

Doktori (Ph.D.) értekezés

Fazekas Ákos Ferenc

Szegedi Tudományegyetem
Környezettudományi Doktori Iskola
Biológiai Rendszerek Műszaki Intézete

Szeged

2025

Nanorészecskékkel módosított PVDF membránok alkalmazása olajemulziók hatékony kezelésére

Doktori (Ph.D.) értekezés

Fazekas Ákos Ferenc

Témavezetők:

Prof. Dr. László Zsuzsanna

egyetemi tanár

Dr. habil. Veréb Gábor, PhD

egyetemi docens

Környezettudományi Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2025

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	5
2. Irodalmi áttekintés	7
2.1. Vízszennyezések és hagyományos szennyvízkezelési módszerek	7
2.2. Olajszennyezett vizek.....	10
2.2.1. Olajszennyezések forrásai.....	10
2.2.2. Olajszennyezések kockázatai, környezetre és emberre gyakorolt hatásai.....	12
2.2.3. Olajszennyezett vizek hagyományos tisztításának lehetőségei	14
2.2.4. Az olajszennyezett vizek tisztításának újszerű megközelítései	17
2.2.4.1 Membránszeparáció alkalmazása az olajszennyezett vizek tisztítására	17
2.2.4.2 Membráneltömődés csökkentésének módszerei	21
2.2.4.3 Membránmódosítások lehetséges módszerei	25
3. Célkitűzés.....	27
4. Anyagok és módszerek.....	29
4.1. Membránfelületek nanorészecskékkel történő módosítása, és az alkalmazott TiO ₂ /CNT és TiO ₂ -Ag nanokompozitok előállítása	29
4.2. A funkcionális szén nanocsövek és az ezüsttel módosított titán-dioxid jellemzése	33
4.3. Olajemulzió készítése és jellemzése	33
4.4. Membránfelületek jellemzése	35
4.5. Kőolajminták gázkromatográfiás elválasztással kombinált tömegspektrometriai vizsgálata (GC-MS)	37
4.6. Fotokatalitikus aktivitások jellemzése	39
4.7. A membránszűrési kísérletek menete és a kapcsolódó számítások	39
4.8. A membránszűrések tisztítási hatékonyságának jellemzése.....	43
5. Eredmények és értékelésük.....	45
5.1. TiO ₂ /CNT kompozitmembránok alkalmazása olajszennyezett vizek tisztítására	45
5.1.1. A felületmódosítások hatása az elérhető vízfluxusra	45
5.1.2. A felületmódosítások hatása az olajemulzió szűrésére	46
5.1.3. Különböző transzmembrán nyomások hatása a szűrési tulajdonságokra és a tisztítási hatékonyságra.....	52
5.2. Különböző, funkcionális szén nanocsöveket tartalmazó TiO ₂ /CNT kompozitokkal módosított PVDF membránok alkalmazása olajemulziók membránszűrésére	58
5.2.1. Funkcionális szén nanocsövek FT-IR-rel történő jellemzése	58
5.2.2. Az alkalmazott nanorészecskék hidrofilitásának vizsgálata.....	60

5.2.3.	Olajemulziók membránszűrése, membránfelület-módosítások hatása	63
5.2.4.	A kőolajminták összetételének elemzése GC-MS méréssel.....	66
5.2.5.	A szűrési ellenállások jellemzése	69
5.2.6.	A membránok felületi és szűrési tulajdonságainak elemző összehasonlítása...	71
5.2.7.	A membránszűrések során elért olajeltávolítási hatékonyságok.....	73
5.3.	A PVDF membránok felületének módosítása TiO_2 -Ag nanokompozittal	75
5.3.1.	Olajemulziók különböző membránokkal történő szűrésének paraméterei	75
5.3.2.	A TiO_2 -Ag nanokompozittal módosított PVDF membránok felületi tulajdonságai	78
5.3.3.	A TiO_2 -Ag nanokompozittal módosított membránok fotokatalitikus aktivitása ..	80
6.	Összefoglalás	86
7.	Summary.....	89
8.	Tézispontok.....	91
9.	Irodalomjegyzék.....	96
10.	Tudományos közlemények listája	104
11.	Köszönetnyilvánítás	106

