



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
UNIVERSITAS SCIENTIARUM SZEGEDIENSIS
MÉRNÖKI KAR

***Olajemulziók membránszeparációjára alkalmazott PVDF
membránok felületének és anyagának módosítása TiO_2 -dal és
 TiO_2/CNT kompozitokkal***

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

Miklós Tímea

Környezetmérnöki BSc szakos hallgató

Témavezető:

Dr. Veréb Gábor (főiskolai docens)



Szegedi Tudományegyetem – Mérnöki Kar – Biológiai Rendszerek Műszaki Intézete

SZEGED

2023

TARTALOMJEGYZÉK

Összefoglaló.....	3
1. Bevezetés	4
2. Irodalmi áttekintés.....	5
2.1. Vízszennyezések, hagyományos kezelési módszerek és azok korlátai.....	5
2.2. Olajszennyezett vizek keletkezése és élettani hatásai.....	5
2.3. Az olajszennyezett vizek kezelésének lehetőségei és kihívásai	8
2.3.1. Hagományos kezelési módszerek	9
2.3.2. Korszerű kezelési módszerek	11
2.4. Membránszeparáció alkalmazása olajszennyezett vizek tisztítására	12
2.5. Membránok eltömődésének csökkentése.....	14
2.5.1. Membránok felületének módosítására alkalmas módszerek.....	15
2.5.2. Nanorészecskékkel módosított membránfelületek alkalmazása	17
2.5.3. Fotokatalitikus membránok előnyei	18
2.5.4. A titán-dioxid kompozitok előnyei.....	19
2.5.5. A szén nanocső – titán-dioxid kompozitok előnyei	20
3. Céltűzés.....	22
4. Anyagok és módszerek.....	23
4.1. Membránok előállítása	23
4.1.1. Alapanyagok	23
4.1.2. A membránok anyagának módosítása a nanorészecskékkel (blending)	23
4.1.3. A membránok felületmódosítása nanorészecskékkel (grafting)	26
4.2. Membránok felületének jellemzése kontaktszögmérésekkel.....	27
4.3. Olajemulzió előállítása	28
4.4. Az olajemulziók szűrése, kapcsolódó számítások	29
4.4.1. A szűrés 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. Az anyag- és felületmódosítások előnyös paramétereinek meghatározása	33
5.1.1. Az oldószer mennyiségének változtatása a blending módszer esetében.....	33
5.1.2. A titán-dioxid mennyiségének hatása a grafting felületmódosításra	35
5.1.3. Az akrilsav mennyiségének hatása a grafting felületmódosításra.....	37
5.1.4. A blending és grafting módosításokhoz alkalmazott paraméterek	38
5.2. Anyagmódosított membránok felületmódosítása	39
5.3. Anyag- és felületmódosított membránok többszöri felhasználása	43
5.3.1. A TiO ₂ -dal anyag- és felületmódosított membránok összehasonlítása referenciamembránokkal.....	44
5.3.2. A membrán fotokatalitikus regenerálása	48
6. Összefoglalás	51
Irodalomjegyzék.....	53
Köszönetnyilvánítás.....	58
Mellékletek.....	59
Nyilatkozat.....	60

ÖSSZEFOGLALÓ

Számos ipari tevékenységből keletkeznek kőolaj tartalmú szennyvizek, melyek jelentős környezet-, és egészségkárosító hatással bírnak. Ezek kezelésére ígéretes megoldás lehet a membránszeparáció, amennyiben sikerül olyan membránokat előállítani, melyeket az olajos szennyeződések sem tömítenek el jelentősen, emellett akár öntisztuló hatással is rendelkeznek. Ennek érdekében a kutatómunkám során TiO_2 nanorészecskékkel-, illetve $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{(2\%)}$ nanokompozittal anyag-, és felületmódosított PVDF membránokat vizsgáltam, melyek a fluxus visszanyerés növelése mellett a fotokatalitikus regenerálhatóságot is biztosíthatják. Az alkalmazott nanorészecskékkel hatékonyan sikerült hidrofilizálni a membránok felületét, akár ~85%-kal csökkentve a jellemző kontaktszög értékeket, ezáltal pedig a fluxus visszanyerési arányok is jelentősen (akár 50-szer) nagyobbak lettek a kezeletlen PVDF membránhoz viszonyítva.

Kulcsszavak: membránszűrés, olajemulzió, felületmódosítás, titán-dioxid, szén nanocső

ABSTRACT

Many industrial activities produce oil contaminated wastewaters, which has a significant environmental and health-damaging effect. Membrane separation can be a promising solution for the treatment of these wastewaters, if it is possible to produce membranes that cannot be fouled significantly by oily contaminants or even have self-cleaning properties. For this propose, in this study, TiO_2 nanoparticle-, and $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{(2\%)}$ nanocomposite surface-modified and material-modified PVDF membranes were investigated, that are able to increase the flux recovery ratio, and also ensure the possibility of photocatalytic regeneration. I have successfully hydrophilized the membrane surfaces, the typical contact angle values were reduced up to ~85%, and thus the flux recovery ratios were also significantly (up to 50 times) higher, in comparison with the unmodified PVDF membranes.

Keywords: membrane filtration, oil emulsion, surface modification, titanium dioxide, carbon nanotube

1. BEVEZETÉS

A jelen századra különösen jellemző a gyors fejlődés, népességnövekedés, városiasodás, mindezek mellett pedig az egyre nagyobb fokú iparosodás. Ezek mind olyan tényezők, melyek negatív hatással vannak a környezetre, károsítják és szennyezik azt. Napról napra egyre több hulladékot és szennyvizet termelünk, melyek a természetbe jutva nagy, akár visszafordíthatatlan mértékű károkat is okozhatnak. A környezeti elemek szoros kapcsolatban állnak egymással, így az egyiket ért kár kihatással van a többire is. Ha elszennyezzük a környezeti elemeket, nem csak saját egészségünket, de a jövő generációk egészségét is veszélyeztetjük. Olyan technológiákra van szükség az ipari folyamatokban, melyekkel minimalizálható a káros anyagok képződése, illetve már a helyszínen biztosítható azok kivonása még a környezetbe jutás előtt, ugyanis az utólagos ártalmatlanításuk csak nagyon nehezen, vagy egyáltalán nem kivitelezhető.

Dolgozatomban a vízszennyezések problémakörével – és az ehhez tartozó technológiai lehetőségekkel – foglalkozom, mivel ma már globális szintű probléma a tiszta ivóvizek hiánya, a vizek szennyezettsége és az egyre növekvő vízigény. Egy 2019-ben megjelent kutatás kimutatta, hogy az 1980-as évek óta a globális vízfelhasználás évi ~1%-kal növekszik, 2050-re pedig a jelenlegitől is 20-30%-kal magasabb lehet [The United Nations World Water Development Report, 2019]. Emiatt is nagyon fontos a vizek visszaforgatása az ipari folyamatokban, ehhez azonban elengedhetetlen a szennyvizek hatékony kezelése, mely a környezeti elemek védelme és az egyre szigorúbb határértékek miatt is szükséges.

Az Egyesült Államok Környezetvédelmi Ügynöksége szerint a környezetre nézve az egyik legveszélyesebb és legnagyobb hatást kifejtő szennyvíz típus az olajjal szennyezettek vizek csoportja [U. S. EPA, 2004]. Számos iparág sajnos nagy mennyiségben termel olajos szennyvizeket, melyekben számos toxikus és karcinogén hatású vegyület komoly veszélyt jelent a környezetre, az élővilágra és az emberekre egyaránt. A hagyományos tisztítási módszerek azonban több okból kifolyólag sem tökéletesek az olajszennyezések eltávolítására, így korszerűbb megoldásokra van szükség. Kutatómunkámban a membrántechnológiát használom az olajszennyezők kivonására, még hozzá fotokatalitikusan aktív nanorészecskékkel módosított membránfelületeket használva, így vizsgálva egy vegyszermentes, öntisztuló tulajdonsággal rendelkező módszer alkalmazhatóságát.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Vízszennyezések, hagyományos kezelési módszerek és azok korlátai

A vízszennyezés olyan környezetkárosító hatás, mely során - az antropogén tevékenység következtében - szerves és szervetlen vegyi anyagok kerülnek a természetes vizekbe, és ennek következtében megváltozik a víz fizikai, kémiai és biológiai tulajdonsága, amelynek igen káros kihatása van az élő világra. Ezek a vizek az emberi fogyasztásra alkalmatlanok, emellett a benne zajló természetes folyamatok gátlódnak, vagy akár ellehetetlenednek. A szennyeződések számos módon juthatnak a vizekbe, azonban legnagyobb mennyiségben az ipari tevékenység felelős érte, csaknem a vízszennyezések felét okozza. Második legnagyobb kibocsájtó terület a mezőgazdaság, de emellett a háztartások is nagy mennyiségben hozzájárulnak a szennyvizek keletkezéséhez [www.xforest.hu].

A szennyezőanyagokat el kell távolítani, mielőtt a víz a befogadóba kerül, vagy mielőtt visszaforgatják az ipari folyamatokba. A szennyvíztisztítás három fokozatát különböztetjük meg. Az *elsőrendű* kezeléshez soroljuk a mechanikai műveleteket, mely során az oldhatatlan darabos részecskéket távolítjuk el. A *másodrendű* szennyvízkezelés során biológiai eljárásokat alkalmazunk, melyek az oldott szerves anyagok, és nitrogénszennyezések eltávolítását eredményezik. A *harmadrendű* kezelés alatt fizikai-kémiai műveleteket végzünk a biológiai úton nem ártalmatlanítható szerves anyagok kezelésére [www.nkp.hu].

A hagyományos tisztítási eljárások alapvető problémái közé sorolható, hogy nem elég hatékonyan tisztítják meg a szennyvizet a jelenlegi határértékek teljesítéséhez a szennyvíz összetettsége miatt, illetve az emulgeált/oldott olajok és az egyéb biológiailag nem lebontható szerves szennyeződések jelenléte miatt. Emellett az egyes technológiák eseteként túlzottan érzékenyek a szennyvizek minőségi- és mennyiségi változásaira, valamint komoly problémákat okozhat a tisztított víz másodlagos beszennyezése is a különböző vegyszerek alkalmazásával. Az olajszennyezett vizek tekintetében a lebegő és diszpergált szennyeződések eltávolítására alkalmazhatók a hagyományos tisztítási módszerek, azonban az apróbb diszpergált (5-150 μm), az emulgeált (<5 μm) és az oldott olajok eltávolítására más, korszerűbb eljárásokra van szükség [Nascimben Santos et al., 2020].

2.2. Olajszennyezett vizek keletkezése és élettani hatásai

Az olajos szennyvizek a víztől eltekintve főként olajból, ásványi anyagokból és felületaktív anyagokból állnak. A felsoroltak mellett tartalmaznak még káros szerves vegyületeket is, például telített szénhidrogéneket, ciklikus szénhidrogéneket, aromás

szénhidrogéneket, olefineket és egyéb nem szerves anyagokat is, például nehézfémeket, kén- és nitrogén vegyületek [Fakhru'l-Razi et al., 2009]. A kezeletlen vagy nem megfelelően kezelt olajos szennyvíz nagy kockázatot jelent a közvetlen környezetre, ugyanis a felszíni- és felszín alatti vizeket beszennyezi, ezáltal veszélyezteti az ökoszisztémát, a növény- és állatvilágot [Adetunji, Olaniran, 2021].

Az olajszennyezések elsősorban a tengerekben és az óceánokban keletkeznek. Ennek okai a tankhajók, illetve az olajfúró kutak tisztítása, nagyobb mennyiségben azonban az olajfúró tornyoknál jelentkező balesetek, valamint az olajszállító hajók megsérülése vagy elsüllyedése következtében keletkeznek – ekkor több ezer liter olaj kerül a vízbe. Emellett számos ipari folyamat is olajszennyezett vizet termel, mint a kőolajfinomítás, petrokémia, élelmiszeripar, bőr- és fémipar, az ezekből származó szennyvizekre jellemző olaj koncentrációkat az **1. táblázat** tartalmazza. Ezek az ipari olajszennyezések a folyókat is veszélyeztetik [Coca, Gutiérrez, Benito, 2011; www.xforest.hu].

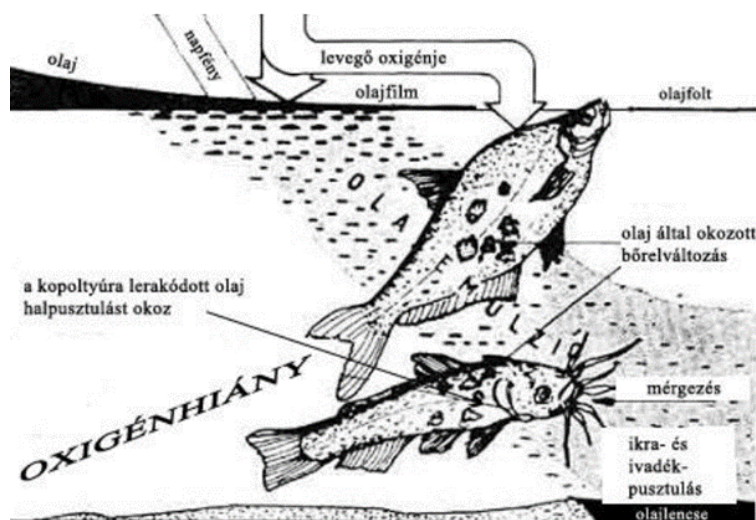
1. táblázat: Olajszennyezett vizek ipari forrásai

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

A felszín alatti vizekben a szénhidrogének természetes körülmények között is előfordulhatnak, azonban a felszíni vizekbe elsősorban a kőolajipar tevékenysége kapcsán kerülhetnek: legfőbb forrásai a fűtőfolyadékok, hűtővizek, használati vizek, mosásra használt vizek [E&P Forum/UNEP, 1997]. A használati vizek (pl. nyersolaj sótalánításából, gőzölési műveletekből) és a mosó vizek közvetlenül érintkezhetnek az olajjal, így erősen beszennyeződhetnek, míg a hűtővizek – megfelelő technológia esetén – nem érintkeznek az olajjal, de tömítési problémák esetén azok is szennyeződhetnek [U.S. EPA, 1995]. Szennyezések keletkezhetnek a kőolaj kitermeléséből és finomításából, a kőolajszármazékok energetikai hasznosításából (petrokémia), és más anyagok (pl. kenőanyagok és más vegyipari

termékek) gyártásából és felhasználásából is. A gépjárművekben számos formában alkalmazzák a kőolajipari termékeket, így a közlekedésből is jelentős mennyiségű olajszennyezés képződik. A benzinkutak területén például különösen jellemző a talajszennyezés, illetve az autósók is egyre nagyobb mennyiségben termelnek olajos szennyvizeket, a világon ugyanis minden évben egyre több a forgalomban lévő gépjármű. Magyarországon például 2021 végén 4 885 598 db regisztrált járművet tartottak számon, a korábbi év végét 2,64%-kal megelőzve [www.ksh.hu]. Világszinten a regisztrált gépjárművek száma 2010-ben lépte át az 1 milliárdot, 2035-re pedig várhatóan a 2 milliárdot is megfogja haladni [Currie, 2018].

A vízbe jutott olaj kisebb sűrűségének következtében nagy felületen úszó foltot alakít ki a víz felszínén, valamint finoman diszpergált, illetve emulgeált- és oldott olajok pedig a víz mélyebb rétegeibe is eljutnak. A kisebb molekulatömegű – 5-10 szénatomszámú – szénhidrogének veszélyesebbek a környezetre, illetve az emberi szervezet számára is nagyobb kockázatot jelentenek, mint a nagyobb molekulák a jobb oldhatóságuk és könnyebb a biológiai felszívódásuk miatt [Duan et al., 2015]. A mikroorganizmusok az olajok lebontásához nagy mennyiségű oxigént használnak fel – egy csepp olaj biológiai lebontásához 5 liter víz teljes oxigéntartalma kell [www.nkp.hu] – továbbá a szétterülő olaj akadályozza a gázcserét a víz és a levegő között, ezért a vízben oxigénhiány alakul ki, a káros anyagok pedig felhalmozódnak, így az élőlények légzése, valamint a fotoszintézis ellehetetlenül. A vízbe jutott finoman diszpergált-, emulgeált- és oldott olajok esetén még összetettebb a probléma, ugyanis ezek eltávolítása sokkal nagyobb kihívást jelent. Az olajszennyezések számos az emberi- és állati szervezetre nézve mérgező vegyi anyagokat - benzolt, toluolt, xilolt, policiklusos aromás szénhidrogéneket, illékony aromás szénhidrogéneket [Duan et al., 2015] – is tartalmaznak, melyek egy része karcinogén hatású, illetve szív- és immunbetegségeket, a táplálékláncban felhalmozódva pedig DNS-károsodást okozhatnak, de akár halálhoz is vezethetnek. A toxikus hatások eredményeként kialakulhat például a nyelőcső-, tüdő-, vese-, hasnyálmirigy-, bőr-, illetve gégerák [Xu et al., 2013]. Továbbá a vízi állatvilágban például a halak kopolyájára ráakodva fulladás következhet be (**1. ábra**). A tengerfenéki élővilágot is veszélyezteti, ugyanis az olajrészecskék az üledékszemcsékhez hozzátapadva lejutnak a tenger aljára és ott is hasonlóképpen károkat okoznak [Adetunji, Olaniran, 2021; www.xforest.hu].



1. ábra: Az olajszennyezett víz hatása a halakra (Forrás: www.hidrotanszek.hu)

Az olajszennyezések a talajok élővilágára is veszélyt jelentenek, gátolják a növények növekedését (a csírázás és a gyökérfejlődés akadályozása révén), csökkentik a mikroorganizmusok aktivitását, és elpusztíthatják a mikro- és makrofaunát, ami a növénytermesztés szempontjából kifejezetten káros [Nascimben Santos et al., 2020; Li et al., 2017]. További veszélyt jelent, ha az olajszennyezés eljut a talajvízig, így akár egy pontszerű szennyezés is eredményezhet végül kiterjedt problémákat.

2.3. Az olajszennyezett vizek kezelésének lehetőségei és kihívásai

Ma már a szennyvíz-kibocsátásra, így az olaj koncentrációra vonatkozóan is egyre szigorúbb szabályok lépnek érvénybe, így elengedhetetlen a kezelésük. A Nemzetközi Tengerészeti Szervezet mára már megtiltotta a kezeletlen fenékvíz közvetlen kibocsátását, a megengedett maximális szénhidrogén koncentráció 15 mg/L [Corti-Monzón et al., 2020]) Magyarországon a 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendeletbe meghatározott határértékek szabályozzák a különböző ipari tevékenységekből – szénhidrogén előállítás, kőolaj feldolgozás, fémipar stb. – származó szennyezők koncentrációját, melyeket a **2. táblázat** tartalmaz [www.net.jogtar.hu]. A rendeletben az olajszennyezett vizek koncentrációjának korlátozására a teljes alifás szénhidrogén tartalomra (TPH) vonatkozóan kerültek meghatározásra a határértékek, amelyek jellemzően 3-10 mg/L koncentráció értékek közé esnek. Kivétel az alumíniumgyártásból és feldolgozásból származó szennyvízre vonatkozó határértékek, melyek a többitől valamivel magasabbak.

2. táblázat: A szennyvizek kibocsátásra vonatkozó szénhidrogén koncentráció Magyarországon (Forrás: www.net.jogtar.hu)

Ipari tevékenység	TPH határérték [mg/L]
Kőolaj feldolgozás	3
Szénhidrogének előállítása	3
Vas- és acélgyártás	5-10
Vas-, acél- és temperöntés	5
Fém megmunkálás és fém felületkezelés	10
Alumínium kohósítása	20
Alumínium öntés és alumínium félkész termékek gyártása	50

A szennyvíz-kibocsátásra vonatkozó egyre szigorúbb szabályok miatt szükség van az ipari folyamatokban a tisztított víz újrafelhasználására, illetve a szennyvizek szennyezőanyag-koncentrációjának csökkentésére a befogadóba jutás előtt, így az olajos szennyvizek kezelése mára már elengedhetetlenné vált [Fakhru'l-Razi et al., 2009]. A szennyvizek tisztítása történhet hagyományos-, illetve korszerű technológiákkal.

