szűrése során kialakult mintákon analitikai méréseket hajtottam végre az *R%* megállapítása céljából. Annak érdekében, hogy a nedvesíthetőséget is megállapítsam peremszög méréseket is végre hajtottam minden esetben, melyeket *J* értékekkel is összevettem az esetleges korreláció kiderítése érdekében. A továbbiakban összefoglalom a különböző mérések során kapott adatokat és összegzem a lehetséges jövőbeli kilátásokat.

A tejipari szennyvíz modell szűrése esetében alapvető tendencia az intenzív *J* csökkenés, membrán folyamatos eltömődése miatt, melyet a modell szennyvíz lebegő anyagának akkumulációja okozhatott. A tejipari modell szennyvíz szűrése során a kontrol membrán (0% *NP*) mutatta a legkisebb lefolyási időt és a legnagyobb *J* adatokat szolgáltatta. A nanorészecskék alkalmazása alapvetően csökkenti a fluxust. A módosított membránok esetében a *GO* 1%-os alkalmazás produkálta átlagosan a legjobb *J* értéket.

Az analitikai eredmények a következőket mutatják. Vezetőképeség alapján megállapítható, hogy a *GO* 0%-ban való alkalmazása 6,6 %-kal javította az *R%* értékét szemben a *GO* 5%-os aránnyal. Az *NTU* adatok szerint a *GO* 0%-os arányú alkalmazás 22,14 %-kal javította az *R%-t* a kontrol (0% *NP*) membránhoz mérten. *KOI* alapján történő visszatartási értékek az 50%-ot sem érik el, de az eredmények ugyan azon képet mutatják, mint *NTU* és *S* esetén. Abban az esetben a *GO* 1%-os alkalmazás, amely a legjobb eredményt mutatta, közel 16 %-kal javította a visszatartást a kontrol membránhoz mérten.

Peremszög mérések során az alábbi eredmények adódnak. Alapvetően igen diverz a kép a kettő mérési sor között. A modell szennyvíz szűrése során kialakult iszaplepleny réteg feltehetően fokozhatja a peremszögek értékeit. Tejipari modell szennyvízzel átszűrt membránok esetén csak a *GO* 0% mutat igen kedvező nedvesíthetőséget, mely csupán 20%-a a kontrol membrán peremszög értéknek 30 s mérési pontban. Bármely más esetben magas

kontaktszög értékek adódtak. Tejipari modell szennyvíz átszűrése nélküli membránok kiváló hidrofil tulajdonságokat mutatnak. Ezek közül kiemelkedő a GO 0%, 1% és 2% arányú membránok. A GO 100% arány peremszög értékének csak 15%-át teszi ki a legjobb eredményt mutató GO 1% arányú alkalmazás 30 s mérési pontnál. Ezen mérési eredmények mentén megmutatkozik a TiO_2 remek hidrofil tulajdonsága. Nagyobb arányban ezen nanorészecske hozzájárul a nedvesíthetőséghez.

A kísérlet sorozat központjában a tejipari modell szennyvíz szűrése állt a felület módosított membránokon keresztül. Az alábbi tendencia adódik a J és peremszög értékek között. A GO arány növekedése hosszabb lefolyási időt eredményezett és a peremszög értékei és nagyobbak átlagban. Ahol a TiO_2 nagyobb mennyiségben volt jelen rövidebb lefolyási idő és a 100%-os arányban alkalmazva jóval kisebb kontaktszög értékek adódtak. Így a kedvező fluxus kialakítását és párhuzamosan a nagyobb fokú nedvesíthetőséget segíti a TiO_2 jelenléte. Hasonló eredményre jutottak Zhu és társai (2020) a TiO_2 alkalmazása során.