1. BEVEZETÉS

A globális vízgazdálkodás korunk egyik legsürgetőbb és legsokoldalúbb kihívása, amely környezeti, társadalmi és gazdasági szempontból egyaránt kiemelkedő jelentőséggel bír. A világszerte növekvő népesség, valamint az ezzel párhuzamosan bővülő és technológiailag egyre fejlettebb ipari és mezőgazdasági tevékenységek következtében jelentősen fokozódik a víz iránti kereslet, amellyel egyrészt a vízkészletek mennyiségi terhelése is nő, másrészt azok minőségi állapota is egyre nagyobb veszélynek van kitéve. A szennyvizekben megjelenő új típusú szennyeződések – mint például a mikroszennyezők, peszticidek, gyógyszermaradványok, vagy olajeredetű komponensek – teljeskörű eltávolítása a hagyományos szennyvíztisztítási eljárásokkal gyakran nem, vagy csak korlátozott hatékonysággal valósítható meg. Ebből kifolyólag elengedhetetlenné válik korszerű, célzott vízkezelési technológiák fejlesztése és alkalmazása, amelyek a hagyományos eljárások kiegészítéseként vagy azok alternatívájaként is alkalmasak az ilyen változatos szennyeződések hatékony kezelésére. A tisztított vizek - megfelelő vízminőségi paraméterek esetén - biztonságosan bevezethetők felszíni vagy felszín alatti befogadókba, vagy lehetőség nyílik a vizek ipari folyamatokban történő visszaforgatására, újrafelhasználására. Ez utóbbi megközelítés szervesen illeszkedik a körkörös (víz)gazdálkodás elvéhez is, elősegítve ezzel a fenntartható fejlődés célkitűzéseit.

A modern vízkezelési technológiák különös jelentőséggel bírnak az olajjal szennyezett vizek tisztításában, tekintve, hogy számos iparág igen nagy mennyiségben termel olaj tartalmú szennyvizeket, amelyek gyakran toxikus vagy akár rákkeltő vegyületeket is tartalmaznak, így jelentős kockázatot jelentenek a környezetre, az élővilágra és az emberi egészségre egyaránt. Bár az ún. „felúszó” és a nagyobb méretű diszpergált olajszennyeződések (olajcseppátmérő $>5\ \mu\text{m}$) eltávolítása hagyományos módszerekkel – például flotálással, homokfogókkal vagy olajleválasztókkal – is megoldható, az ennél kisebb, finoman diszpergált, emulgeált (olajcseppátmérő: $<5\ \mu\text{m}$) vagy oldott olajszennyezések hatékony eltávolítása már fejlettebb, célzott technológiák alkalmazását teszi szükségessé. A mikro- és nanoméretű olajcseppek eltávolítására alkalmas módszert kínálhat a membránszűrés, melynek számos előnye van, mint például a kiemelkedő tisztítási hatékonyság, a kis vegyszerigény, illetve az, hogy viszonylag könnyen integrálható más technikákhoz. Ugyanakkor a gazdaságos alkalmazhatósága komoly kihívást jelent, tekintve, hogy az olajos szennyeződések a membránok gyors eltömődését okozzák („fouling”), ami csökkenti a membránok vízáteresztő képességét (fluxust), így az élettartamát, illetve növeli az energiafogyasztást. Disszertációmban ezért olyan hidrofil, illetve

fotokatalitikus regenerálhatóságot is lehetővé tevő, nanorészecskékkel módosított membránfelületeket vizsgáltam olajszennyezett vizek tisztítására, melyek célja a membráneltömődésből eredő fluxuscsökkenés visszaszorítása.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Vízszennyezések és hagyományos szennyvízkezelési módszerek

Vízszennyezésnek nevezünk minden olyan külső hatást, amely a vízkészletek minőségét úgy változtatja meg, hogy a víz alkalmassága a benne zajló természeti folyamatok biztosítására és az emberi használatra csökken vagy megszűnik [Halász és mtsi., 2012]. A szennyvíz kialakulása túlnyomó részt antropogén eredetű, ezért azok kezelése is a mi feladatunk.