2.3.1. Hagományos kezelési módszerek

Az olajos szennyvizek kémiai oxigénigényének (KOI) és biokémiai oxigénigényének (BOI) csökkentésére alkalmazott hagyományos módszerek elsősorban a lefőlézés, centrifugálás, flotáció és kémiai destabilizálás, valamint az anaerob és aerob baktériumokkal történő biológiai lebontás. Ezek a műveletek azonban nem elegendőek, ugyanis alacsony tisztítási hatékonyságot eredményeznek, mivel az emulgeált olaj, illetve a biológiailag nem lebomló szennyeződések eltávolítására nem alkalmasak, így nem minden esetben teljesíthetők a legújabb határértékek. Emellett a hagyományos tisztítás üzemeltetési költségei magasak, illetve másodlagos szennyezőanyag-kibocsátással járnak [Coca, Gutiérrez, Benito, 2011; Ikhsan et al. 2017].

Az olaj lefőlézésére alkalmazott API (American Petroleum Institute – Amerikai Kőolaj Intézet) szabványok szerint megalkotott gravitációs leválasztóval a 150 µm nagyobb cseppek távolíthatók el [Alzahrani, Mohammad, 2014], viszont már léteznek olyan leválasztók is, amelyek fokozzák a gravitációs elválasztást, azonban ekkor is csak az 50 µm-nél nagyobb olajcseppek távolíthatók el [Saththasivam, Loganathan, Sarp, 2016]. A módszer további hátránya, hogy nagy mennyiségű iszap keletkezik, amellett, hogy a finoman diszpergált és oldott olajat nem távolítja el [Nascimben Santos et al., 2020].

A centrifugális erőterben végzett leválasztás során fellépő centrifugális erők növelik a tisztítási hatékonyságot a gravitációs leválasztáshoz képest. Az ipari mennyiségű szennyvizek olajmentesítésére azonban a centrifuga sem megfelelő. Benito et al. (2002) eredményei alapján a módszer több, mint 90%-os hatékonysága ellenére is nagy mennyiségben marad a tisztított víznek olajtartalma. A vizsgálat során az 1600 liter olajszennyezett víz 22 425 mg/L olajtartalma 1500 mg/L-re csökkent. A centrifugális szétválasztás történhet még hidrociklonokban is, ami hatékonyabban tisztítja az olajszennyezett vizet a centrifugához képest. Számos előnyük ellenére azonban a hidrociklonok sem képesek a finoman diszpergált olajcseppek eltávolítására, a 15 µm-nél kisebb cseppek elválasztására már nem alkalmasak [Bai et al. 2011].

A kémiai destabilizálás vegyi anyagokkal történik, koaguláló- és flokkulálószerke hozzáadásával. A koagulálószerke csökkentik az apró szennyezőanyagok stabilitását a töltéssemlegesítés következtében, ugyanis a közöttük lévő taszítóerőt csökkentik, illetve megszüntetik, ezáltal lehetővé teszik az összetapadásukat. A flokkulálószerke még nagyobb pelyhekké formálják a koagulált részecskéket, így segítik a felszínre jutásukat, majd az ezt követő leföldrözésüket. Az újszerű koagulánsokkal megfigyelhető akár 99%-os tisztulás is [Zeng et al., 2007]. A módszernek számos előnye van, mint az egyszerűség, alacsony energiaigény, könnyű kezelhetőség és széles alkalmazhatóság, azonban hátránya a vegyszer szükséglet, így fennáll a kockázata a másodlagos beszennyeződésnek [Salahi et al., 2010].

A flotálás során légbuborékok alkalmazása által a diszpergált részecskék a víz felszínére jutnak. Az egyszerű koagulációhoz képest rövidebb tartózkodási idővel, nagyobb terhelési sebességgel és nagyobb hatékonysággal rendelkeznek. Az olajcseppek könnyen megtapadnak a légbuborékokon, melyek sűrűsége kisebb, mint a vízé, ezért az elválasztás gyorsan végbemegy, emiatt kevesebb iszap képződik. Az emulgeált és nagyon finom olajcseppek azonban még flotálással sem távolíthatók el teljesen. A kivonásukhoz a flotálás előtt nagyon apró buborékok vagy emulzióbontó vegyszerek hozzáadása szükséges, ezek viszont bonyolítják a folyamatot, illetve a kezelés idejét és költségét is növelik [Rubio, Souza, Smith, 2002]. További hátránya még a vegyszerek alkalmazása.

A biológiai szennyvízkezelés során a mikrobák a szerves szennyezőket szénforrásként hasznosítják és az anyagcsere során átalakítják ártalmatlan, stabil anyagokká. A módszer a legolcsóbb, legegyszerűbb és a leginkább környezetbarát megoldás a szennyvízkezelésben, viszont az olajszennyezések nagy toxicitásúak, kevés tápanyagot, de több ezer toxikus szerves vegyületet tartalmaznak (lásd a „2.3. Az olajszennyezett vizek kezelésének lehetőségei és kihívásai” című fejezetben), melyeknek csak egy része bontható le biológiai módszerekkel [Liu

et al., 2013]. A biológiai eljárással leghatékonyabban az ásványi olajok bonthatók, ezt követik a félszintetikus és szintetikus olajok [Montagnolli, Lopes, Bidoia, 2009]. Azhdarpoor et al. (2014) a szintetikus olajos szennyvíz kezelésére *Pseudomonas aeruginosa* törzset használt. A 95% feletti olajeltávolítási hatékonyság eredményeként az olajkoncentráció ~8400 mg/L lett, mely nagyon meghaladja a megengedett határértékeket (**2. táblázat**). Bhattacharya et al. (2015) *Ochrobactrum pseudintermedium C1* törzset – amely 24 kenőolaj lebontó és emulgeáló törzs közül bizonyult a legjobbnak – használt egy motorolajjal szennyezett víz olajkoncentrációjának csökkentésére. A 7 napos kísérlet során a 17 200 mg/L olajtartalom 57%-át tudták lebontani. Ugyanebben a tanulmányban olvasható, hogy a transzformátorolajnak ugyanezzel a módszerrel mindössze 30%-át távolították el, vélhetően a nagyon perzisztens klórozott alkánok jelenléte miatt. Tehát ebben az esetben is a koncentráció nagyban a határérték felett maradt, nagyjából ezerszerese volt a megengedettnek.

2.3.2. Korszerű kezelési módszerek

A „2.3.1. Hagyományos kezelési módszerek” című fejezetben részletezett technológiák alkalmazása után a szennyvizek gyakran továbbra is jelentős mennyiségben tartalmaznak mikro- és/vagy nanoméretű olajcseppeket, amelyek további kezelésére van szükség a befogadóba jutás vagy újrafelhasználás előtt [Nascimben Santos et al., 2020]. Az olajszennyezett vizek kezelésére már léteznek hatékonyabb és környezetbarátabb korszerű technológiák, mint az AOPs (Advanced Oxidation Processes – Nagyhatékonyságú Oxidációs Eljárások) és a membrántechnológia.

Az AOP-k nem leválasztással távolítják el, hanem lebontják a szerves szennyezőket. Ide tartozik például 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. Mustafa és kutató társai (2014) UV/TiO₂/Fenton módszerek együttes alkalmazásával vizsgálták az olajszennyezett vizek tisztítását. A kombinált kezelés tisztítási hatékonysága (optimális körülmények között: H₂O₂ = 400 mg/L, Fe⁺²=40 mg/L, pH=5, T=30°C, c_{TiO₂}=75 mg/L) az 1000 mg/L olajkoncentráció mellett 77% lett. Ennél is kissé nagyobb (81%-os) hatékonyságot értek el, amikor a reaktort alufóliával burkolták és levegővel buborékolatták. Az alufólia visszaverte a fotonokat, így az megnövelte a fényintenzitást, a buborékolatás okozta magasabb oldott oxigén koncentráció pedig hatékonyabb gyökképződést eredményezett a TiO₂ felületén (a fotonok által termelt elektronok hatékonyabb befogása révén).

Az AOP módszerek hatékonyan alkalmazhatók a víztisztításban előkezelésként is. Veréb és munkatársai (2017) például az ózonkezelést kombinálták a membránszeparációval, és így értek el kiváló eredményeket. A membránszűrést megelőzően ózonos előkezelést alkalmaztak egy olajos szennyvízre, majd PES membrán segítségével szűrték az emulziót. Az előkezelés következtében szignifikánsan csökkent az olajcseppek felületi zetapotenciál értéke, 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 az eljárás költségei hatalmasak, így gazdaságosabb megoldásra van szükség [Chen et al., 2020].

A membránszeparáció egy költséghatékony módszer lehet a 10 μm -nél kisebb olajcseppek eltávolítására. A membránszűrés során a membrán fizikai gátként szolgál, így a víz átjut rajta, a többi anyagot – a pórusmérettől függően – pedig visszatartja a felület. A víz átjutása különböző hajtóerőknek lehet köszönhető, 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, nincs szükség vegyszerekre, így nem okoz fázisváltozást, könnyű a kezelhetősége, ugyanakkor magas elválasztási hatásfokot eredményez [Kang, Cao, 2014; Munirasu Haija, Banat, 2016]. Az olajszennyezett vizek tisztításakor azonban gondot jelent a membrán eltömődése, mely jelentős fluxuscsökkenést okoz. Az eltömődés oka az olaj hidrofób tulajdonsága, így a felületen akkumulálódva akadályozza a víz átjutását. A probléma kiküszöbölésére már különböző technológiák léteznek, mint például a membrán felületének módosítása nanorészecskékkel.

Az AOP és a membrántechnológia egy speciális kombinációja, amikor fotokatalizátor nanorészecskékkel történik a membránfelület módosítása. Ennek eredményeként a membránon megtapadt szerves szennyezők a heterogén fotokatalízis által lebonthatók, így vegyszermentesen visszanyerhető a tiszta membránfelület, ami ezáltal több szűrésen keresztül is alkalmazható. Kutatómunkám során ezt a technológiát alkalmazva vizsgálok az olajszennyezett vizek tisztíthatóságát a különböző nanokompozitokkal módosított membránfelületekkel, így erre részletesebben kitérek a további fejezetekben.

2.4. Membránszeparáció alkalmazása olajszennyezett vizek tisztítására

Az olajszennyezett vizek tekintetében a hagyományos kezelési módszerek után a szennyvíz továbbra is tartalmazhat nagy koncentrációban mikro- és nanoméretű olajcseppeket,

melyek eltávolítására a membránszeparáció egy megfelelő alternatíva [Nascimben Santos et al., 2020].

A membránszűrés egyik fontos paramétere az alkalmazott membrán pórusmérete, mely alapvetően meghatározza, hogy milyen méretű szennyezéseket képes visszatartani a felület. Az elválasztás végezhető mikroszűréssel (MF), ultraszűréssel (UF), nanoszűréssel (NF), vagy reverz ozmózissal (RO), attól függően, hogy mekkora részecskék/molekulák/ionok eltávolítása a cél [Munirasu, Haija, Banat, 2016]. Jelenleg az MF használatával is megfelelő víztisztaság érhető el, ha más technológiákkal együtt alkalmazzuk, vagy ha a víz alacsony koncentrációban tartalmaz olajvegyületeket [Madaeni, Gheshlaghi, Rekabdar, 2012]. Például Nandi et al. (2010) kerámia membránt használva mikroszűréssel 250 mg/L olajkoncentrációval rendelkező szennyvizet 99,8%-os hatékonysággal tisztított meg. Wang et al. (2009) PVDF membránnal végzett mikroszűréssel ugyancsak 95% feletti hatékonyságot ért el laboratóriumban előállított olajos szennyvíz, illetve ipari szennyvíz esetén egyaránt.

Az olajos vizek hatékony tisztítására a polimer-, illetve a kerámia membránok is alkalmazhatók [Ebrahimi et al., 2009]. A szerves/kerámia membránok aszimmetrikus szerkezetűek, kettő- vagy három rétegből állnak. A mechanikai-, termikus- és kémiai stabilitásuk következtében alkalmasak a veszélyes szennyvizek kezelésére, illetve a felsorolt tulajdonságaiknak köszönhetően kiválóan tisztíthatók különböző vegyszerekkel (nátrium-hidroxid, sósav, citromsav stb.), emellett nagy tisztítási hatékonyságot is biztosítanak [Wang et al., 2009]. A hagyományos kerámia membránok hátránya az érzékenység, valamint az eltömődés, ami különösen az olajszennyezett vizek esetén okoz gondot.

A polimer membránok két rétegből állnak: egy erősen pórusos rétegből, amely biztosítja az ellenállását és szilárdságát, valamint egy vékonyabb és kevésbé porózus membránrétegből [Pendergast, Hoek, 2011]. A megfelelő permeabilitás, stabilitás és szelektivitás biztosítására különböző polimer membránok alkalmasnak bizonyultak, mint például a polipropilén (PP), polivinilidén-fluorid (PVDF), politetrafluoroetilén (PTFE/Teflon) stb. [Nascimben Santos et al., 2020]. Ezek közül a PVDF az egyik leggyakoribb membránanyag és ígéretes tulajdonságainak okán – mint a nagy mechanikai szilárdság, jó vegyszerállóság, termikus stabilitás, kiváló öregedésállóság – az elmúlt években számos kutató nagy figyelmet fordít a tanulmányozására/tökéletesítésére [Liu et al., 2011]. Napjainkban a PVDF membránokat főként a víztisztításban alkalmazzák [Kang, Cao, 2014]. Előnyeik ellenére a PVDF membránok hidrofób jellegűek, így késlelteti az oldószer/nem oldószer cserét a fázisinverziós előállítás során, így sűrű membránt eredményez, melynek nagyon alacsony a fluxusa [Pagidi et al., 2014].

A polimer membránok előnyei általánosságban az alacsony energiaigény és előállítási költség, valamint a membrán pórusainak szabályozhatósága – sűrűség, méret, méreteloszlás, alak. Mindemellett alkalmasak az emulgeált és diszpergált olaj eltávolítására is [Padaki et al., 2015]. Olajszennyezett vizek esetén azonban hátrányuk, hogy a polimer membránok is nagy mértékben eltömődnek [Veréb et al., 2017].

Összeségében a membránszeparációval igen hatékonyan tisztíthatók az olajszennyezett vizek, azonban önmagában alkalmazva jellemző a jelentős fluxus csökkenés az olajcseppek akkumulálódásának következtében. Alkalmazásuk egyetlen akadálya tehát a nagyfokú eltömődés, ennek ellenére viszont rengeteg érv szól mellettük, így különböző módszereket fejlesztenek ki a probléma kiküszöbölésére. Léteznek már igen jól kidolgozott megoldások, azonban még számos felmerülő problémát meg kell oldani a jelenleg elérhető membránok tekintetében az elválasztás hatékonyságának-, a lerakódásgátló tulajdonságok-, valamint a hosszútávú stabilitás javításának érdekében [Padaki et al., 2015].

2.5. Membránok eltömődésének csökkentése

A membránok eltömődését a felületen felhalmozódó olajcseppek okozzák, melyek hidrofób jellegük okán vízzáró réteget alakítanak ki a membrán felszínén. Ennek következtében jelentősen lecsökken a fluxus, illetve a membrán élettartama és megnehezíti a tisztítását [Nascimben Santos et al., 2020].

A membrán felülete és a szennyeződések közötti kölcsönhatásokat befolyásolja a szennyezett víz olajkoncentrációja, fizikai- és kémiai tulajdonságai, valamint a membránfelület érdessége, a felületi töltés és hidrofilitás, és emellett a szűrés jellemzői is, mint az alkalmazott transzmembránnyomás, áramlási sebesség és hőmérséklet [Ikhsan et al., 2017]. Az olajszennyezett vizek esetén további befolyásoló tényezők a cseppméret, az ionerősség és a pH [Kovács et al., 2018]. A felsorolt tényezők határozzák meg a membrán hatékonyságát és elszennyeződését, emiatt fontos ismerni ezek változásait és függéseit a szűrés során [Nascimben Santos et al., 2020].

Az eltömődés csökkentésének lehetséges megoldásai például a tisztítási módszerek fejlesztése, levegővel, vízzel, permeátummal történő visszaöblítés alkalmazása, vagy a szennyezett víz előkezelése, illetve a membrán felületének módosítása [Srijaroonrat et al., 1999]. A membránszűrést megelőző kémiai-, fizikai- vagy biológiai előkezelésekkel is jelentősen csökkenthető a szennyeződések mennyisége és/vagy a membrán felületéhez való tapadása. Az ózonos előkezelés során például az olajcseppek megnövekedett negatív felületi töltésének köszönhetően növekszik a fluxus és csökken a szűrési ellenállás [Veréb et al., 2017].

A hidrofób anyagú membrán segíti a hidrofób anyagok – mint az olajcseppek – megtapadását a membrán felületén [Liu et al., 2011]. Ebből kifolyólag egy másik ígéretes megoldás a membrán hidrofilitásának javítása, így csökkentve a szennyeződések megtapadását a membrán felületén. A hidrofil jelleg javítása a membrán anyagának módosításával kivitelezhető. Egyes módszerekkel a membrán anyaga az előállítás során módosítható, más technológiákkal viszont a membrán előállítását követően végezhető el [Nascimben Santos et al., 2020].

2.5.1. Membránok felületének módosítására alkalmas módszerek

A membránok felületének 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, a plazmakezeléssel és az ún. *grafting* eljárásokkal a kész membrán felülete módosítható. A különböző módszerek fizikai- és kémiai hátterei a **3. táblázatban** kerülnek bemutatásra.

3. táblázat: A membrán felületének módosítására alkalmas módszerek (Forrás: Nascimben Santos et al., 2020)

Felület módosítása a membrán előállítása után			Membrán módosítása az előállítás során	
Felületbevonás	Plazmakezelés	<i>Grafting</i>	<i>Bulk</i>	<i>Blending</i>
Hidrofil réteg lerakódása a membrán felületén	Különböző funkciós csoportok beépítése	Hidrofil monomerek kémiai kapcsolódása	Hidrofil funkciós csoportok beépítése	Hidrofil anyagok beépítése a membrán anyagába
Fizikai immobilizáció, pl. permetezés	Plazma keletkezése gáz vagy víz ionizációjával	Kovalens kötések kialakulása a hidrofil monomerek és a membrán felülete között	Szubsztituens csoportok hozzáadása a kötések erősítése érdekében	Hidrofil nanorészecskék hozzáadása a polimerhez

A bevonó anyagok (pl. glicerin, TiO_2 , SiO_2 stb.) adszorbeálhatók a membrán felületén, ugyanis másodlagos kötéseteket – van der Waals kötés, hidrogénkötés, elektrosztatikus kölcsönhatások – alakítanak ki a felülettel. A fizikai immobilizálás egyik formája a membrán belemártása a módosító vegyület kolloid oldatába, de megvalósítható a módosító oldatnak/szuszpenzióknak a membrán felületére történő rápermetezésével, illetve a nanorészecskék nyomás alatt végzett rögzítésével is [Miller et al., 2016; Nascimben Santos et al., 2020]. A felületbevonás jelentős hátránya, hogy idővel a módosító anyag/részecske

kimosódhat, így célszerűbb olyan módszert választani, mellyel erősebb kötések alakíthatók ki a membrán felületével [Liu et al., 2011].

Egy másik módosítás a *blending*, mely gyakran alkalmazott módszer a polimer membránok módosítására, mivel egyszerű és olcsó. Ez az eljárást a membránok fázisinverzióval történő előállításakor alkalmazható, amikor a polimer adott oldószerben folyékony (oldott) állapotban van, majd a fázisinverzió során, a pórusok képződése közben alakul ki a szilárd fázisú membránfelület. A fázisinverzió annak az eredménye, hogy a polimer oldatot belemártjuk egy tenzid oldatba, mely következtében az oldószer eltávozik, így az anyag megszilárdul, miközben létrejönnek a pórusok. A módosító anyag lehet polimer, például polivinil-alkohol, polivinil-pirrolidon stb., vagy szervesetlen nanorészecskék, például TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , szén-nanocső stb. [Kang, Cao, 2014]. A módosító vegyület a membrán folyékony állapotú anyagához keverhető, így az előállítás során beleépül [Liu et al., 2011]. Liang et al. (2013) szerint a módszer hátránya, hogy a membrán anyagába épülnek be a módosító részecskék, a membrán felületén viszont csak igen kis mennyiségben fordulnak elő, ami csökkenti a módosítás hatékonyságát. Ugyanekkor vitatott a hosszútávú eltömődésgátló tulajdonság is a *blending* módszerrel módosított membránok esetén a nanorészecskék esetleges kioldódása miatt [Shen et al., 2017]. A hidrofil polimerekkel történő módosító anyagok hátránya, hogy sok esetben a polimer anyagú membránnal keverve rosszabb eredmények születnek, mint a módosítatlan membránok esetén. Például Li et al. (2010) eredményei alapján a PVDF/PVA kompozitok esetén annak ellenére, hogy jobb a hidrofilitásuk és a lerakódásgátló tulajdonságuk, a PVA mennyiségének növelésével meglehetősen rossz mechanikai tulajdonság volt jellemző. A módosított membránok szakítószilárdságára 3,7 MPa és 1,7 MPa közötti értékeket mértek, szemben a módosítatlan PVDF membrán 5,7 MPa [Ji-Hao Zuo et al., 2020] szakítószilárdságával.