A TDK munkámhoz kapcsolódó kutatásom további folytatása számos irányba kiterjed. Így többek közt valós szennyvízzel történő kutatómunkát tervezek elvégezni a minél reprezentatívabb eredmények elérése miatt. Ezt követően ózonizációt, azaz ózonos kezeléseket is alkalmaznék a membrán eltömődés csökkentésének érdekében egy további kísérlet sorozatban, ugyanazon paraméterek mellett, valós szennyvíz szűrése esetében. Az ózon olyan erőyes oxidálószer, hogy a membrán felületén kialakuló iszaplepleny réteget képes lehet redukálni, így csökkentve az eltömődési hajlamot. Az eltömődés csökkentés érdekében a TiO_2 fotokatalitikus tulajdonságait is vizsgálnám ezen módosításokkal kialakított membránok tekintetében valós szennyvíz szűrése során egy újabb kísérlet sorozatban. További kutatásban párhuzamos mérést hajtanék végre kezeletlen UF membránnal valós szennyvíz szűrése során azon módosított membránokkal, ahol TiO_2 100%-ban és GO 1 %-ban van jelen, mivel ezek összevetve kedvező $R\%$ értéket produkáltak. Ennek gyakorlati célja az alternatívák feltárása a membránszűrés területén és esetlegesen választ kaphatnék arra, hogy adott műveleti sorrendben képes lehetné-e membrán élettartam növelése. Általánosságban a mikroszűrés esetében a legkisebb TMP -t alkalmazzák (1-5 bar), ami üzembiztonsági szempontból előnyös, másfelől a berendezések szilárdságtani méretezése és gyártása esetében várhatóan költséghatékonyságot eredményezhet a felhasznált anyagok mennyisége és minősége (folyáshatár, szakítószilárdság) szempontjából. Így az alapkutatásom remélhetőleg hozzájárul az MF alkalmazási körének szélesítéshez ipari környezetben a fentebb említett okoknál fogva.

IRODALOMJEGYZÉK

- A. T. Lawal „Graphene-based nano composites and their applications. A review” *Biosensors and Bioelectronics* 141, 2019:17. Science Direct DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111384>
- Bélafiné Bakó K., Nemesóthy N., „*Membrános műveletek.*” 60-65. Veszprém: Pannon Egyetem, 2020.
- Cséfalvay E., Mika L. T. „*Vegyipari művelettan jegyzet.*” 116-123. Budapest: ELTE Kémiai Intézet, 2008.
- Dévay A. „*A gyógyszer technológia alapjai.*” 321-322. Pécs: Pécsi Tudományegyetem, 2013.
- E. Bet-moushoul, Y. Mansourpanah, Kh. Farhadi, M. Tabatabaei. „TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: A review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes.” *Chemical Engineering Journal* 283, 2016: 29-46. Science Direct DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.124>
- F. E. B. Coelho, D. Deemter, V. M. Candelario, V. Boffa, S. Malato, G. Magnacca. „Development of a photocatalytic zirconia-titania ultrafiltration membrane with anti-fouling and self-cleaning properties .” *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, 2021: 11. Science Direct DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106671>
- Fábrý Gy. „*Élelmiszeripari eljárások és berendezések.*” 616-619. Budapest: Mezőgazda Kiadó, 1995.
- Fonyó Zs., Fábrý Gy. „*Vegyipari művelettan alapismeretek.*” 60-61. Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., 2004.
- H. Saleem, S. J. Zaidi. „Nanoparticles in reverse osmosis membranes for desalination: A state of the art review.” *Desalination* 475 2020: 33. Science Direct DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114171>
- H. W.D. Camara, H. Doan, A. Lohi. „In-situ ultrasound-assisted control of polymeric membrane fouling.” *Ultrasonics* 108, 2020: 12. Science Direct DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.ultras.2020.106206>
- Hodúr C., Beszédes S., Kertész Sz., László Zs., H. Horváth Zs., Keszthelyi-Szabó G.. „A membrán-szeparáció és annak hatékonyságát növelő kombinált eljárások kutatása a Szegedi Tudományegyetem Mérnöki Karán.” *Élelmiszer Tudomány Technológia* 66 (2) 2012: 17.