A globális vízgazdálkodás napjaink egyik legsúlyosabb kihívása, amely egyaránt érinti az emberi társadalmat és a természetes ökoszisztémát. Az édesvízkészletek szűkössége és egyenetlen eloszlása világszerte problémát okoz, különösen a gyorsan növekvő népességű és szárazság sújtotta területeken. A globális vízfelhasználás három fő kategóriára osztható: mezőgazdasági, ipari és kommunális felhasználás. A legnagyobb részesedést a mezőgazdaság képviseli, amely a globális vízfelhasználás körülbelül 70%-át teszi ki. Ezt követi az ipari felhasználás (20%), míg a kommunális felhasználás aránya mindösszesen ~10% [1. link].

A vízszennyezők összetétele, illetve megoszlása széles spektrumon mozoghat annak függvényében, hogy milyen forrásból származik (mezőgazdasági, ipari, kommunális). A szennyező anyagok csoportosítása leggyakrabban azok fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságai alapján történik. Ezek a paraméterek fontos szerepet játszanak a vízszennyezés forrásainak azonosításában, a szennyezés környezetre gyakorolt hatásainak megértésében és a megfelelő tisztítási módszerek kiválasztásában.

A szennyezőanyagok fizikai jellemzői alapján történő kategorizálása során megkülönböztethetjük azokat szemcseméret (pl. lebegőanyagok, homok, iszap), vagy oldhatóság (pl. olajszennyeződések) alapján. Továbbá fizikai szennyezőnek számít a hőszennyezés is, ami bizonyos ipari technológiák hűtővizeiknek felszíni befogadókba történő kibocsátása során valósulhat meg. A szennyezők kémiai szerkezete, összetétele szerint beszélhetünk szervetlen vagy szerves anyagokról, amik további alkategóriákba csoportosíthatók pl. oldhatóságuk, reakcióképességük alapján [Kordbacheh, F. és Heidari, G., 2023]

A szervetlen szennyezők jellemzője, hogy biológiai úton történő bomlásuk csekély mértékű, így hosszú távon fennmaradhatnak a víztestekben, károsítva ezzel a vízi élővilágot. Kiemelkedően veszélyes szervetlen szennyezők lehetnek a bányászatból, ipari tevékenységekből származó nehézfémionok (higany, ólom, kadmium, stb.), melyek toxikus

tulajdonságú vegyületek révén először a vízben, üledékekben, később a vízi élővilág alsóbb formáinak (mikroorganizmusok, algák) szöveteiben halmozódhatnak fel, amit bioakkumulációnak nevezünk. További gyakori szerves szennyezők a nitrát és foszfát vegyületek, melynek túlzott jelenléte a felszíni vizekben eutrofizációhoz, vagyis túlzott algásodáshoz vezethet, ami a vízi élővilág pusztulását okozhatja [Srivastav, A. L. és Ranjan, M., 2020].

A vizek szerves szennyezői közé tartoznak például a mezőgazdaságban alkalmazott növényvédő vegyszerek (pesticidek) és a szerves oldószerek (például a benzol, a toluol és a xilol) is, melyek többek között festékek, ragasztók és tisztítószer gyártásában használt vegyületek. Ugyancsak gyakori szerves szennyezőforrás lehet a kőolaj, illetve annak származékai, a dízel, a benzin, a kenőolajok, a kenőzsírok, amelyek a közlekedési és szállítási baleseteken túl, az ipari gyártásfolyamatok révén kerülhetnek a vizekbe. A kommunális és ipari szennyvizekben megtalálhatóak még zsírok, szénhidrátok, fehérjék, szappanok, szintetikus mosószerek stb.