A kémiai *grafting* módszerrel kovalens kölcsönhatások által funkcionális láncok rögzíthetők a membrán felületére. A fizikai módosításokkal ellentétben a *grafting* módszerrel az elsődleges kémiai kötéseknek köszönhetően a membrán felülete tartósan stabil hidrofil tulajdonságú lesz. A módszer hátránya azonban, hogy bonyolult reakciók játszódnak le, így szigorúak a reakciókörülmények, az iniciáló szerek alkalmazása veszélyes, valamint katalizátorokat szükséges alkalmazni, így ez az eljárás sokkal költségesebb a fizikai módszerekhez képest, illetve a vegyszerek használata másodlagos környezetszennyezést okozhat [Shen et al., 2017]. A felsorolt hátrányok elkerülhetők, ha a *grafting* módosítást nagy energiájú besugárzással végezzük, ezáltal kiválthatók a drága, mérgező vegyszerek nagymértékű alkalmazása, illetve a szigorú reakciókörülmények is. Shen et al. (2017) gamma

besugárzással végzett *grafting* módosítást, és azt tapasztalta, hogy jelentősen javította a PVDF membrán hidrofilitását és nedvesíthetőségét, emellett egyértelműen nagyon jó eltömődésgátló tulajdonságokkal rendelkezett három szűrésen keresztül is, három párhuzamos mérési sorozattal is bizonyítva ezt. Liang et al. (2013) PVDF membránt polimetil-metakrilát (PMMA) felhasználásával módosított *grafting* módszerrel, és eredményként nagyobb hidrofilitás volt jellemző, aminek köszönhetően kétszer nagyobb lett a fluxus, mint a módosítatlan membrán esetén, valamint 3 szűrési ciklus után is 80%-os volt a fluxus-visszanyerés mértéke egyszerű vizes öblítéssel is. A *grafting* módosítás ígéretes jellemzői okán a jelen kutatómunkámhoz ezt a módszert kívánom alkalmazni.

2.5.2. Nanorészecskékkel módosított membránfelületek alkalmazása

A nanorészecskékkel módosított membránok ígéretesnek bizonyulnak, ugyanis a nagy tisztítási hatékonyságuk mellett kiemelkedően gazdaságosak az olajszenyezett vizek tisztítására [Zhu et al., 2014]. A legtöbbet alkalmazott módosító nanorészecskék a TiO_2 , SiO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 , ZnO , szén nanocső stb. [Kang, Cao, 2014]. A nanoanyagok felhasználása egyre növekszik, mivel nagy felületüknek és a számos funkciós csoportnak köszönhetően megváltoztatják a membrán pórusszerkezetét, egyenletes bevonatot alkotnak, így növelik a hidrofilitást és akadályozzák az eltömődést, ezáltal növelik a fluxust a szűrés során [Zhu et al., 2014; Miller et al., 2016].

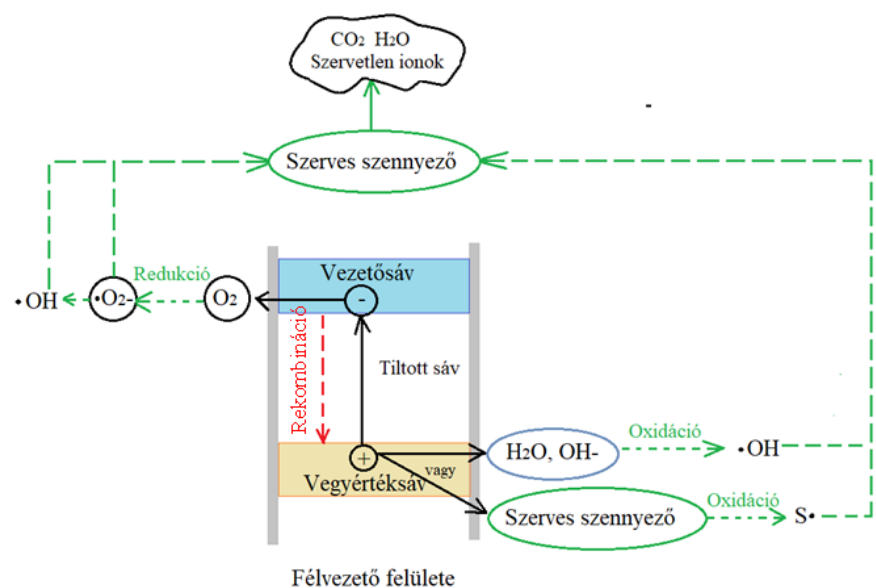
Léteznek olyan nanorészecskék is, melyek fotokatalitikus tulajdonsággal rendelkeznek. Ezek közül néhány sikeresen alkalmazható a membránok módosítására, mint például a TiO_2 , WO_3 , BiOBr , Fe_2O_3 , CuS , ZnO stb. [Leong et al., 2014]. A hidrofil fotokatalitikus nanorészecskék alkalmazása ígéretes membrántechnológia fejlesztésnek tűnik, ugyanis amellett, hogy gátolják a membrán eltömődését, öntisztuló tulajdonságot is eredményezhetnek [Yu et al., 2018]. Ennek köszönhetően megakadályozhatók a folyamatos leállások szűrés közben a membrán megtisztítása és az áteresztőképesség helyreállítása miatt, valamint a tisztításhoz szükséges vegyszerek használata is kiváltható, melyek egyébként is csökkentenék a membrán élettartamát, beszennyezik a vizet és növelik a költségeket [Madaeni, Ghaemi, 2007].

Moslehyani a munkatársaival (2015) már 1% TiO_2 hozzáadásával kétszeres fluxusnövekedést értek el, emellett ugyanez a membrán 99% feletti tisztítási hatékonyságot eredményezett. Külön kiemelték, hogy csak a módosított membránok esetén kaptak megfelelően tiszta vizet, melyek megfelelnek az európai uniós követelményeknek (<5 mg/L olajkoncentráció). A membrán tisztíthatóságát tekintve azt tapasztalták, hogy a kezeletlen

membrán esetén visszamosatással az eredeti fluxus mindössze 20%-a volt visszanyerhető, a TiO_2 -dal módosított membrán esetén viszont 60%. Az membránok regenerálhatóságát Kovács és munkatársai (2018) is vizsgálták. Az eredményeik alapján a TiO_2 alkalmazásával az irreverzibilis szűrési ellenállás egy nagyságrenddel csökkent kezeletlen membránhoz képest. Emellett UV-fénnyel megvilágított 6 órás regenerálással a tiszta membrán fluxusértékének 85-98%-a volt visszanyerhető a sókoncentrációtól függően.

2.5.3. Fotokatalitikus membránok előnyei

A fotokatalizátor nanorészecskékkel végzett membránmódosítás következtében az eltömődött membránok nagyhatékonyságú oxidációs eljárással tisztíthatók. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások eltérnek a hagyományos módszerektől, ugyanis a folyamat során oxidáló gyökök képződnek, melyek vizes oldatokban igen erős oxidálószerként viselkednek, így a mérgező és veszélyes szerves szennyezőket egyszerű és ártalmatlan molekulákká alakítják át másodlagos hulladékképződés nélkül [Leong et al., 2014].



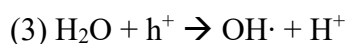
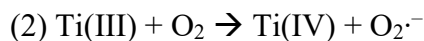
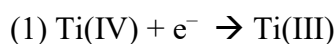
2. ábra: A fotokatalízis mechanizmusa a félvezető felületén
(Forrás: Nascimben Santos et al., 2020)

A fotokatalízis (2. ábra) egy fény által kiváltott kémiai folyamat, mely során a fény gerjeszti a katalizátort, ami ennek hatására redoxireakciókat indít el. A fotokatalizátorok félvezető tulajdonságúak, melyeket mesterséges vagy a napsugárzásból származó fotonok aktiválhatnak [Alfano et al., 2000]. A fényforrás által aktivált nanorészecskében a vegyértéksáv gerjesztett elektronjai átjutnak a vezetési sávba, pozitív töltésű lyukakat hagyva maguk után. A keletkezett elektron/lyuk párok közül a lyukak közvetlenül képesek oxidálni a szerves

szennyezőket, illetve az elektronok redukálják az elektronakceptorokat. A folyamat során erősen oxidáló gyökök keletkeznek, mint például $O_2^{\cdot-}$, $HO_2^{\cdot}$, $\cdot OH$ [Molinari, Lavorato, Argurio, 2017], melyek hatására végbemegy a szerves vegyületek lebomlása, melynek végeredményeként olyan ártalmatlan termékek keletkezhetnek, mint a szén-dioxid, víz és szervetlen ionok (szulfát, klorid, nitrát stb.) [Saien, Nejati, 2007]. Akkor jó egy nanorészecske fotokatalitikus tulajdonsága, ha alacsony energia elegendő az elektronok gerjesztéséhez és az elektron/lyuk párok lassan rekombinálódnak [Molinari, Lavorato, Argurio, 2017]. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárás számos előnye mellett még mai napig vitatott a nagy mennyiségű szennyvíz kezelésének lehetősége, így az ipari alkalmazhatóság bevezetéséhez még számos kísérletre van szükség [Leong et al., 2014].

2.5.4. A titán-dioxid kompozitok előnyei

A „2.5.2. Nanorészecskékkel módosított membránfelületek alkalmazása” című bekezdésben felsorolt fotokatalitikus nanorészecskék közül a titán-dioxid a leggyakrabban alkalmazott vegyület a membránok módosítására, mivel előállítási költsége alacsony, nem mérgező és kémiaiilag stabil. Emellett a titán-dioxid előnyei közé sorolható, hogy már a látható- és UV tartományban eső fényforrások hatására is aktiválódik, így kis energiaközléssel is lejátszódik a fotokatalízis. A titán-dioxid fotokatalízise során jellemző reakciók:



Amikor a titán-dioxidot olyan fotonnal sugározzuk, melynek nagyobb az energiája, mint amekkora a tiltott sáv energiája, a gerjesztett elektronok átjutnak a vezetősávba. Ekkor elektron/lyuk párok képződnek, melyek a vegyület felületére vándorolnak, és redox reakciók sorozatában vesznek részt. Az elektronok a Ti(IV)-et redukálják Ti(III) molekulává (1), ami ezt követően az abszorbeált oxigénnel elreagál szuperoxid gyököket eredményezve (2). Ugyanekkor a keletkezett lyukak (h^+) elreagálnak a vízmolekulákkal, melyek a TiO_2 felületén adszorbeálódtak, és hidroxil gyököket hoznak létre (3). A szennyvízben levő szerves anyagokat (R) vízzé és szén-dioxiddá oxidálják az előző reakciók során képződött szuperoxid- és hidroxil gyökök (4,5) [Leong et al., 2014].

A TiO_2 hatékonysága függ a felületére jutó fény mennyiségétől, a fénybesugárzás időtartamától és a szerves vízszennyezők koncentrációjától. A katalizált reakcióban nagyon fontos a katalizátor felülete. A legtöbb vizsgálat eredményéből megállapítható, hogy nagy feleletű TiO_2 esetén érhető el magas fotokatalitikus hatásfok, ezért a nanoméretű formája a legalkalmasabb a membránok módosítására [Li et al., 2003]. A titán-dioxid a fotokatalitikus tulajdonsága mellett a hidrofíl jellege okán is több kutatásban előnyösnek bizonyult a membránok felületének módosítására az olajszennyezett vizek kezelésében [Kovács et al., 2018].

A titán-dioxid alkalmazásának számos előnye mellett a hátrányaival is számolni kell. A fotokatalitikus jellegét tekintve negatívumként említhető, hogy nem képes a napsugárzás teljes spektruma által gerjesztődni, csak az UV sugárzás hatására aktiválódik a kívánt mértékben. Ugyanekkor szintén hátránya, hogy a gerjesztés által létrejött töltéshordozók rekombinációja gyorsan lejár szódik, emiatt a gerjeszteni képes fotonoknak csak 1-2 %-a generál gyököket, mely nem felel meg a „2.5.3. Fotokatalitikus membránok előnyei” című fejezetben megfogalmazott „jó katalizátor” jellemzésnek. A felsorolt problémák azonban kiküszöbölhetők titán-dioxid kompozitok által. A generált töltések élettartama, ezáltal pedig a fotokatalizátor hatékonysága növelhető, ha a keletkezett elektronok elvezetésre kerülnek, mely kivitelezhető például egy másik, erre alkalmas félvezető- vagy vezető hozzáadásával.

2.5.5. A szén nanocső – titán-dioxid kompozitok előnyei

A titán-dioxid korlátainak javítására megoldás lehet a széles körben vizsgált szén nanocső (CNT – Carbon Nanotube). Annak ellenére, hogy hidrofób felületű anyag, több tanulmány is alátámasztotta, hogy a fotokatalitikus membránmódosító anyagokkal – mint például a titán-dioxid – együtt alkalmazva azok aktivitását jelentősen megnöveli [Gao, Chen, Li, 2009; Yu, Ma, Liu, 2011; Huang et al., 2018; Veréb et al., 2019]. Ezen kívül a szén nanocső több tulajdonságának köszönhetően kiváló membránmódosító anyag, többek között jó elektromos- és hővezető tulajdonságokkal rendelkezik, emellett javítja a membránstabilitást és ellenáll a kémiai hatásoknak, így membránmódosító anyagként, valamint kompozitok előállításához is igen előnyös.

A fotokatalitikus aktivitás-növelő hatása két elmélettel magyarázható. Hoffmann és társai (1995) a szén nanocső jó elektromos vezető tulajdonságából indul ki, mely következtében a gerjesztett titán-dioxid vezetési sávjából elvezeti az elektront, ezzel meghosszabbítva az elektron-lyuk párok élettartamát. Wang és társai (2005) azonban azt állítják, hogy a CNT a

fotonok hatására képződő elektronokat átadja a TiO_2 -nak, így redox reakciók indulnak be, majd a pozitív töltésű CNT elektront von el a TiO_2 -tól, ami újabb reakciókat generál.

Gao és társai (2009) a metilénkék fotodegradációját vizsgálták TiO_2/CNT nanokompozitokkal 0-20% CNT tartalom mellett. Azt tapasztalták, hogy 1,5 m/m% CNT esetén volt a legmagasabb a TiO_2 aktivitásának növekedése, még hozzá 13%. 5 m/m% CNT tartalomig még számottevő növekedést mértek (10%), azonban nagyobb mennyiségeknél már nem volt pozitív hatása. Huang és munkatársai (2018) is hasonló eredményeket kaptak a Rhodamin B fotokatalitikus bontása során, ugyanis ez esetben 0,5-3% CNT tartalmú TiO_2/CNT nanokompozitoknál volt megfigyelhető jelentős aktivitás növekedés (körülbelül másfélszeres szennyezőanyag lebontás időegység alatt), nagyobb CNT tartalomnál viszont csak minimális növekedést mértek. Veréb és kutatótársai (2019) az olajemulziók bontását vizsgálták a nyomás alatt (0.3 MPa) rögzített TiO_2/CNT nanokompozitokkal 1 m/m% CNT alkalmazásával. Közel kétszeres KOI- és extrahálható olajtartalom-csökkenést tapasztaltak a tiszta TiO_2 -hoz viszonyítva, ezáltal pedig a szűrési tulajdonságokra is igen pozitívan hatott. Az olajemulzió szűrése során azt tapasztalták, hogy a TiO_2 -hoz képest az irreverzibilis ellenállást nagyjából ötödére, a reverzibilis ellenállás pedig felére csökkent, azaz a teljes szűrési ellenállás körülbelül 50%-kal lecsökkent.

Az eddigi kutatások ígéretes eredményei alapján érdemes lehet tovább vizsgálni a CNT alkalmazhatóságát különböző módszerekkel, különböző mennyiségekben. Veréb és munkatársai (2019) korábban említett kutatásából kiderül, hogy fizikai immobilizálással kiváló eredmények érhetők el a TiO_2/CNT kompozitokkal, azonban a gyakorlatban előnyösebb lenne tartósabb módszerekkel rögzíteni a részecskéket a membrán felületéhez, például a *blending* és *grafting* módosításokkal, de első sorban ezek kombinációját alkalmazva, így létrehozva egy sokkal tartósabb, aktív membránfelületet.

3. CÉLKITŰZÉS

Az előző fejezetben részletezett kísérleti előzményekre alapozva, jelen munkában célul tűzöm ki, hogy a kutatócsoport által korábban vizsgált *coating* és *blending* módszerek helyett/mellett az ún. *grafting* módszerrel módosítsam a membránfelületeket a megfelelően tartós, de ugyanakkor nagyobb hidrofilitású és fotokatalitikusan aktív membránok kialakításának a reményében.

A kutatómunkám során készíteni fogok különböző anyag- és felületmódosított membránokat, melyekhez TiO_2 nanorészecskéket, illetve TiO_2/CNT nanokompozitot használok, az utóbbi CNT tartalma (előzetes kísérleti eredmények okán) 2 m/m%. A kísérleti munka kezdetén (egy megelőző szakdolgozat eredményeire alapozva) meghatározom a *blending* módosítási eljáráshoz szükséges alapanyagok optimális mennyiségét, majd a legjobb eredményeket biztosító paraméterekkel előállított TiO_2 és TiO_2/CNT anyagmódosított membránokkal (és nanorészecskét nem tartalmazó referencia PVDF membránnal) fogom elvégezni a *grafting* felületmódosítással kapcsolatos vizsgálataimat. Az előállított membránokkal 100 mg/L extrahálható olajtartalmú emulziókat fogok szűrni, és vizsgálom a különböző előállítási paraméterek hatását a membránszűrés egyes paramétereire, illetve a kapott eredményeket összehasonlítom a különböző referencia membránok eredményeivel is. Jellemezni fogom az elérhető fluxusértékeket, a tisztítási hatékonyságokat, a membránok hidrofilitását és tisztíthatóságát, illetve a különböző szűrési ellenállásokat is.

A legjobb eredményt biztosító anyag- és felületmódosított membránokkal szeretnék több szűrést is elvégezni egymás után, és megvizsgálni, hogy többszöri felhasználás során hogyan változnak a különböző szűrési paraméterek. A legeredményesebb membránnak tervezem megvizsgálni a fotokatalitikus regenerálhatóságát is UV-A, illetve látható fénnel való besugárzás esetén egyaránt.

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 (*Molar Chemicals Kft.*, analitikai tisztaság)
- TiO_2 : Evonik *Aeroxide P25* (90 m/m% anatáz; 10 m/m% rutil kristályfázis)
- CNT: szén nanocső (*carbon nanotube*; *Nanothinx NTX1*, többfalú, $l \geq 10 \mu\text{m}$; $d=15\text{-}35 \text{ nm}$)
- Nátrium-lauril-szulfát (*Molar Chemicals Kft.*, 97,8%)

A módosításokhoz használt TiO_2/CNT kompozitokat én készítettem el, melyhez kimértem a megfelelő mennyiségű TiO_2 -ot és CNT-t, majd dörzsmozsár segítségével homogenizáltam a kompozitot (**3. ábra**). A kompozit CNT tartalma 2 m/m%.



3. ábra: A TiO_2/CNT kompozit előállítása dörzsmozsárban

4.1.2. A membránok anyagának módosítása a nanorészecskékkel (blending)

A membránok anyagmódosítását az ún. *blending* módszerrel végeztem. Az előállítás folyamatának első lépéseként kimértem az alapanyagokat – a PVDF port, a TiO_2 -ot vagy épp a TiO_2/CNT kompozitot – egy-egy 50 mL-es mintatartó üvegbe, majd 4 órára vákuumszáritószekrénybe (*Kambič*) helyeztem 80°C-on (**4. ábra**). Így távolítottam el a porokból a megkötött nedvességet.