- Hodúr C., László Zs., Szabó G. „Élelmiszeripari műveletek I.” 78-79. Szeged: Szegedi Egyetemi Kiadó, 2007.
- Hodúr C.. „Élelmiszeripari melléktermékek és hulladékok hasznosításának új irányai.” 19-21. Szeged: Szegedi Tudományegyetem, Mérnöki Kar, Folyamatmérnöki Intézet, 2013.
- Horváth T, Papp A., Kiricsi M., Igaz N., Trenka V., Kozma G., Tiszlavicz G., Rázga Zs., Vezér T. „Titán-dioxid-nanopálcikák tüdőre kifejtett hatásának állatkísérletes vizsgálata szubakut patkánymodellben.” *Orvosi hetilap* 160 (2), 2019: 58-59.
- J. Li, X. Liu, J. Lu, Y. Wang, G. Li, F. Zhao " Anti-bacterial properties of ultrafiltration membrane modified by graphene oxide with nano-silver particles" *Journal of Colloid and Interface Science* 484 (2016): 107-115. Science Direct DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.063>
- J. Ayyavoo, T. P. N. Nguyen, B-M. Jun, I-Ch. Kim, Y-N. Kwon. „Protection of polymeric membranes with antifouling surfacing via surface modifications.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 506 (2016): 190-201. Science Direct DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.06.026>
- Kárpáti Á. „A tejfeldolgozás szennyvizei és tisztításuk.” 10. Veszprémi Egyetem, 1997.
- Kovács I. „TiO₂-dal módosított polimer membránok tulajdonságainak és alkalmazhatóságának vizsgálata.” 30-59. Szeged: Szegedi Tudományegyetem Környezettudományi Doktori Iskola, 2020.
- Lakatos E. *Folyékony élelmiszerek kezelése különös tekintettel a mikrohullám tejre gyakorolt hatására.* 7-9. Mosonmagyaróvár: Nyugat-Magyarországi Egyetem, Mezőgazdaság- és Élelmiszertudomány Kar, 2006, 2013.
- Lemmer B. „Hatékonyságnövelő eljárások alkalmazása mezőgazdasági és élelmiszeripari hulladékok kezelésében és hasznosításában.” 25-26. Szeged: Szegedi Tudományegyetem, Környezettudományi Doktori Iskola, 2020.
- L. Zhu, M. Wu, B. Van der Bruggen, L. Lei, L. Zhu. „Effect of TiO₂ content on the properties of polysulfone nanofiltration membranes modified with a layer of TiO₂–graphene oxide.” *Separation and Purification Technology* 242 (2020): 12. Science Direct DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116770>
- L. Zhang, C. Shan, X. Jiang, X. Li, L. Yu. „High hydrophilic antifouling membrane modified with capsaicin-mimic moieties via microwave assistance (MWA) for efficient water purification.” *Chemical Engineering Journal* 338 (2018): 688-699. Science Direct DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.053>

- Molnár Zs., Bánvölgyi Sz., Kozák Á., Kiss I., Békássy-Molnár E., Vatai Gy., „Concentration of raspberry (*Rubus idaeus* L.) juice using membrane processes.” *Acta Alimentaria* 41 (2012): 147-159. Budapest, Akadémiai Kiadó
- Papp L. „Élelmiszeripari műveletek és folyamatok.” 137-142. Budapest: FVM Vidékfejlesztési, Képzési és Szaktanácsadási Intézet, 2008.
- Pécs M. „*Fermentációs feldolgozási műveletek.*” 134-136. Budapest: Typotex Kiadó, 2011.
- Rektor A. „*Tejsavó és szőlőmust feldolgozása komplex membrántechnikai eljárásokkal.*” 30-31. Budapest: Budapesti Corvinus Egyetem, 2009.
- R. Miao, B. Ma, P. Li, P. Wang, L. Wang, X. Li. „Mitigation mechanism of ozonation in the casein fouling of ultrafiltration membranes: Possible application in dairy wastewater treatment.” *Journal of Membrane Science* 629, 2021: 7. Science Direct DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119307>
- S. F. Anis, R. Hashaiekh, N. Hilal. „Microfiltration membrane processes: A review of research trends over the past decade.” *Journal of Water Process Engineering* 32 (2019): 12. Science Direct DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100941>
- Szekeres B. G., Szűcs-Somlyó É., Lehel J., Kővágó Cs.. „Nanorészecskék - múlt, jelen, jövő.” *Egészségtudomány / Health Science* 1-2., 2020: 16-33.
- W. Fu, W. Zhang. „Microwave-enhanced membrane filtration for water treatment.” *Journal of Membrane Science* 568, 2018: 97-104. Science Direct DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.064>
- <https://www.merckmillipore.com/HU/hu/product/Solvent-resistant-Stirred-Cell-for-76mm-membranes> (2022.10.24.)
- https://www.hielscher.com/hu/200s_p.htm (2022.10.20.)

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném megköszönni két konzulensemnek, Prof. Dr. László Zsuzsanna egyetemi tanárnak és Dr. habil. Kertész Szabolcs egyetemi docensnek, hogy lehetőséget adtak a kutatásra, amely során szaktudásokkal, jó tanácsaikkal hozzájárultak ezen munka megszületéséhez.

Köszönet illeti az SZTE Mérnöki Kar Biológiai Rendszerek Műszaki Intézetének mindazon munkatársait is, akik valamilyen formában segítették munkámat.

Kertész Szabolcs konzulens köszönet mond a Kulturális és Innovációs Minisztérium ÚNKP-22-5-SZTE-210 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásáért, valamint az MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíj (BO/00576/20/4) által nyújtott támogatásért.