A vizek biológiai szennyezői közé tartoznak az algák, protozoák, gombák, kéalgák és baktériumok, amelyek jelenléte elsősorban a víz organoleptikus tulajdonságainak (íz, szag, szín) kedvezőtlen megváltozását okozza. Ezen mikroorganizmusok, kiegészülve a vírusokkal, a szennyvizet patogénné alakíthatják, ezáltal jelentős kockázatot jelentenek az élőlényekre nézve [Simándi, 2011].

Látható, hogy a vizek szennyeződése rendkívül sokféle formában jelentkezhet, ezért a befogadókba történő bevezetésük, vagy ipari technológiai folyamatokba történő visszaforgatásuk előtt elengedhetetlen a vízszennyeződések megfelelő kezelése, ami egy technológiailag összetett folyamatot igényel. Hagyományosan a szennyvíztisztításnak három fokozatát különböztetjük meg: mechanikai (elsőrendű), biológiai (másodrendű), fizikai-kémiai (harmadrendű) kezelések. A mechanikai tisztítás célja, hogy a szennyvízben jelenlévő nagyobb lebegő, vagy úsztatott anyagokat (kő, kavics, egyéb tárgyak) rácsok segítségével távolítsuk el, mely nem csak a további tisztítási fokozatok szilárdanyag terhelését csökkenti, hanem a különféle gépi berendezések védelmét is szolgálja. A közepes vagy kisebb méretű darabok eltávolítása kavics- és homokfogók alkalmazásával történik. A víznél nagyobb sűrűségű, apróbb részecskéket gravitációs ülepítők segítségével lehet leválasztani. Ezzel szemben a víznél kisebb sűrűségű szennyezők eltávolítása olajfogók és flotációs berendezések segítségével valósítható meg [Barótfi, 2011].

A biológiai tisztításon elsősorban a szerves vagy szervesetlen szennyezők mikroorganizmusok általi lebontását/átalakítását értjük aerob vagy anaerob körülmények biztosítása mellett. Az eljárás során a mikroorganizmusok a szennyező anyagokat táplálékként használják, és anyagcseréjük révén vízzé, szén-dioxiddá, valamint saját sejtörméjüké alakítják azokat, ezáltal jelentősen csökkenthető a szennyvíz biológiai és kémiai oxigénigénye.

A harmadlagos szennyvíztisztítás a szennyvízkezelés utolsó lépése, amely a biológiai tisztítás után visszamaradt, nehezen eltávolítható szennyező anyagok (pl. tápanyagok, oldott szerves és szervesetlen anyagok, mikroorganizmusok) további csökkentésére szolgál. Ilyen fizikai-kémiai művelet többek között a kicsapás, amikkel a foszfátok koncentrációja csökkenthető fém sók (pl. vas-, alumíniumsó), illetve polielektrolitok alkalmazásával. A maradék lebegőanyagokat szűréssel, az egyéb biológiailag nem lebomló szerves anyagokat, illetve peszticideket pedig adszorpcióval tudjuk eltávolítani [Halász és mtsi., 2012].