4. ábra: A Kambič típusú szárítószekrény és a hozzá kapcsolt vákuumszivattyú

Ezt követően megfelelő térfogatú NMP oldószert adtam a kiszáradt TiO_2 -hoz, illetve a TiO_2/CNT kompozitához (a módosíthatlan referencia membrán esetén pedig a PVDF porhoz). Ezután lefedtem a folyadékokat alufóliával és celofánnal, melyeket az üvegek kupakjaival rögzítettem. A szuszpenziókat 10 percre az ultrahangos kádba helyeztem (*Digital Ultrasonic Cleaner, Shanghai ZX Trading Co, LTD, PS60A*) a nanorészecskék homogén szuszpendálásának az érdekében (**5. ábra**).



5. ábra: NMP-nanorészecske szuszpenziók az ultrahangos kádban (*Shanghai ZX Trading Co, LT PS-60A*)

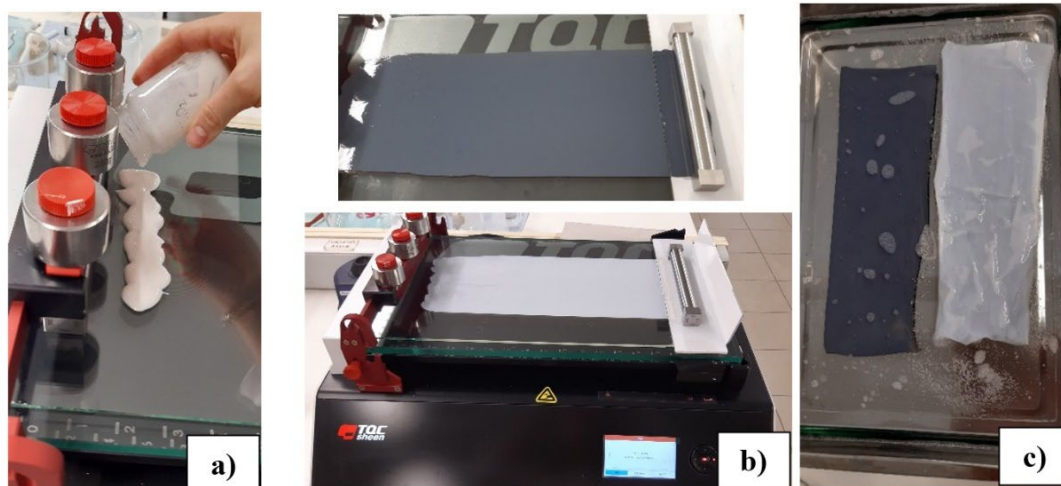
Ezt követően a szuszpenzióhoz adtam a PVDF port is, majd 24 órára fűthető mágneses keverőre helyeztem 60°C és lassú kevertetés beállítása mellett. Az üvegek ezalatt is zárva voltak, hogy a melegedés hatására párolgó oldószer ne távozhasson el (megváltozna a folyadék összetétele, viszkozitása, vagy akár a polimer kicsapódása is bekövetkezhetne). A módosíthatlan PVDF membrán előállításakor nincs szükség az ultrahangos kezelésre, ugyanis az oldószerben tökéletesen feloldódik a polimer, így ezesetben a szárítást és az oldószer hozzáadását követően egyből a keverőre helyeztem az üveget azonos beállítások mellett.

Az egy napos 60°C-on végzett kevertetést (homogenizálást) követően eltávolítottam a mágneses keverőt a szuszpenziókból és az ultrahangos kádba helyeztem őket 30 percre, továbbra is lefedve, hogy a folyadékcseppek bejutását megakadályozzam. Ennek folyamán távoztak a szuszpenzióból a nagyobb méretű buborékok, illetve ekkor álltak össze nagyobbakká a mikrobuborékok a membrán-prekurzor szuszpenzióban. Ezután a keverékeket visszahelyeztem a fűthető mágneses keverőkre, újabb 24 órára, szintén 60°C-on és alufóliával lefedve hagytam őket állni a sötétben (immáron kevertetés nélkül). Ezalatt a 24 óra alatt távoznak az esetlegesen még jelen lévő kisebb buborékok is a folyadékból. A folyékony állapotban lévő membrán-prekurzorok láthatók a **6. ábrán**.



6. ábra: Membrán prekursor oldat nanorészecske nélkül (bal oldalon), és a prekursor szuszpenziók TiO_2 -dal és TiO_2/CNT -vel (középen és jobb oldalon)

A 24+24 óra eltelte után következik a membránhúzás a TQC Sheen (AB4120 081) membránhúzó berendezéssel, melynek folyamata a **7. ábrán** látható.



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

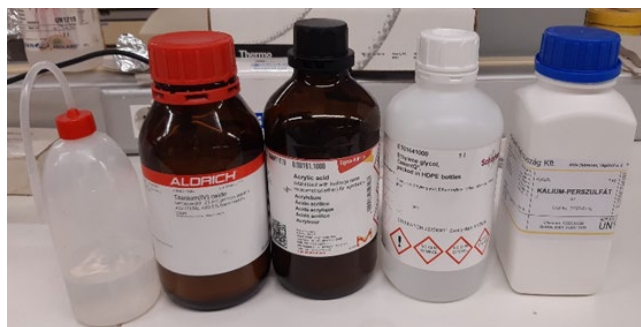
A berendezés egy filmhúzó applikátor („casting knife”, Biugden Laboratory Instrument) segítségével, a 200 μm -es oldalával lefelé helyezve, egy oda helyezett üveglapra húzza ki a

membránt, és ezt követően – 30 s elteltével – helyeztem az üveglapot a 20°C-os, 3 g/L koncentrációjú nátrium-lauril-szulfát oldatba. Ebben egy órán át állni hagytam, mialatt eltávozott az NMP a membrán anyagából, és végbement a fázisinverzió, mely során a membrán anyaga megszilárdult. Egy óra elteltével desztillált vízzel alaposan leöblítettem a membránok mindkét oldalát, majd desztillált vízben tároltam őket felhasználásig. Egy-egy membrán vastagsága 200 μm , szélessége 160 mm és hosszúsága 420 mm.

4.1.3. A membránok felületmódosítása nanorészecskékkel (*grafting*)

A membránok felületmódosítására az ún. *grafting* módszert alkalmaztam. A felhasznált membránok az előző fejezetben leírtak szerint készültek.

Az előállított adalékmentes PVDF, a PVDF-TiO₂, illetve PVDF-TiO₂/CNT membránokból 10 cm $\times$ 17 cm nagyságú darabokat vágtam (amiből 2 db $\sim$ 7,5 cm átmérőjű kört lehetett kivágni a szűrési kísérletekhez), majd egy lapos üvegedénybe helyeztem őket. Ehhez a mérethez 20 mL felületmódosító szuszpenziót állítottam elő, melynek alapanyagai a **8. ábrán** láthatók.



8. ábra: A felületmódosító szuszpenzióhoz szükséges alapanyagok

Először kimértem a desztillált vizet, melyhez hozzáadtam a polimerizálható akrilsavat (*Sigma-Aldrich, analitikai minőség*), majd pedig a felületmódosításra használt nanorészecskéket. Alapos kevertetést követően 10 percre ultrahangos kádba is helyeztem a szuszpenziókat, a nanorészecskék diszpergálása és homogenizálása érdekében. Ezután kevertetés közben hozzáadtam a szuszpenzióhoz az etilén-glikolt (*Scharlau, analitikai tisztaság*) és az iniciátor kálium-perszulfátot (*Scharlab Magyarország Kft., analitikai tisztaság*) is [Heng et al., 2021; Gokula Krishnan et al., 2022]. Az így előállított felületmódosító szuszpenziókat öntöttem rá az üvegedényekben lévő membránokra, majd az edények lezárását követően helyeztem őket a **9. ábrán** látható rázógéphez 30 percre, 80 rpm sebességi fokozat beállítása mellett (szobahőmérsékleten). Ez idő alatt kerül egyenletes elosztatásra a *grafting* szuszpenzió a felületen és a polimerizáció is kezdetét veszi.

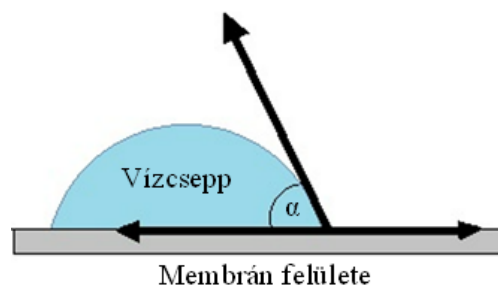


9. ábra: Medline Scientific Limited BS-11 típusú rázó gép

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.

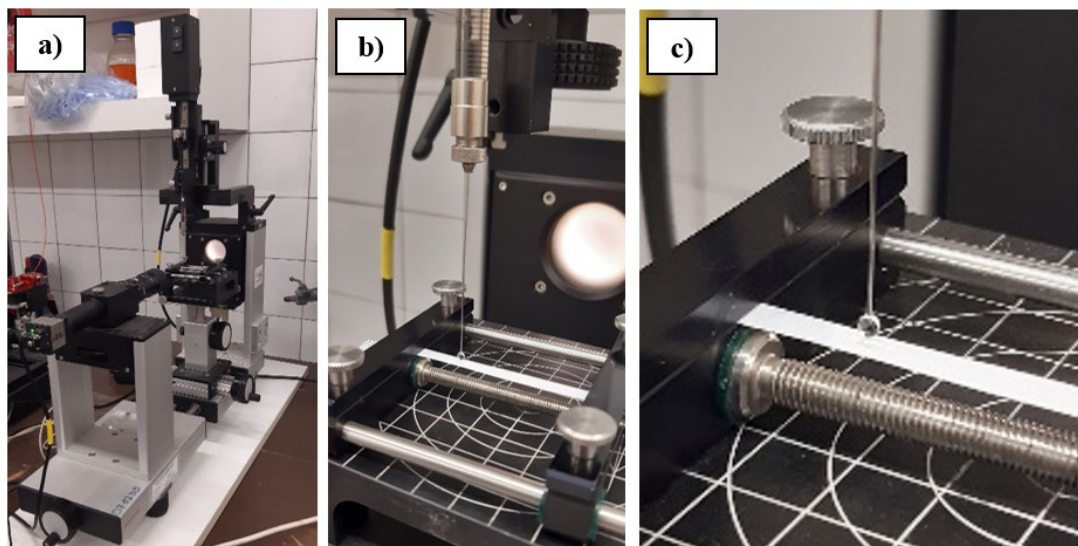
4.2. Membránok felületének jellemzése kontaktszögmérésekkel

A membránok felületének egy fontos jellemzője azok hidrofil, illetve hidrofób jellege. A membránmódosítás egyik fő célja, hogy a felülete 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 (10. ábra). Ha a kontaktszög értéke 90° alatti, akkor a felület hidrofil, ha nagyobb, mint 90°, akkor hidrofób, tehát minél kisebb a mért kontaktszög, annál nagyobb a felület hidrofilitása.



10. ábra: A kontaktszög értelmezése

A kutatómunkám során a kontaktszöget a Dataphysics Oca 15EC készülékkel mértem (11. ábra).



11. ábra: *a) Dataphysics Oca 15EC laboratóriumi kontaktszögmérő készülék
b) Membrán darab a kontaktszögmérő készülékben c) Ugyanez ránagyítva a lecseppenő vízcseppre*

A mérések előtt a membránokból ~ 5 cm hosszú és $\sim 0,5$ cm széles darabokat vágtam, illetve a desztillált vízben tárolt membránokból kivágott részeket legalább 24 órán keresztül szobahőmérsékleten szárítottam a mérések előtt. A berendezés összeköttetésben van Dataphysics Contact Angle System OCA15Pro számítógépes szoftverrel, ahol a kamerán keresztül lekövethető a vízcsepp és a membrán felületének érintkezése, illetve a szoftver automatikusan illeszti az érintőt és kiírja a kontaktszög értékét. A mérések során mindig $10\ \mu\text{L}$ desztillált vizet cseppentett a készülék a membrán felületére. Nagyon fontos, hogy a lecseppenést követően a lehető leghamarabb (1 másodpercen belül) rá kell kattintani az illesztésre, és az így kiírt kontaktszög értéke jellemzi a membrán felületének a hidrofilitását.

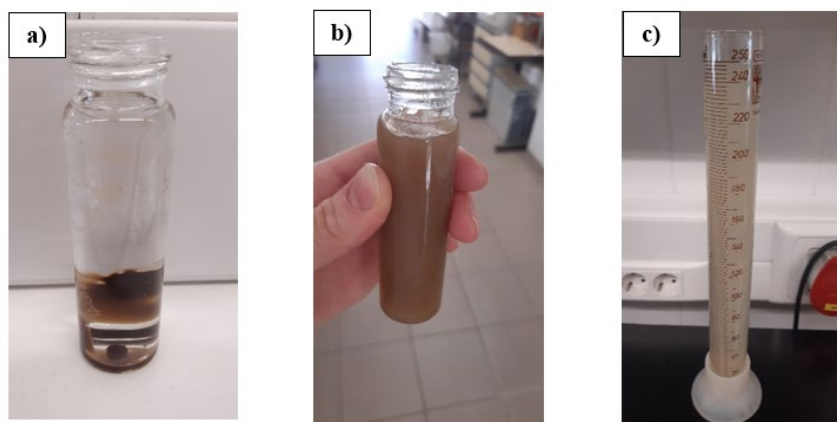
4.3. Olajemulzió előállítása

A MOL Nyrt-től kapott nyers kezeletlen kőolajból 380 mg-ot mértem ki egy 40 mL-es üveg mintatartóba, majd az össztömeget 38,0 g-ig vittem fel desztillált vízzel. Így először egy 1 m/m%-os diszperziót készítettem nagy fordulatszámú keverővel (*Skil F0151415AC*, 35000 rpm, 30 s), majd ebből a diszperzióból 20 mL-t pipettáztam egy dupla falú üvegedényben lévő 480 mL desztillált vízhez – közvetlenül az ultrahangos homogenizáló fej alá pipetázva – intenzív kevertetés és ultrahangos homogenizálás közben (*Hielscher UP200S*, folyamatos üzem, maximális amplitúdó). Az ultrahangos kezeléshez a dupla falú üvegedényt használtam, melynek két rétege között 25°C -os víz keringett, megakadályozva az emulzió felmelegedését (12. ábra).



12. ábra: Hielscher UP200S ultrahangos homogenizáló készülék és a kezelt emulzió

A 10 perces ultrahangos homogenizálás mikro- és nanométeres cseppekké diszpergálta az olajat, így létrehozva a szűrési kísérletekhez használt stabil „olaj a vízben” emulziót. A modell szennyvíz előállításának fázisait a **13. ábrán** szemléltetem. Az így előállított emulzió extrahálható olajtartalma (TOG/TPH) 100 mg/L. Egy-egy szűrési kísérlethez 250 mL-t használtam fel a modell szennyvízből, így az előállított mennyiség két szűrésre volt elegendő.



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

4.4. Az olajemulziók szűrése, kapcsolódó számítások

4.4.1. A szűrés menete

A szűrés kezdete előtt elhelyeztem az aktuálisan alkalmazott, kör alakúra vágott membránt a membránszűrő reaktor (*Millipore XFUF07601*) aljába, majd összeszereltem azt és egy mágneses keverőre helyeztem. Ugyanekkor a reaktor kivezető nyílásához egy üveg csésze került, mely egy mérlegen helyezkedett el – ide folyik a reaktorból távozó, tisztított víz, a szűrlet, avagy permeátum (**14. ábra**).



14. ábra: Membránszűrés a Millipore XFUF07601 reaktorról

A szűrési kísérletek során először a membrán nedvesítése és kompaktálása történik desztillált víz szűrése során. A szűrlet az üveg csészébe folyik, amely alatt egy analitikai mérleg található, mely összeköttetésben van egy számítógéppel, ami a mérleg szoftverének (*KERN BalanceConnection 4*) 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 az egész szűrés során folyamatosan nyomon tudtam követni a fluxusértékeket. A nedvesítést és a kompaktálást 0,1 MPa majd 0,3 MPa transzmembrán nyomások alkalmazásával végeztem el. Amikor már állandósult a fluxus 0,3 MPa transzmembrán nyomás mellett, akkor visszaállítottam a nyomást 0,1 MPa-ra és 200 mL víz szűrése során határoztam meg a tiszta membrán vízfluxusát.

A fluxus („ J ”, jellemzően használt mértékegységek: $L/(m^2h)$, $m^3/(m^2h)$) 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]).

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

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

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

A kompaktálást és a kezdeti vízfluxus lemerését követően az olajemulzió szűrése következik. Az előkészített 250 mL emulzióból is mindig 200 mL térfogatot szűrtem le (térfogat

sűrítési arány=5; volume reduction ratio – VRR érték), 350 rpm intenzív kevertetés és 0,1 MPa transzmembrán nyomás mellett.

Ezután a koncentrátumot kiöntöttem, majd szétszereltem a reaktort. A membránról erős desztillált vizes vízszugárral öblítettem le a felületére tapadt, de viszonylag könnyebben eltávolítható szennyezőket, majd a reaktor minden egységét is alaposan megtisztítottam az olajszenneveződésektől.

Ezt követően újra összeszereltem a reaktort, és újra megmértem a desztillált víz fluxusát (350 rpm; 0,1 MPa). A használat előtti- és utáni 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.

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.

$$R_{teljes} = R_{membrán} + R_{reverzibilis} + R_{irreverzibilis} [1/m] \quad (3)$$

ahol $R_{membrán}$ a membrán tulajdonságaiból származó saját ellenállás (befolyásolják a membrán felületi tulajdonságai, a pórusméret és a pórus sűrűség is), $R_{reverzibilis}$ a membrán felületéről leöblíthető szennyezőrétegből származó 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:

$$R_{membrán} = \frac{\Delta p}{J_w \cdot \eta_w} [1/m] \quad (4)$$

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:

$$R_{irreverzibilis} = \frac{\Delta p}{J_{wA} \cdot \eta_w} - R_{membrán} [1/m] \quad (5)$$

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

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

$$R_{\text{reverzibilis}} = \frac{\Delta p}{J_{\text{végtelen}} \cdot \eta_f} - R_{\text{irreverzibilis}} - R_{\text{membrán}} [1/m] \quad (6)$$

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

4.5. Permeátumok vizsgálata, tisztítási hatékonyság jellemzése

4.5.1. Zavarosság

A kutatómunkám során a szűrések során elért tisztítási hatékonyságok jellemzésére egy *Hach 2100N* típusú nefelometriás (NTU – *nephelometric turbidity*) zavarosságmérőt (**15. ábra**) használtam, ami a lebegő részecskék fényszórása alapján méri a folyadékok zavarosságát. A műszer tehát a vízben lévő lebegőanyagokról ad információt. A tisztítási hatékonyság az olajemulzió és a szűrlet zavarosságértékeinek az arányából számolható ki a következő képlet segítségével:

$$\eta = \left(1 - \frac{Z_{\text{szűrlet}}}{Z_{\text{emulzió}}}\right) \cdot 100\% [NTU] \quad (7)$$

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



15. ábra: Hach 2100N típusú nefelometriás zavarosságmérő készülék

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELESLÉSÜK

5.1. Az anyag- és felületmódosítások előnyös paramétereinek meghatározása

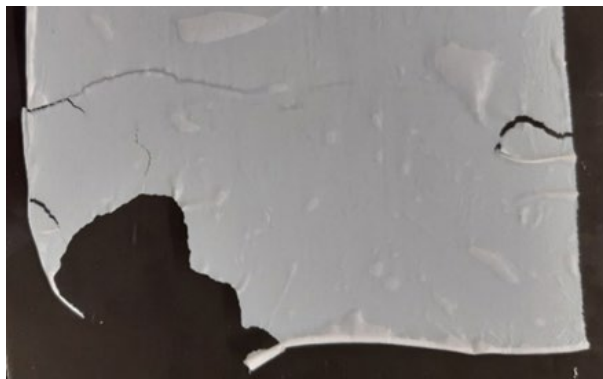
5.1.1. Az oldószer mennyiségének változtatása a blending módszer esetében

A *blending* módszerrel készített PVDF-TiO₂ membránokhoz alkalmazott PVDF és TiO₂ mennyiségeket a szintén az intézetben kutatómunkát végző évfolyamtársam eredményei alapján választottam ki 4 g PVDF és 1,88 g TiO₂ mennyiségekben (32 m/m% titán-dioxid tartalmat eredményez az elkészült membránokban), de az NMP oldószert ebben az első kísérletsorozatban különböző mennyiségekben adagoltam a membrán prekursorhoz. A korábbi eredményekből az volt látható, hogy a 32% titán-dioxid tartalmú membránok vonatkozásában maximum 84% NMP tartalommal készítettek membránokat, azonban szerettem volna megvizsgálni, hogy az oldószer mennyiségének növelésével lejjebb tudnám-e csökkenteni a membrán-prekursor viszkozitását a könnyebb kezelhetőség érdekében, de kérdés volt, hogy ez miként fogja befolyásolni a membrán mechanikai tulajdonságát és a pórusméretet, valamint ez utóbbiból adódóan a szűrési ellenállásokat és a tisztítási hatásokat. Az vizsgált membrán-összetételek a **4. táblázatban** láthatók.

4. táblázat: Az anyagmódosításhoz vizsgált összetételek

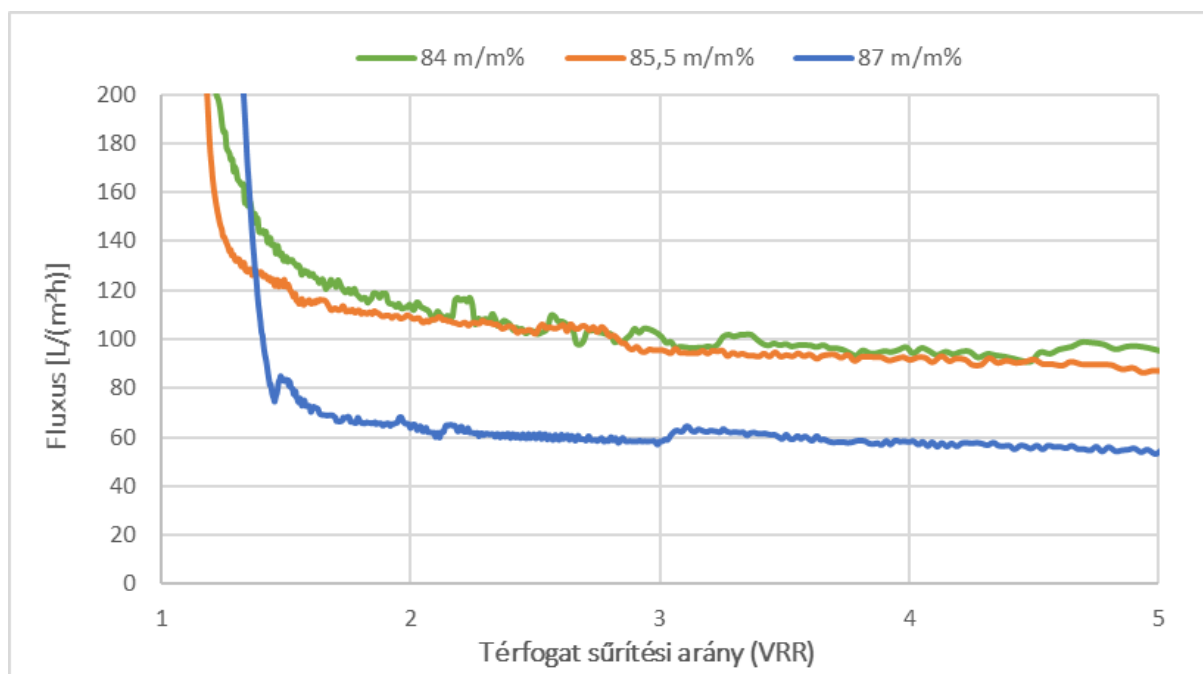
PVDF [g]	TiO ₂ [g]	TiO ₂ [m/m%] (a kész membránban)	NMP [g]	Össztömeg [g]	NMP [m/m%] (a prekursorban)
4,0	1,88	32,0	30,90	36,782	84,0
4,0	1,88	32,0	34,69	40,572	85,5
4,0	1,88	32,0	39,40	45,282	87,0
4,0	1,88	32,0	45,44	51,322	88,5

Az előállított membrán-prekursorokra valóban igaz volt, hogy a növekvő NMP tartalom mellett egyre kisebb és kisebb volt a viszkozitás, így könnyebben kezelhetőek voltak a szuszpenziók. A négy különböző összetétel közül azonban a legtöbb NMP-t (88,5%) tartalmazó membrán gyakorlatilag használhatatlan volt, ugyanis már a fázisinverziót követően nagyon könnyen szakadt, így szűrni sem tudtam vele (**16. ábra**).



16. ábra: A titán-dioxiddal anyagmódosított PVDF membrán, amelynek prekursor anyaga 45,44 g (88,5 m/m%) NMP oldószert tartalmazott

A többi három membrán alkalmas volt a membránszűrésre, így ezeknek a fluxusgörbéit ábrázoltam a térfogat sűrítési arány (volume reduction ratio – VRR) függvényében a **17. ábrán**.



17. ábra: Különböző NMP tartalom mellett ellőállított membránokra jellemző fluxusok a térfogat sűrítési arány függvényében ábrázolva

Az eredményekből az látható, hogy minél több volt az NMP mennyisége a membrán-prekursorban, annál nagyobb volt a kezdeti fluxus az olajos víz szűrése során (4808 L/m²h a 84% NMP-vel készült membránnál, 5935 L/m²h a 85,5% NMP-vel készült membránnál, és 6408 L/m²h a 87% NMP-vel készült membránnál), azonban ennek ellenére jobban el is tömődtek azok a membránok, amelyek több NMP felhasználásával készültek. Már a kapott fluxus-értékek is arra utaltak, hogy nem érdemes 84%-nál nagyobb NMP mennyiséget alkalmazni, ezt azonban a tisztítási hatékonyságok még inkább alátámasztották. A 84% oldószerral készített membránt alkalmazva az emulzió szűrésére megfelelően tiszta

permeátumot kaptam – a tisztítási hatékonyság 99,3% lett. A másik két membrán esetén azonban a tisztított víz szemmel láthatóan is tartalmazott olajszennyezőket. A tisztítási hatékonyságok 81,8%-ra és 78,0%-ra csökkentek a 85,5% és a 87% oldószer tartalom mellett készített membránok esetében. A kisebb tisztítási hatékonyságok és a kisebb fluxusok (a lecsökkentett prekursor viszkozitásokkal együtt) arra engednek következtetni, hogy ezeknél a membránoknál a gyorsabb fázisinverzió következtében nagyobb pórusok alakultak ki, amik jobban eltömődtek és az olajcseppek egy jelentősebb részét át is engedték a szűrés során.

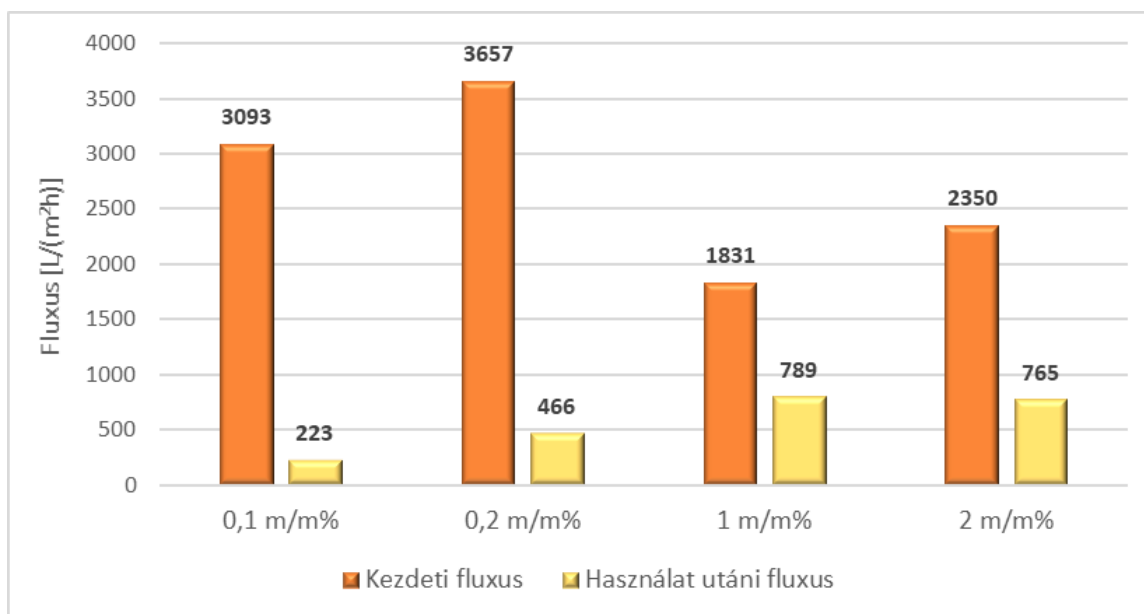
Az egyes membránok kontaktszög értékeit is összehasonlítottam, azonban a méréseket csak a 84% és a 85,5% NMP-vel készült membránok esetén tudtam megmérni, mivel több oldószer alkalmazása mellett annyira szakadtak a membránok, hogy nem tudtam behelyezni őket a kontaktszög mérő készülékbe. Eredményként azt kaptam, hogy minél több NMP oldószerrel készült a membrán, annál kevésbé volt hidrophil a felület: a 84% NMP-vel készült membrán esetében 80,9°-os kontaktszög értéket mértem, míg a 85,5% NMP-vel készült esetében 90,5°-ot. Tehát a kontaktszög (avagy a hidrophilitás) szempontjából sem éri meg növelni az oldószer mennyiségét a membrán prekursorban.

5.1.2. A titán-dioxid mennyiségének hatása a grafting felületmódosításra

A grafting módosításhoz alkalmazott szuszpenzió paraméterei közül néhányat az intézet kollaborációjával készült, nemrégiben publikált kutatási eredmény alapján választottam meg [Heng et al., 2021; Gokula Krishnan et al., 2022]. Így az etilén-glikolt 2,65 m/m%-ban, a kálium-perszulfátot pedig 1 m/m%-ban alkalmaztam, vagyis az egy-egy felületmódosításhoz alkalmazott 20 g szuszpenziókhöz 0,53 g etilén-glikolt és 4 g kálium-perszulfátot adtam hozzá.

Az olajemulziók szűrése szempontjából előnyös titán-dioxid mennyiség meghatározása érdekében egy kísérletsorozaton belül változtattam annak mennyiségét. A vizsgálat során a felületmódosító szuszpenziókat – amelyeket ebben a sorozatban még nanorészecské(ke)t nem tartalmazó PVDF membránok felületmódosítására használtam fel – négy különböző mennyiségű nanorészecskével készítettem el 20 m/m% akrilsav mellett. A titán-dioxidot 0,1 / 0,2 / 1,0 / 2,0 m/m%-ban adtam az oldatokhoz.

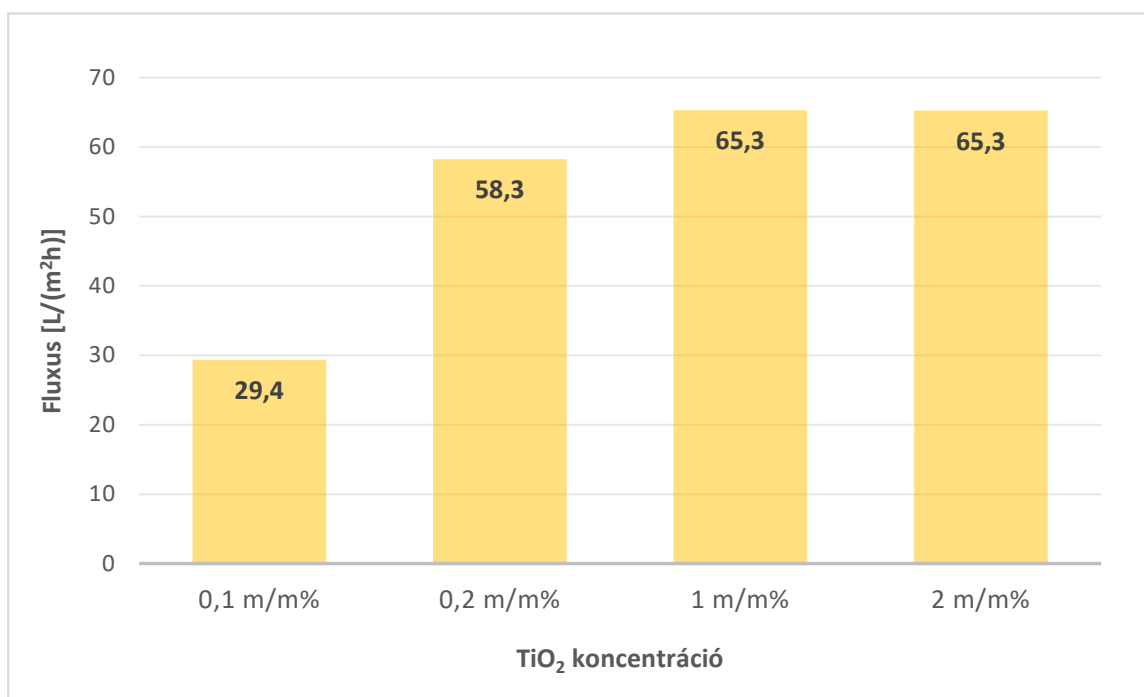
A szűrések során vizsgáltam a különböző membránok tisztíthatóságát. A **18. ábrán** ábrázoltam a kezdeti fluxus-értékeket, illetve a szűrés utáni, a desztillált vizes öblítés után kapott vízfluxusokat.



18. ábra: *Vízfluxusok a szűrés előtt és után különböző TiO_2 tartalmak esetében*

Annak ellenére, hogy a 0,1 m/m% és 0,2 m/m% titán-dioxid tartalom esetén sokkal magasabb kezdeti fluxus volt jellemző, az emulziók szűrését követő öblítések után mindössze a kezdeti értékek 7,2%-a, illetve 12,7%-a volt visszanyerhető. Az 1 m/m% titán-dioxid alkalmazásával azonban 43,1%-át visszakaptam a kiindulási értéknek, míg a 2 m/m% koncentrációnál 32,5%-át.

A membránok eltömődöttségét is elemeztem a nanorészecskék mennyiségének a vonatkozásában (19. ábra).

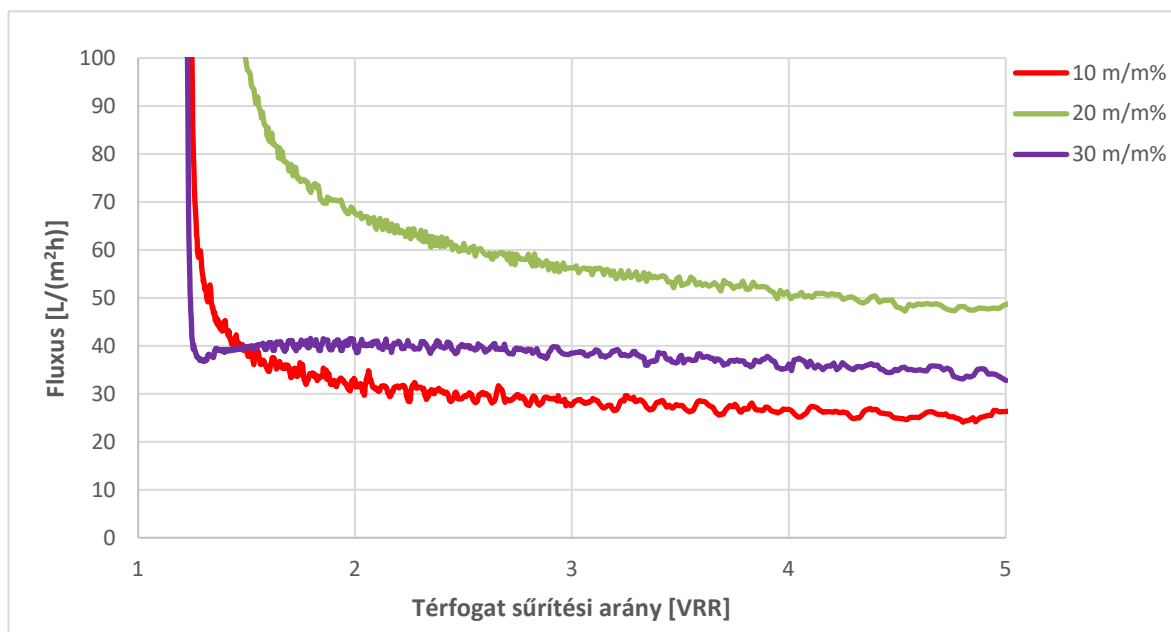


19. ábra: *Különböző TiO_2 tartalom mellett mért végső fluxus értékek*

Azt tapasztaltam, hogy 1 és 2 m/m% titán-dioxid tartalom mellett tömődtek el legkevésbé a membránok, mindkét esetben 65,3 L/m²h-ig csökkent a fluxus, míg a legkevesebb nanorészecske tartalom mellett ennek több mint feléig lecsökkent. Ezen eredményeket figyelembe véve 1 m/m% titán-dioxidtól többet nem érdemes hozzáadni a szuszpenzióhoz. Kevesebb mennyiség esetén jobban eltömődik a membrán, és sokkal rosszabb a tisztíthatóság is, nagyobb mennyiségnél pedig ugyanannyira tömődik el, viszont rosszabb a fluxusvisszanyerés aránya. Így a további vizsgálatokhoz 1 m/m%-ban alkalmaztam a nanorészecskéket a *grafting* szuszpenziók előállításához. Mivel a felületmódosításokhoz 20 mL módosító oldatot használtam, így 0,2 g titán-dioxidot mértem be az egyes vizsgálatok során.

5.1.3. Az akrilsav mennyiségének hatása a *grafting* felületmódosításra

A következő vizsgálandó paraméter az akrilsav optimális mennyisége. A kísérlethez három különböző mennyiségben adtam akrilsavat a *grafting* szuszpenzióhoz. Készítettem 10 m/m%-os, 20 m/m%-os és 30 m/m%-os akrilsav oldatokat, melyek tömege egyenként 20 g volt, illetve 0,2 g TiO₂ nanorészecskét tartalmaztak. Ezekkel a szuszpenziókkal végeztem a membránok felületmódosítását. Az így előállított membránokkal elvégezve az olajemulziók szűrését a **20. ábrán** bemutatott fluxusgörbéket mértem, melyeken egyértelműen látszik, hogy a 20 m/m% akrilsav a megfelelő mennyiség a *grafting* felületmódosításhoz, mely jelen kísérletben 4 g-ot jelent.



20. ábra: A felületmódosítás során különböző tömegszázalékban alkalmazott akrilsav hatása a fluxusra a térfogat sűrítési arány függvényében ábrázolva

Ekkor a fluxus 48,5 L/m²h-ig csökkent le a szűrés végére. Ettől kevesebb (10 m/m%) akrilsav mellett kaptam a legrosszabb eredményt – ekkor a legjobb méréshez képest csaknem fele lett a végső fluxus érték (26,3 L/m²h) –, míg a 30 m/m% akrilsav esetén is csak minimálisan nagyobb fluxust kaptam (33,2 L/m²h).

A membránok tisztíthatóságát is összehasonlítottam a jellemző fluxusvisszanyerési arányokkal (FRR értékekkel). A legkevésbé tisztítható a 30 m/m% akrilsavat tartalmazó szuszpenzióval végzett módosítással kapott membrán volt – ekkor mindössze 27%-át kaptam vissza az eredeti fluxusnak –, míg a 10 és a 20 m/m% mennyiségben hozzáadott akrilsav esetén a kezdeti fluxus 61-62%-át nyertem vissza a desztillált vizes mosást követően. Ilyen szempontból is kedvező volt tehát a 20 m/m% akrilsavas szuszpenzióval módosított membrán (a legnagyobb fluxusértéken túl), ezért ezt a mennyiséget használtam a továbbiakban a felületmódosítások során.

5.1.4. A blending és grafting módosításokhoz alkalmazott paraméterek

A korábbi fejezetekben bemutatott eredmények alapján az **5. táblázatban** foglaltam össze a továbbiakban alkalmazott *blending* módosítások főbb paramétereit, illetve a **6. táblázatban** a *grafting* módszerek során alkalmazandó paramétereket.

5. táblázat: Az membránok blending módosításához alkalmazott összetevők mennyisége a membrán-prekursor szuszpenziókban (a nanorészecskék részaránya minden esetben 32,0 m/m% a kész membránokban)

Alapanyag	Mennyiség	
	[m/m%]	[g]
PVDF	10,87	4,00
Nanorészecske (TiO ₂ v. TiO ₂ /CNT)	5,12	1,88
NMP	84,01	30,90

6. táblázat: Alkalmazott összetevők mennyisége a grafting felületmódosításhoz használt 20 g szuszpenziókban

Alapanyag	Mennyiség		
	[m/m%]	[g]	[mL]
Desztillált víz	75,35	15,07	15,07
Akrilsav	20,00	4,00	3,81
Nanorészecske (TiO ₂ v. TiO ₂ /CNT)	1,00	0,20	-
Etilén-glikol	2,65	0,53	0,48
Kálium-perszulfát	1,00	0,20	-

5.2. Anyagmódosított membránok felületmódosítása

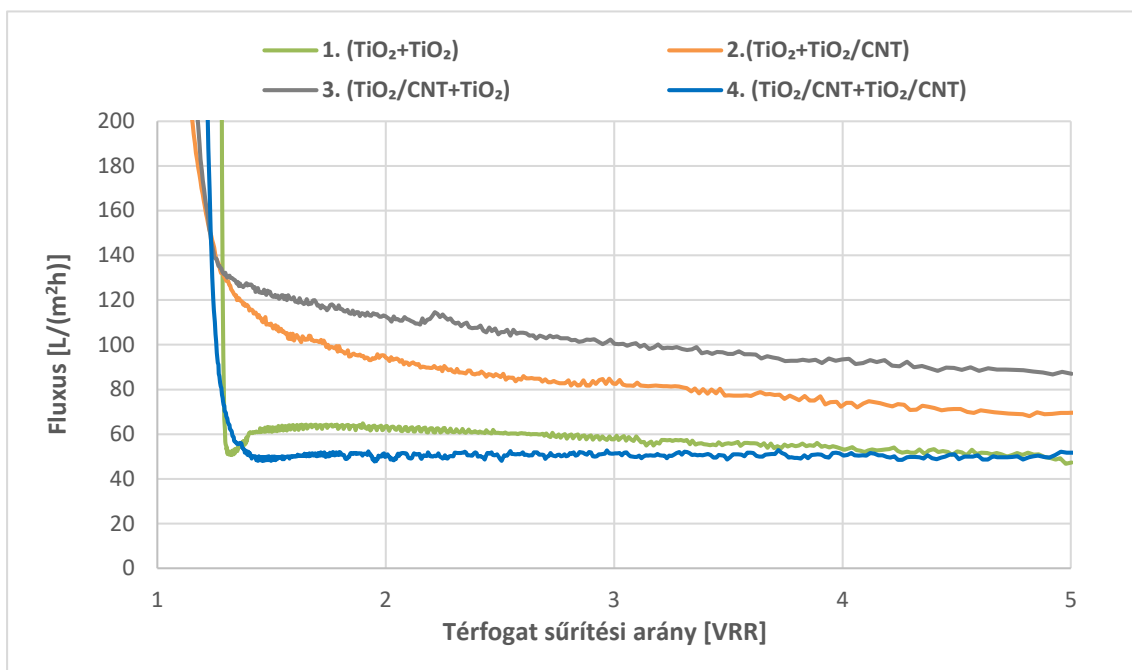
A dolgozatom további részeiben olyan membránokat vizsgállok, melyeket először a *blending*, majd ezt követően a *grafting* módszerrel is módosítottam. A két eljárás együttes alkalmazásával a **7. táblázatban** felsorolt, nanorészecskékkel módosított membránokat készítettem el, melyek kontaktszög értékei is itt találhatók. A különböző membránokkal való szűrések során kapott tisztítási hatékonyságokat, illetve a membránok tisztíthatóságát (az FRR értékeket) szintén ebben a táblázatban tüntettem fel.

7. táblázat: A különböző anyag- és felületmódosított membránokra jellemző tisztítási hatékonyságok, fluxus visszanyerési arányok (FRR) és kontaktszög értékek

Módszer	<i>Blending</i>	<i>Grafting</i>	<i>Tisztítási hatékonyság [%]</i>	<i>Fluxus visszanyerés [%]</i>	<i>Kontaktszög [°]</i>
Módosító nanorészecskék	1. TiO ₂	TiO ₂	99,81	63	19,4
	2. TiO ₂	TiO ₂ /CNT	99,68	18	42,7
	3. TiO ₂ /CNT	TiO ₂	99,84	47	24,7
	4. TiO ₂ /CNT	TiO ₂ /CNT	99,95	49	30,5

A feltüntetett eredmények közül a leginkább szembevetendő, hogy a négy féle módosított membrán közül a 2. kombináció a legkevésbé eredményes módszer, ugyanis a fluxus visszanyerés ebben az esetben jóval alacsonyabb volt, mint a többi mérésnél, illetve a kontaktszögeket figyelembe véve ez a membrán volt a legkevésbé hidrofíl az összes közül. Mindhárom meghatározott paramétert figyelembe véve egyértelműen az 1. membránnal értem el a legjobb eredményeket, a 3. és 4. esetben pedig nagyon hasonló értékeket kaptam.

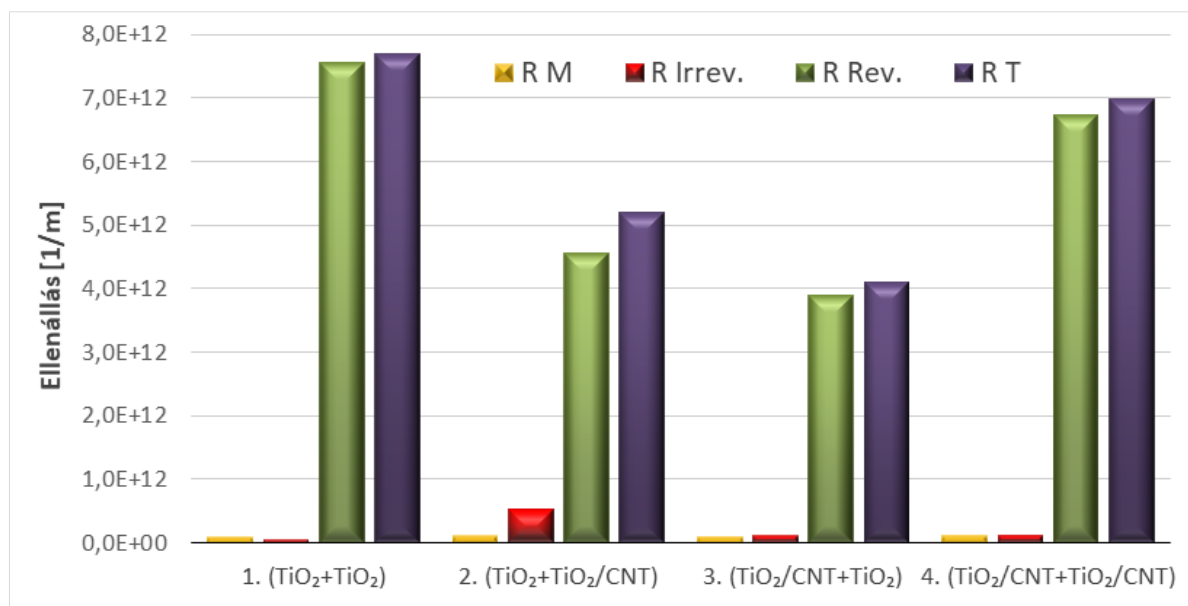
Az olajemulziók szűrése során jelentkező fluxusgörbéket is összehasonlítottam a különböző membránok vonatkozásában (**21. ábra**).



21. ábra: A különböző anyag- és felületmódosított membránok fluxusa a térfogat- sűrítési arány függvényében az olajemulziók szűrése során

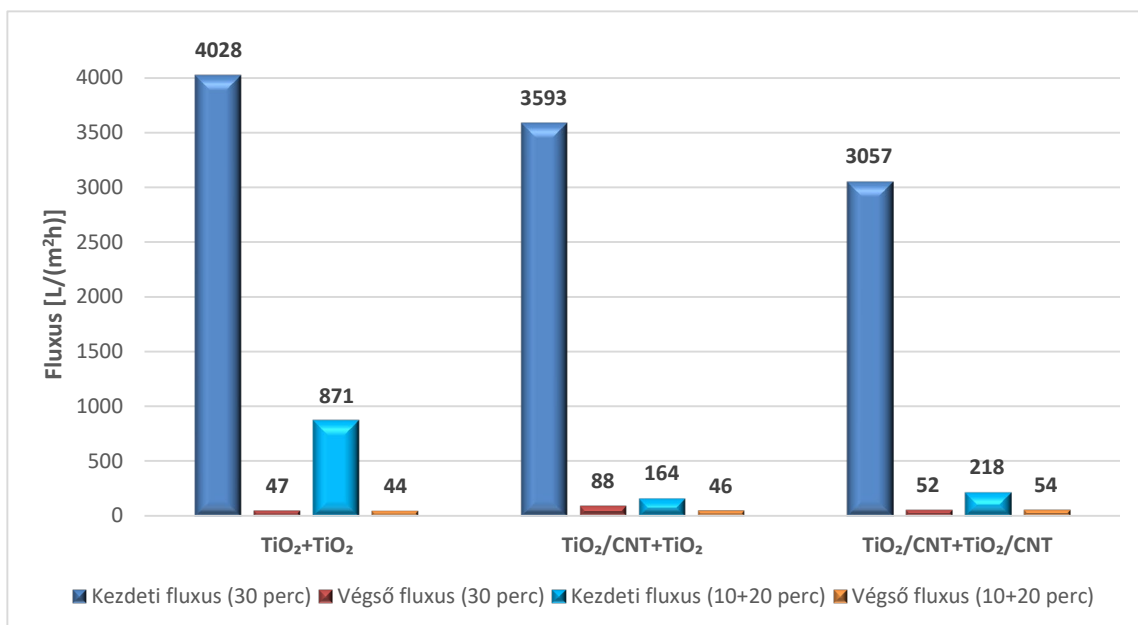
A szűrések során a membránok közül legkevésbé a 3. (TiO₂/CNT+TiO₂) membrán tömődött el, ekkor a fluxus 87,8 L/m²h értékig csökkent, míg a legjobban az 1. membránnál (TiO₂+TiO₂) csökkent le, ekkor 46,8 L/m²h lett a végső a fluxus és nagyon hasonló fluxusgörbét mértem a 4. membránnál (TiO₂/CNT+TiO₂/CNT) is. A 2. membrán (TiO₂+TiO₂/CNT) esetén viszont jobb eredményt kaptam, ekkor a fluxus csak 69,4 L/m²h értékig csökkent le.

Az egyes membránok alkalmazása során mért szűrési ellenállásokat elemezve – melyeket a **22. ábrán** tüntettem fel – megállapítható egyrészt, hogy a teljes szűrési ellenállások vonatkozásában természetesen a fluxusokkal megegyező sorrend alakult ki (a 3. membránnál a legkisebb ez az érték, az elsőnél pedig a legnagyobb, a 2. és a 4. membrán vonatkozó értékei pedig az előző kettő közé esnek és hasonlóak), de másrészt megállapítható az is, hogy a 2. membrán (TiO₂+TiO₂/CNT) esetében mértem a legnagyobb irreverzibilis ellenállást (R Irrev.), míg a legkisebbet az 1. membránnál (TiO₂+TiO₂). Ez utóbbi esetben a teljes szűrési ellenállás közel egészét a reverzibilis ellenállás (R Rev.) tette ki, ami egyértelmű és számottevő pozitívum a többi membránhoz képest. A 2. membrán (TiO₂+TiO₂/CNT) esetén meghatározott nagyon alacsony fluxus visszanyerési arány (18%), a viszonylag nagy kontaktszög (42,7°) és a sorozaton belüli legnagyobb irreverzibilis ellenállás okán ezzel a membránnal nem végeztem további kísérleteket. A többi három módosítási formát azonban a továbbiakban is vizsgáltam.



22. ábra: A különböző anyag- és felületmódosított membránokra jellemző szűrési ellenállások

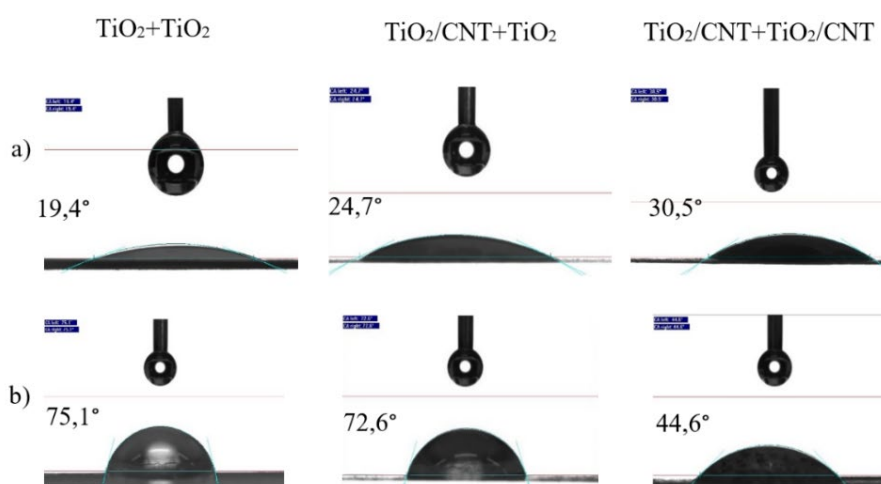
Egy következő vizsgálati szempontnak azt választottam, hogy a felületmódosítás során a „4.1.3. A membránok felületmódosítása nanorészecskékkel (grafting)” című fejezetben leírtaktól eltérve a *grafting* során alkalmazott 30 perces UV-C fénnel történő besugárzást nem végig az üveglapra helyezett membránon végzem el, hanem az első 10 percre benne hagytam a felületmódosító szuszpenzióban a membránt (az üveg tárolóedényben) amelyben rázattam, és csak a következő 20 percre helyeztem át az üveglapra. Az elképzelésem az volt, hogy ennek köszönhetően remélhetőleg több nanorészecske tud majd rögzülni a membrán felületén, ezáltal pedig talán még hidrofilebb felületet és kisebb mértékű eltömődést fogok tapasztalni. Az elvégzett kísérletek eredményei azonban nem ezt igazolták, mivel a szuszpenzióban végzett UV-C besugárzás hatására a membránhoz néhol sokkal vastagabb rétegben és foltokban kötődött hozzá az akrilsav, így inhomogén membránfelületet eredményezve, ami akadályozta a szűrés menetét. A kapott eredményeket **23. ábrán** foglaltam össze a korábban bemutatott membránokhoz viszonyítva.



23. ábra: A két UV-C besugárzási módszerrel előállított membránsorozatok alkalmazása során mért kezdeti- és végső (VRR=5) fluxusok

Az ábra jól szemlélteti a két módszer közötti jelentős különbségeket. Már a kezdeti fluxus értékek meghatározása során, azaz a desztillált víz szűrésénél is hatalmas fluxus csökkenés volt megfigyelhető az eltérően kivitelezett besugárzás hatására (~80-95%-kal kisebbek a kezdeti vízfluxusok). A szűrések végén (VRR=5-nél) mért fluxusok változása nem jelentős, azonban a 3. membrán esetén megfigyelhető a végső érték lecsökkenése is.

A negatív eredmények abból következhetnek, hogy a membránok felületére vastag rétegben polimerizálódott akrilsav végül a várttal ellentétben csökkentette a felület hidrofilitását, ami megmagyarázza a desztillált vízzel mért fluxusok jelentős csökkenését is. A membránok kontaktszögeit a **24. ábrán** hasonlítottam össze.

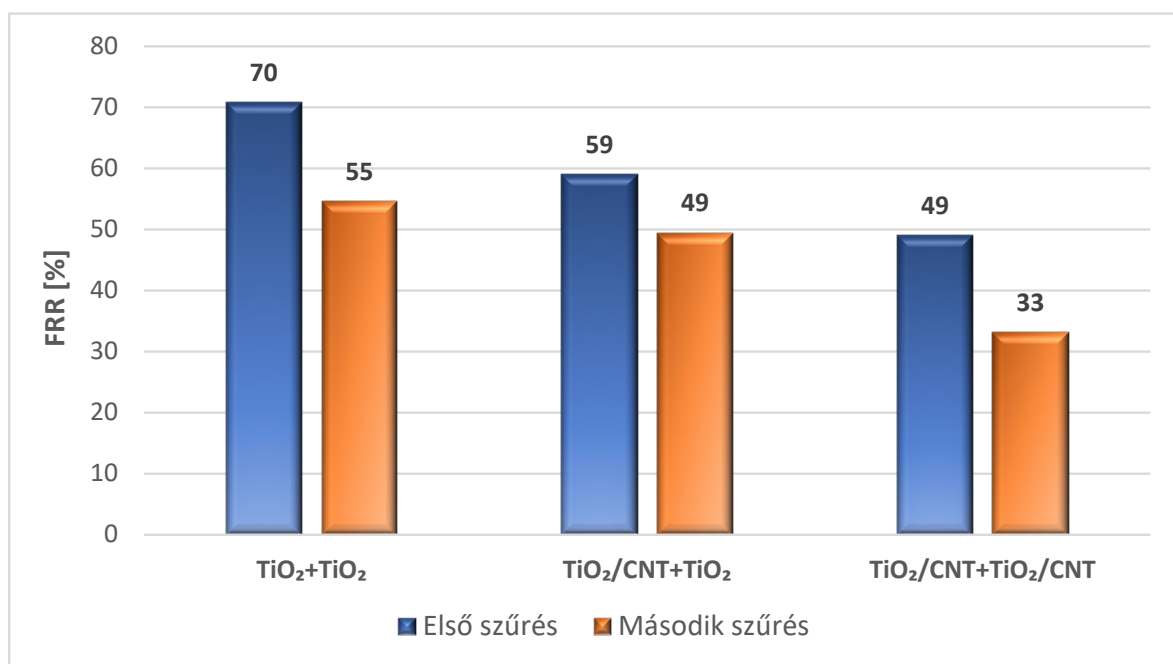


24. ábra: Jellemző kontaktszögek a) 30 percig üveglapon végzett UV-C besugárzás b) UV-C besugárzás 10 percig szuszpenzióban+20 percig üveglapon

Egyértelműen kijelenthető, hogy a membrán besugárzását az üveglapon érdemes végezni az addig rátapadt részecskékkel, így a későbbiekben már csak így végeztem a további felületmódosításokat.

5.3. Anyag- és felületmódosított membránok többszöri felhasználása

Ezt követően a kiválasztott három membránt újra előállítottam és dupla szűréseket végeztem velük, vagyis az olajemulziók szűrését követően a használt membránok desztillált vizes öblítése után újabb 250 mL olajemulziót töltöttem a membránszűrő reaktorba és újra leszűrtem 200 mL permeátumot, majd ismét meghatároztam a fluxus visszanyerési arányokat (25. ábra).



25. ábra: A különböző membránok fluxus visszanyerési arányai az első és a második szűrést követően

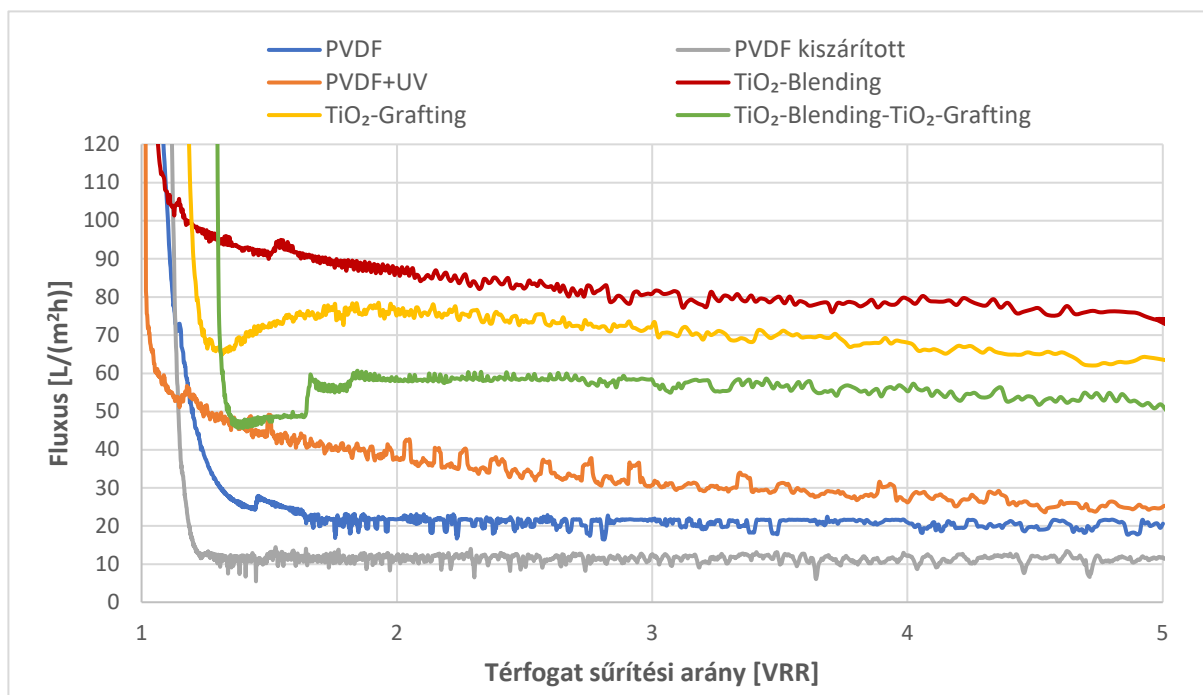
Az eredményekből jól látható, hogy a titán-dioxiddal anyag- és felületmódosított membrán alkalmazásával volt visszanyerhető legnagyobb arányban a kiindulási fluxus. Az első szűrést követően közel 70%-át nyertem vissza a desztillált vizes mosással, majd a második után is több, mint felét visszakaptam a kezdeti fluxusnak. A kompozittal anyagmódosított, majd titán-dioxiddal felületmódosított membrán esetén az első szűrés után nem egészen 60%-át kaptam vissza a fluxusnak, a második szűrést követően pedig további 10%-ot esett az FRR értéke. A kompozittal történő anyag- és felületmódosítás alkalmával viszont már az első szűrés végeztével is csak kevesebb, mint felét nyertem vissza a kezdeti fluxusnak, ami a második szűrés után tovább csökkent egészen a 33%-os FRR értékig. A mindeddig kapott eredmények

alapján arra a következtetésre jutottam, hogy az általam használt olajemulzió vonatkozásában, illetve a jelen tanulmányban vizsgált *blending* és *grafting* membrán módosítások esetében (a korábbi tanulmány – Veréb et al, 2019 – eredményeivel ellentétben) előnyösebb a módosításokat csak TiO_2 nanorészecskékkel végezni a TiO_2/CNT kompozittal szemben.

Ezen megállapításomat erősíti az a tapasztalat is, hogy a TiO_2/CNT kompozittal anyagmódosított membránok előállítása nehézkes volt, a felületükön több esetben apró lyukak jelentek meg, ilyenkor meg kellett ismételnem a membránok előállítását. Ez adódhatott abból, hogy a nagy viszkozitású membrán-prekurzor szuszpenzióban a hosszú szén nanocső szájakat nehezebb homogenizálni, az aggregálódott szén nanocsövek pedig kissé inhomogén, akár lyukacsos membránfelületet eredményezhetnek a membrán húzása során. Így a további kísérletek során az anyag- és felületmódosításokhoz már csak titán-dioxidot használtam.

5.3.1. A TiO_2 -dal anyag- és felületmódosított membránok összehasonlítása referenciamembránokkal

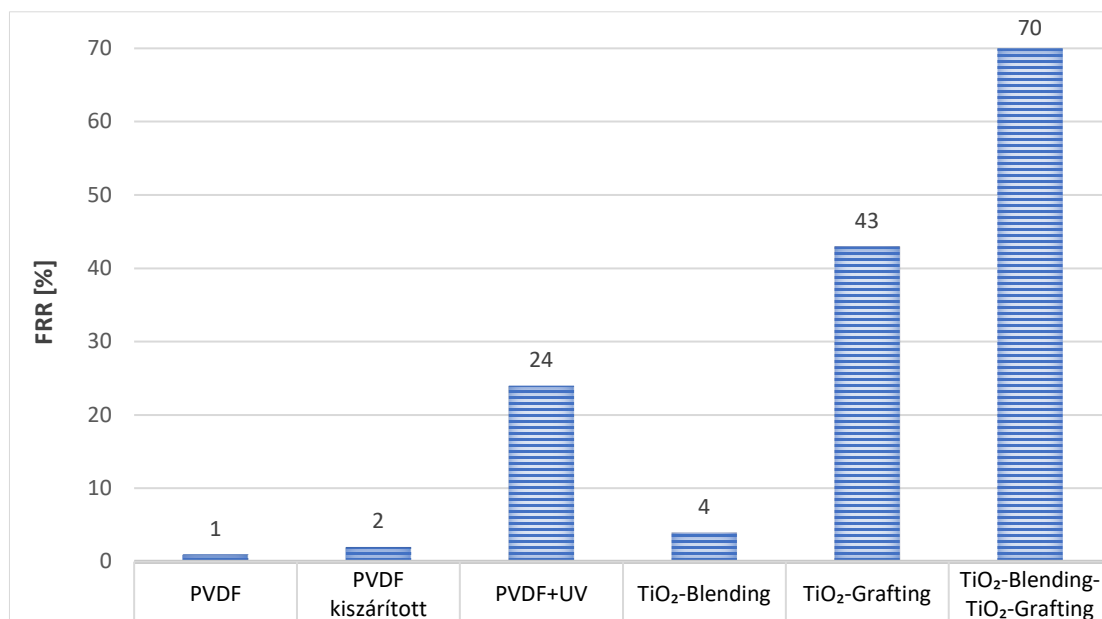
Ebben a fejezetben a TiO_2 nanorészecskékkel végzett anyag- és felületmódosítás eredményeit hasonlítom össze különböző referencia membránokkal. Készítettem módosítatlan PVDF membránt, melyet nedvesen tároltam (PVDF), vizsgáltam egy olyat, amelyet felhasználás előtt 60°C -on kiszárítottam (PVDF kiszárított), és egy olyat is, amelyet az előállítást követően 30 percig UV-C fénnel besugároztam, majd szintén 60°C -on kiszárítottam (PVDF+UV), úgy ahogyan a felületmódosított membránokat is készítettem. Valamint vizsgáltam, hogy milyen eredmények érhetők el, ha a PVDF membránnak csak az anyagát módosítom titán-dioxiddal (TiO_2 -Blending), és ha csak a felületét módosítom TiO_2 nanorészecskékkel (TiO_2 -Grafting). Ezeket a membránokat hasonlítottam össze a TiO_2 anyag- és felületmódosított membránnal (TiO_2 -Blending- TiO_2 -Grafting). Először a különböző membránok fluxuscsökkenését vizsgáltam az olajemulziók szűrése során, amelyek a **26. ábrán** láthatók.



26. ábra: A titán-dioxiddal anyag- és felületmódosított membrán fluxusának összehasonlítása a különböző referencia membránok fluxusaival (a térfogat sűrítési arány függvényében)

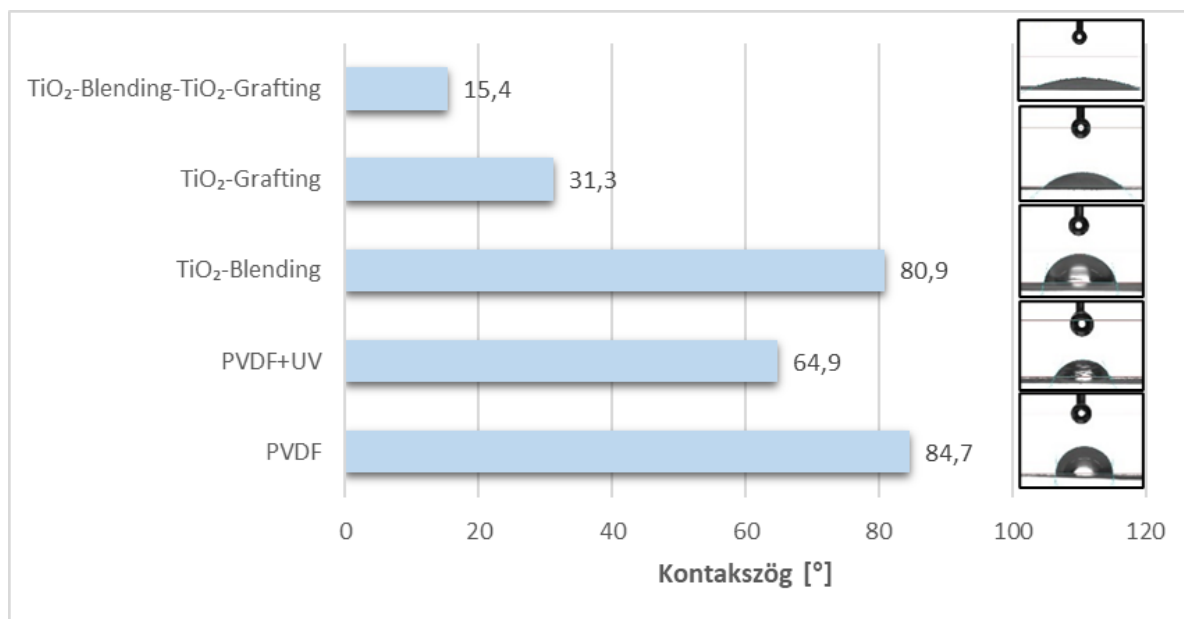
A különböző módosítatlan PVDF membránok jelentősen eltömődtek a szűrések során (ezek alkalmazásakor mértem a legkisebb fluxusokat). A referencia membránok közül is a kiszárított PVDF esetén tapasztaltam a legnagyobb fluxuscsökkenést (egészen $11,8 \text{ L/m}^2\text{h}$ -ig csökkent a fluxus). Legkevesbé a csak az anyagában módosított membrán tömődött el, ebben az esetben $77,3 \text{ L/m}^2\text{h}$ lett a fluxus, ezt követi a csak felületmódosított membrán a $65,3 \text{ L/m}^2\text{h}$ -s fluxusértékkel, míg az anyagában és a felületén is módosított membrán által biztosított végső fluxus $52,0 \text{ L/m}^2\text{h}$ volt.

Ezt követően tovább vizsgáltam a membránokat, aszerint, hogy az olajemulzió szűrését követő lemosás után hány százalékát kaptam vissza a kezdeti fluxusnak (FRR értékek). Ezeket az eredményeket a **27. ábrán** hasonlítom össze.



27. ábra: A vizsgált membránok fluxus visszanyerési arányai

A módosítatlan membránok közül a nedvesen tárolt (PVDF), illetve a kiszáritott PVDF membránok fluxus visszanyerése drasztikusan kicsi volt, a membrán felületére tapadt és a pórusokat eltömő olajszennyezések miatt a kezdeti fluxusoknak mindösszesen 1, illetve 2%-a volt visszanyerhető. Ezekből jelentősen nagyobb FRR értéket határoztam meg a nanorészecskével nem módosított, de UV-C fénnel besugározott és 60°C-on kiszáritott PVDF membrán (PVDF+UV) vonatkozásában. Ekkor sikerült a kezdeti fluxus 24%-át visszanyernem. A módosított membránokat tekintve látható, hogy amikor csak anyagában módosítottam, mindössze 4%-át tudtam visszanyerni a kezdeti fluxusnak, ami csak minimálisan több a módosítatlan PVDF-hez képest, valamint 6-szor kisebb az UV-C fénnel besugárzotthoz referenciamembránhoz viszonyítva. A csak felületmódosított membrán esetében azonban ennek az értéknek több, mint 10-szeresét (43%-ot) kaptam vissza, míg a titán-dioxiddal anyagában és felületén is módosított membrán fluxus visszanyerési aránya kiemelkedően nagy, 70% volt. Ezen eredmények alapján – az emulziók szűrése során mért fluxusértékek figyelembevétele mellett is – arra a következtetésre jutottam, hogy előnyös elvégezni mindkét módosítási formát a membránon. A fluxusvisszanyerési arányok közötti jelentős különbségek magyarázatának keresése végett kontaktszögmerésekkel ezeknek a membránoknak is megvizsgáltam a hidrofilitását. A membránokra jellemző kontaktszögeket a **28. ábrán** mutatom be.



28. ábra: A membránok kontaktszög értékeinek összehasonlítása

Az ábrán csak 6 érték látható, eltérően a **27. ábrán** látható 7-től, aminek az oka, hogy a kontaktszögmérést a nedvesen tárolt membránnal nem lehet elvégezni, a mérések előtt ugyanis mindenképp szükséges a membránok kiszárítása. Így a nedvesen tárolt, illetve a kiszárított PVDF membránok kontaktszöge megegyezik.

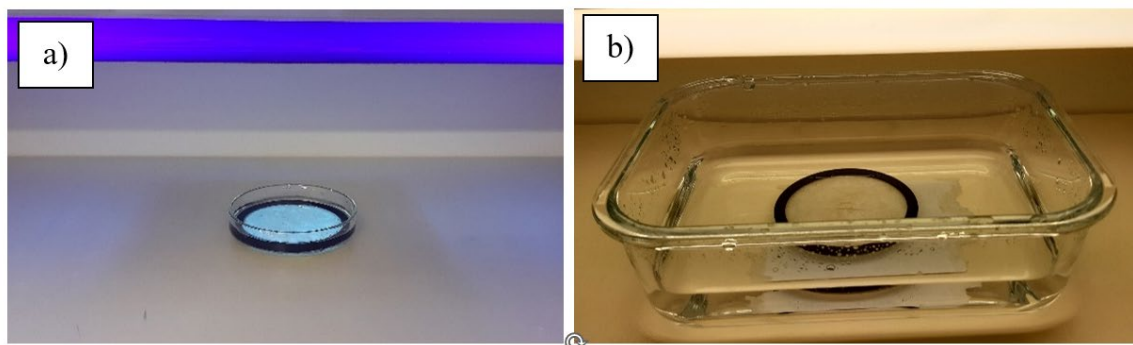
A mért kontaktszögértékek sorrendje és egymáshoz viszonyított arányaik is nagyon szoros összefüggést mutatnak a **27. ábrán** bemutatott FRR értékekkel. A hidrofilitás tekintetében is kiemelkedik az anyagában és felületén is módosított membrán (TiO₂-Blending-TiO₂-Grafting): mindösszesen 15,4° volt a felületére jellemző kontaktszög, ami erősen hidrofíl felületre utal. A PVDF membrán felületmódosításával (TiO₂-Grafting) is jelentősen növelhető volt a membrán hidrofilitása, a módosítatlan PVDF membránra jellemző 84,7°-os kontaktszög ugyanis 31,3°-ra csökkent. Azonban a „csak” anyagmódosított membránt vizsgálva azt tapasztaltam, hogy önmagában a *blending* módszert alkalmazva nem volt jelentősen javítható a felület hidrofilitása, még a 32 m/m%-nyi anyagába beépített nanorészecskékkel sem. A kontaktszög ebben az esetben viszonylag nagy, 80,9° volt. Az UV-C fénnel besugárzott membrán esetén azt tapasztaltam, hogy a besugárzás hatására számottevő mértékben, egészen 64,9°-ig csökkent a kontaktszög értéke, ami már jelentősen hidrofílebb felületnek mondható, mint a nem besugárzott referencia membrán (PVDF). Feltételezhető, hogy a nedves membránfelület UV-C fénnel történő besugárzásának a hatására hidrofíl jellegű funkciók alakulhattak ki a felületen. Ennek igazolására érdemes lenne infravörös spektroszkópiai mérésekkel vizsgálni a membránfelületeket.

Nem csak a „PVDF” (84,7°-os kontaktszög) és a „PVDF+UV” (64,9°-os kontaktszög) membránokat lenne célszerű összehasonlítani ilyen szempontból, hanem a felületmódosított (*TiO₂-Grafting* – 31,3°-os kontaktszög) és a felület- és anyagmódosított (*TiO₂-Blending-TiO₂-Grafting* – 15,4°-os kontaktszög) membránokat is. Ugyanis, ha a *blending* módszerrel történő anyagmódosítás csak jelentéktelenül kis mértékben csökkentette a felület kontaktszögét (84,7°-ról 80,9°-ra), akkor az előbb említett két membrán közötti jelentős különbséget nem magyarázza teljes egészében a membrán *blending* módszerrel kivitelezett anyagmódosítása. Felvetődik azonban az esélye annak, hogy amikor a TiO₂-ot az anyagában tartalmazó (*blending* módszerrel előállított) membránt sugározzuk be az UV-C fénnel a *grafting* módszerrel kivitelezett felületmódosítás során, akkor az UV-C fotonok a membrán anyagában lévő, jelentős mennyiségű katalizátort gerjeszthetik, ami nem kizárt, hogy a gyökös folyamatokon keresztül ugyancsak hozzájárulhat a felület hidrofilizálásához. Mindezek alapján – a tapasztalt eredmények mögötti ok-okozati összefüggések mélyebb megértése érdekében – akár egy olyan membránt is érdemes lenne vizsgálni (kontaktszögméréssel, emulziószűréssel és infravörös spektroszkópiával is), ami a *blending* módszerrel készül és ezt követően UV-C besugárzást is kap, de a felületére már nem viszünk fel több titán-dioxidot.

Visszatérve a mért kontaktszögmértékekre, egyértelműen megállapítható, hogy az eredmények jó összhangban vannak a **27. ábrán** bemutatott fluxus visszanyerési arányokkal, ugyanis ahogy csökkent az egyes membránok kontaktszögmértéke, annál inkább volt lemosható a felület, azaz minél hidrofilebb a membrán felülete annál kevésbé tapadtak meg rajta az olajszennyezők. Mindez pedig az előző bekezdésekben részletezetteket is figyelembe véve azt jelenti, hogy érdemes lenne részletesen vizsgálni azt is, hogy az UV-C besugárzás idejének a változtatása milyen mértékben és hogyan befolyásolja a különböző (módosítatlan, anyagában módosított, felületmódosított, valamint az anyagában és felületén is módosított) membránok hidrofilitását.

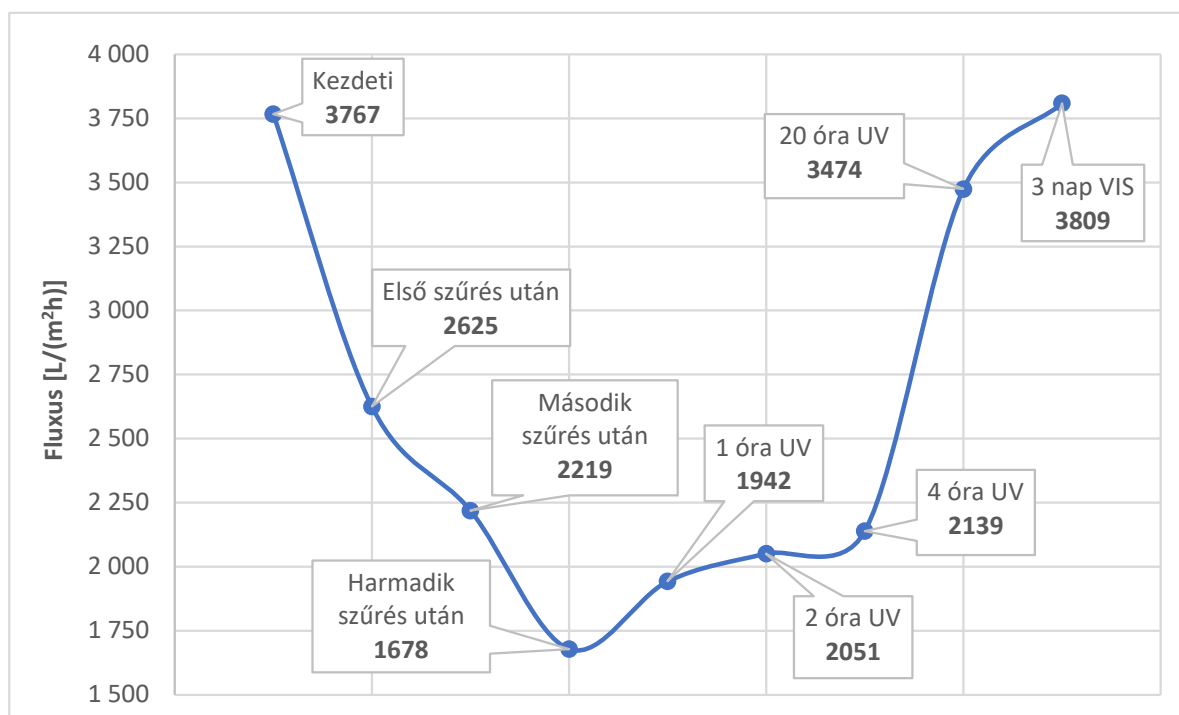
5.3.2. A membrán fotokatalitikus regenerálása

Előállítottam egy újabb titán-dioxiddal anyagában és felületén is módosított membránt, mellyel egymás után három szűrést végeztem el, ezt követően pedig vizsgáltam a fotokatalitikus regenerálhatóságát UV-A, majd látható fénnel (Vis) való besugárzás által (**29. ábra**).



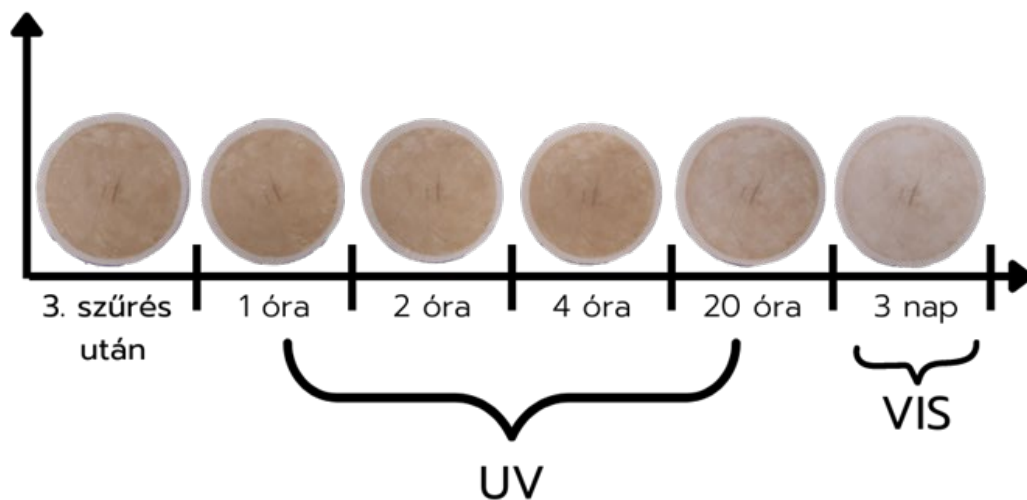
29. ábra: a) A membrán regenerálása UV-A fénnel b) A membrán regenerálása látható fénnel

A membránfelület tisztulásának (fotokatalitikus regenerálásának) mértékét desztillált víz szűrésével jellemeztem 1, 2, 4, 20 óra UV-, majd 3 nap látható (Vis) fénnel történő besugárzások után. A 3-szor ismételt olajemulzió-szűréseket követő desztillált vizes öblítések után mért vízfluxusokat, valamint az egyes UV-A/Vis besugárzási idők után mért vízfluxusokat mutatom be a **30. ábrán**.



30. ábra: Az egyes mérési szakaszok során kapott fluxus értékek

A fotokatalitikus regenerálás végső eredményeként teljes egészében visszakaptam a kezdeti fluxust, így sikerült igazolnom a nanorészecskék fotokatalitikus aktivitását, azok felülettisztító hatását, és az olajos szennyezések lebonthatóságát az általam alkalmazott módszerrel történő membránmódosításnak köszönhetően. Mindezek ellenére a membrán felülete az összességében 4 napos megvilágítás végére sem tisztult meg teljesen (**31. ábra**).



31. ábra: A membrán regenerálódása UV-A és látható fény hatására

Elképzelhető, hogy az elszíneződést szerves anyagok okozzák, melyeket a gerjesztett nanorészecskék, és az általuk generált hidroxil-gyökök sem tudnak lebontani, ugyanakkor a vízfluxus szempontjából már nincs jelentőségük, nem okoznak számottevő szűrési ellenállást. Az sem zárható ki azonban teljes egészében, hogy az elszíneződést részben még mindig szerves (akár olajos) anyagok okozzák, és a fluxusvisszanyerés azért 100%-os, mert a szennyezők lebontása mellett a membránfelületnek a gyökök hatására bekövetkező változása is hozzájárult a fluxusnövekedéshez. A pontos magyarázathoz számos további kísérletre van szükség.

A bemutatott eredmények kifejezetten sikeresnek tekinthetők a kutatócsoport korábbi eredményeinek a vonatkozásában. A nanorészecskék fizikai immobilizálása előnyös volt ugyan az olajemulziók szűrése során (számottevő fluxusnövekedést, kisebb mértékű eltömődést és jobb regenerálhatóságot tapasztaltak), azonban ez a módosítás nem elég tartós a gyakorlati alkalmazásra, a nanorészecskék lemosódhatnak a felületről a hosszútávú felhasználás során [Veréb et al., 2019; Liu et al., 2011]. Az anyagmódosítással (*blending*) pedig nem lehetett érvényre juttatni a nanorészecskék előnyös hidrophil tulajdonságát, így nem lehetett leöblíteni az olajat a membránok felületéről [Fekete Laura, 2021; Liang et al., 2013; Shen et al., 2017]. Ez utóbbit Én is tapasztaltam a kutatómunkám során (**27. ábra; 28. ábra**). Az általam alkalmazott *blending+grafting* módszerrel sikerült azonban olyan tartós immobilizálási módszerrel előállított, nagy hidrophilitású membránfelületet kialakítani, mely kiemelkedő fluxus visszanyerési arányt tudott biztosítani és jelentős fotokatalitikus aktivitással is rendelkezett.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A dolgozatomban PVDF membránokat állítottam elő, melyek anyagát és felületét is módosítottam TiO_2 nanorészecskékkel, illetve 2% szén nanocsövet is tartalmazó TiO_2/CNT nanokompozittal.

Az anyagmódosítás (*blending*) során a membrán prekursor anyagát elkészítettem négy különböző mennyiségű (84; 85,5; 87; 88,5 m/m%) NMP oldószerrel. Az eredményekből kiderült, hogy maximum 84 m/m% NMP oldószer érdemes alkalmazni, ekkor elegendően nagy a prekursor viszkozitása ahhoz, hogy a membránnak olyan kis méretű pórusai legyenek, amelyek biztosítják a kiemelkedő tisztítási hatékonyságot az olajszennyeződések vonatkozásában (99,34%). Nagyobb NMP koncentrációk esetén a szűrlet nagy mennyiségben tartalmazott olajszennyezőket, a mért tisztítási hatékonyságok 82 és 78 %-ra csökkentek. Az NMP mennyiségének a növelésével pedig a membrán mechanikai stabilitása is jelentősen csökkent, a 88,5 m/m% NMP tartalommal készült membrán már gyakorlatilag használhatatlan volt, kisebb behatásra is könnyen elszakadt.

A *grafting* felületmódosításhoz alkalmazott szuszpenzió tekintetében vizsgáltam a megfelelő nanorészecske-, illetve akrilsav mennyiségeket. A titán-dioxidot 0,1; 0,2; 1 és 2 m/m%-okban alkalmaztam, az akrilsavat pedig 10, 20 és 30 m/m%-ban. A kísérletsorozatban az 1 m/m%-ban alkalmazott nanorészecskékkel és a 20 m/m% akrilsavval értem el a legjobb eredményeket: ekkor tömődött el legkevésbé a membrán, illetve ebben az esetben lett a legnagyobb a fluxus visszanyerési arány is. Továbbá bebizonyosodott, hogy a membránok felületmódosításával jelentősen hidrofilizálható a felület, illetve, hogy a fluxus visszanyerés aránya is nagy mértékben növelhető. Ezen értékek tovább javíthatók az anyag- és felületmódosítás együttes alkalmazásával.

Az anyag- és felületmódosított membránok vizsgálata során arra az eredményre jutottam, hogy a PVDF membrán felületmódosítását csak a TiO_2 nanorészecskével érdemes végezni, ugyanis a kompozittal történő felületmódosítások kisebb fluxus visszanyerési arányt eredményeztek, illetve kevésbé lett hidrofil a felület, mint a TiO_2 esetén, így jobban megtapadtak az olajcseppek a felületén. Az anyagmódosítás tekintetében is érdekesebb „csak” a TiO_2 -ot alkalmazni, mivel a kompozittal végzett módosítások során több esetben is inhomogén és lyukacsos felületeket kaptam.

A TiO_2 nanorészecskékkel végzett anyag- és felületmódosítás során kaptam a legígéretesebb eredményeket. Annak ellenére, hogy kicsit kisebb fluxust biztosított az emulzió szűrése során, mint a csak az anyagában-, illetve csak a felületén módosított membránok, a

kétféle módosítás együtt sokkal hidrofilebb felületet eredményezett ($15,4^\circ$ -os kontaktszög), ennek következtében pedig a fluxus visszanyerési arány (70%) is jelentősen kiemelkedő volt a többi membránhoz képest.

Továbbá sikerült igazolnom a TiO_2 nanorészecskék fotokatalitikus aktivitását is, ugyanis a membránszűrést követően UV-A-, illetve látható fény besugárzásával visszanyertem a kezdeti vízfluxust, és a felület tisztulása szemmel is látható volt.

A kísérleti munka folytatásaként érdemes lenne vizsgálni a felületmódosítás során alkalmazott ráztatás és az UV-C besugárzás idejének a hatását, infravörös spektroszkópai mérésekkel lehetne vizsgálni a különböző módon előállított és különböző ideig UV-C (vagy akár UV-A) fénnel besugárzott membránfelületeket, és elemanalízissel lehetne vizsgálni, hogy maradt-e szerves anyag a fotokatalitikus úton regenerált, de elszíneződött membránfelületen.

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>)
- Alfano O. M., Bahnemann D., Cassano A. E., Dillert R., Goslich R. (2000): Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catalysis Today* 58 (2-3), 199-230. ([https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00252-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00252-2))
- Alzahrani S., Mohammad A. W. (2014): Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. *Journal of Water Process Engineering* 4(C):107-133. (<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.09.007>)
- Azhdarpoor A., Mortazavi B., Moussavi G. (2014): Oily wastewaters treatment using *Pseudomonas* sp. isolated from the compost fertilizer. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 12, 77. (<https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-77>)
- 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>)
- 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>)
- Currie G. (2018): Lies, Damned Lies, AVs, shared mobility, and urban transit futures. *Journal of Public Transportation* 21 (1), 19–30. (<http://doi.org/10.5038/2375-0901.21.1.3>)
- 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>)
- Ebrahimi M., Shams Ashaghi K., Engel L., Willershausen D., Mund P., Bolduan P., Czermak P. (2009): Characterization and application of different ceramic membranes for the oil-field produced water treatment. *Desalination* 245 (1-3), 533-540. (<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.017>)
- 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*
- 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>)

- Fekete Laura (2021): PVDF membránok anyagába rögzített TiO₂/CNT kompozitok hatása az olajszennyezett vizek membránszűrésére. *Diplomadolgozat*
- 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 Krishnan S. A., Sasikumar B., Arthanareeswaran G., László Zsuzsanna, Erika Nascimben Santos, Veréb Gábor, Kertész Szabolcs (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>)
- Guo-dong Kang, Yi-ming Cao (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>)
- 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>)
- 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>)
- Ji-Hao Zuo, Chao Wei, Peng Cheng, Xi Yan, Yan Chen, Wan-Zhong Lang (2020): Breakthrough the upperbond of permeability vs. tensile strength of TIPS-prepared PVDF membranes. *Journal of Membrane Science* 604, 118089. (<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118089>)
- Kovács Ildikó, Veréb Gábor, Kertész Szabolcs, Hodúr Cecilia., László Zsuzsanna (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>)
- 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 C., Fu L., Stafford J., Belosevic M., El-Din M. G. (2017): The toxicity of oil sands process-affected water (OSPW): A critical review. *Science of The Total Environment* 601–602, 1785-1802. (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.024>)
- 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>)

- Liguo Shen, Shushu Feng, Jianxi Li, Jianrong Chen, Fengquan Li, Hongjun Lin, Genying (2017): Surface modification of polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane via radiation grafting: novel mechanisms underlying the interesting enhanced membrane performance. *Scientific Reports* 7, 2721. (<https://doi.org/10.1038/s41598-017-02605-3>)
- 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>)
- Liu G. H., Ye Z., Tong K., Zhang Y. H. (2013): Biotreatment of heavy oil wastewater by combined upflow anaerobic sludge blanket and immobilized biological aerated filter in a pilot-scale test. *Biochemical Engineering Journal* 72, 48-53. (<https://doi.org/10.1016/j.bej.2012.12.017>)
- 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>)
- 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>)
- Matos M., García C. F., Suárez M. A., Pazos C., Benito J. M. (2016): Treatment of oil-in-water emulsions by a destabilization/-ultrafiltration hybrid process: Statistical analysis of operating parameters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 59, 295-302. (<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.08.006>)
- 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>)
- 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>)
- Moslehiani 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>)
- Mustafa, Y. A., Alwared, A. I., Ebrahim, M. (2014): Heterogeneous Photocatalytic Degradation for Treatment of Oil from Wastewater. *Al-Khwarizmi Engineering Journal* 10 (3), 53-61.
- Nana Li, Changfa Xiao, Shulin An, Xiaoyu Hu. (2010): Preparation and properties of PVDF/PVA hollow fiber membranes. *Desalination* 250 (2), 530-537. (<https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.10.027>)
- Nandi B. K., Moparthy 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 Santos Érika, László Zsuzsanna, Hodúr Cecilia, Gangasalam Arthanareeswaran, Veréb Gábor (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>)

- 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>)
- Rana D., Matsuura T. (2010): Surface modifications for antifouling membranes. *Chemical Reviews* 110 (4), 2448-2471. (<https://doi.org/10.1021/cr800208y>)
- 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>)
- Saththasivam J., Loganathan K., Sarp S. (2016): An overview of oilwater separation using gas flotation systems. *Chemosphere* 144, 671-680. (<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.087>)
- Srijaroonrat P., Julien E., Aurelle Y. (1999): Unstable secondary oil/-water emulsion treatment using ultrafiltration: Fouling control by backflushing. *Journal of Membrane Science* 159 (1-2), 11-20. ([https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00044-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00044-7))
- 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 Gábor, Zakar Mihály, Kovács Ildikó, Pappné Szilárd Katalin, Kertész Szabolcs, Hodúr Cecilia, László Zsuzsanna (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 channel. *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>)
- Zeng Y., Yang C., Zhang J., Pu W. (2007) Feasibility investigation of oily wastewater treatment by combination of zinc and PAM in coagulation/flocculation. *Journal of Hazardous Materials* 147(3), 991-996. (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.129>)
- 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/vizszennyvezes/> (2022.03.08.)
- <https://xforest.hu/olajszennyvezes/> (2022.03.08.)
- https://www.nkp.hu/tankonyv/kemia_8/lecke_05_003 (2022.04.23.)
- https://www.hidrotanszek.hu/files/4170/IV_ea.pdf (2022.07.26.)
- <https://net.jogtar.hu/jogszabaly?docid=a0400028.kvv> (2022.07.29.)
- https://www.ksh.hu/stadat_files/sza/hu/sza0069.html (2022.07.29.)

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetemet és hálámat szeretném kifejezni témavezető tanáromnak, Dr. Veréb Gábornak, akinek támogatása nélkül nem készülhetett volna el ez a dolgozat. Lelkiismeretes munkájával, útmutatásával és szakmai tanácsaival nagyban segítette a munkámat. Hálás vagyok a rengeteg gyakorlati és elméleti tudásért, melyeket tőle kaptam.

A kutatás a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal – NKFIH támogatásával készült „Nanorészecskékkel módosított membránok fejlesztése és alkalmazása olajszennyezett vizek hatékony kezelésére” című projekt (NKFI_FK_20_135202) keretében.

MELLÉKLETEK

1. melléklet: Az előállított membránokra jellemző paraméterek

Vizsgálati szempont		BLENDING				GRAFTING				Olajemulzió szűrése			A membránok jellemzői	
		Prekursor [m/m%]			Membrán [m/m%]	Módosító szuszpenzió [m/m%]								
		PVDF	NP*	NMP	NP	Akrilsav	NP	Etilén-glikol	K ₂ S ₂ O ₈ *	Kezdeti fluxus [J/m ² h]	FRR [%]	Tisztítási hatékonyság [%]	Kontakt szög [°]	Megjegyzés
Blending - NMP	1.	10,87	5,12	84,01	32	X				4808	8	99,34	80,9	Zavaros szűrlet
	2.	9,86	4,64	85,51	32					5935	10	81,84	90,5	
	3.	8,83	4,16	87,01	32					6408	30	78,03	X	Nagyon szakadt
	4.	7,79	3,66	88,54	32					X				
Grafting- TiO ₂	7.	11,46	X	88,54	X	20	0,1	2,65	1	3094	7	99,82	69,4	
	8.	11,46		88,54		20	0,2	2,65	1	3657	13	98,92	55,1	
	9.	11,46		88,54		20	1	2,65	1	1831	43	99,87	29,1	
	10.	11,46		88,54		20	2	2,65	1	2350	33	99,85	12,8	
Grafting - Akrilsav	4.	11,46	X	88,54	X	10	1	2,65	1	1279	62	99,92	20,2	
	5.	11,46		88,54		20	1	2,65	1	1598	61	99,95	23,8	
	6.	11,46		88,54		30	1	2,65	1	1995	27	99,81	31,3	
Blending- Grafting	11.	10,87	5,12	84,01	32	20	1	2,65	1	4028	63	99,81	19,4	1. (TiO ₂ +TiO ₂)
	12.	10,87	5,12	84,01	32	20	1	2,65	1	3129	18	99,68	42,7	2. (TiO ₂ +TiO ₂ /CNT)
	13.	10,87	5,12	84,01	32	20	1	2,65	1	3593	47	99,84	24,7	3. (TiO ₂ /CNT+TiO ₂)
	14.	10,87	5,12	84,01	32	20	1	2,65	1	3057	49	99,95	30,5	4. (TiO ₂ /CNT+TiO ₂ /CNT)
Blending- Grafting (UV)	15.	10,87	5,12	84,01	32	20	1	2,65	1	871	38	99,30	75,1	TiO ₂ +TiO ₂
	16.	10,87	5,12	84,01	32	20	1	2,65	1	164	82	99,88	72,6	TiO ₂ /CNT+TiO ₂
	17.	10,87	5,12	84,01	32	20	1	2,65	1	218	33	99,07	44,6	TiO ₂ /CNT+TiO ₂ /CNT
Dupla szűrések	18.	10,87	5,12	84,01	32	20	1	2,65	1	3465	71	99,96	15,4	TiO ₂ +TiO ₂
		10,87	5,12	84,01	32	20	1	2,65	1	2457	77	99,94		
	19.	10,87	5,12	84,01	32	20	1	2,65	1	3897	59	99,93	30,4	TiO ₂ /CNT+TiO ₂
		10,87	5,12	84,01	32	20	1	2,65	1	2300	84	99,90		
	20.	10,87	5,12	84,01	32	20	1	2,65	1	3057	49	99,95	21,1	TiO ₂ /CNT+TiO ₂ /CNT
		10,87	5,12	84,01	32	20	1	2,65	1	1498	68	99,95		
Referencia membránok	21.	11,46	X	88,54	X	X				4525	1	99,92	84,7	PVDF
	22.	11,46		88,54						3441	2	99,83		PVDF kiszáritott
	23.	11,46		88,54						3305	24	99,92		PVDF+UV
	24.	10,87	5,12	84,01	32					4477	4	99,95	80,9	TiO ₂ -Blending
	25.	11,46	X	88,54	X	20	1	2,65	1	1831	43	99,87	31,3	TiO ₂ -Grafting
TiO ₂ +TiO ₂	26.	10,87	5,12	84,01	32	20	1	2,65	1	3708	71	99,87	18,6	TiO ₂ +TiO ₂
		10,87	5,12	84,01	32	20	1	2,65	1	2625	85	99,83		
		10,87	5,12	84,01	32	20	1	2,65	1	2219	76	99,93		

NP = nanoparticle (nanorészecske)

K₂S₂O₈ = Kálium-perszulfát

NYILATKOZAT

Kijelentem, hogy a dolgozat saját munkám, minden felhasznált forrásmunkát az irodalomjegyzékben megneveztem.

Szeged, 2023. 01. 10.



aláírás