A szigorodó kibocsátási határértékekkel párhuzamosan új, a modern szennyvízkezelési technológiák fejlesztése és alkalmazása egyre nagyobb jelentőséget kap. Ezeket a technológiákat összefoglalóan szokás a negyedleges szennyvíztisztítási fokozatnak is tekinteni, feladata a másod-, illetve harmadlagos fokozatban nem ártalmatlanított specifikus szennyezők eltávolítása [Jurik, J. és mtsi., 2024]. Többek közt ide soroljuk a membránszeparációs eljárásokat és a nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokat (advanced oxidation processes – AOPs) is. A teljesség igénye nélkül megjegyzendő, hogy a membrános műveleteket nemcsak szennyeződések eltávolítására alkalmazzák, hanem széles körben elterjedt eljárás az élelmiszeriparban is, például a tejiparban, ahol a tej bizonyos komponenseinek koncentrációját, vagy éppen eltávolítását is el tudják végezni vele [Blais, H. N. és mtsi., 2022]. Italipari felhasználásai közé tartozik továbbá a gyümölcslevek sűrítése, koncentrációja, vagy éppen alkoholos italok (pl. sör) alkoholmentesítése [Varga és mtsi., 2023]. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közé tartozik többek között az ózonos kezelés, a heterogén fotokatalízis, az UV/hidrogén-peroxidos kezelés, a Fenton-reakciók vagy a nedves oxidációs eljárások. Ezek a módszerek nemcsak a hagyományos szerves és szervesetlen szennyezők kezelésére alkalmasak, hanem a mikroszennyezők, például gyógyszermaradványok, hormonok és mikroműanyagok, de akár olajszennyezők hatékony eltávolítását is lehetővé teszik [Tungler és mtsi., 2015].

Különös jelentőséggel bírnak ezek a modern vízkezelési technológiák az olajszennyezett vizek tisztításában, tekintettel arra, hogy ugyan az olajjal szennyezett vizek esetében a lebegő és a diszpergált szennyeződések eltávolítására hagyományos tisztítási módszerek is alkalmazhatóak, azonban az apróbb diszpergált (5–20 μm), az emulgeált (<5 μm) és az oldott

olajok eltávolításához már korszerűbb, fejlettebb eljárások szükségesek. [*Nascimben Santos és mtsi., 2020*]. Doktori disszertációm során olaj a vízben emulziók membránokkal történő tisztításával foglalkoztam.

2.2. Olajszennyezett vizek

2.2.1. Olajszennyezések forrásai

Az olajszennyezések leggyakrabban tengerekben és óceánokban fordulnak elő. Ha olajszennyezéről beszélünk, elsődlegesen valamilyen haváriához, katasztrófához kapcsolható esemény jut az eszünkbe. A világ egyik legnagyobb olajszennyezéssel járó balesete a Mexikói-öbölhöz köthető, amikor a Deepwater Horizon fúrótorony felrobbanása során mintegy 5 millió hordónyi olaj került a tengerbe [*Boebert, E. és Blossom J.E., 2016; Kujawinski, E. B. és mtsi., 2020*]. Ugyanakkor az óceánokba kerülő, nagyságrendileg évi 1 millió tonnára becsült kőolaj mennyiségének mindössze ~10%-a származik tengeri balesetekből, ~35%-a rendszeres hajózási műveletekből, ami magába foglalja a tisztításból és hűtésből származó, valamint az óceánjáró [*Kotrikla, A. M. és mtsi., 2021*], illetve a tankerhajók alján összegyűlő, olajtartalmú használati vizeket (hajófenék víz) is [*Chanthamalee, J. és mtsi., 2013*]. Jól bizonyítja ezt az a tanulmány, ami műholdas távérzékeléssel (satelit remote sensing) megállapította, hogy az olajszennyezések nagyon nagy korrelációt mutatnak a főbb hajózási útvonalakkal [*Brekke, C. és Solberg, A. H., 2005*]. Azonban a szennyezés legnagyobb hányadát (~45%-át) a települési és ipari, illetve olajfúró tornyok működéséből származó szennyvizek adják. A fennmaradó ~10%-ot a tengerfenék föld alatti repedéseiből felszivárgó kőolaj, illetve az ismeretlen, egyértelműen nem beazonosítható eredetű szennyezések összessége teszi ki [*2. link*]. A közlekedésből származó olajos szennyvizek mennyisége is növekedni fog várhatóan, mivel egyes előrejelzések szerint 2050-re a forgalomban lévő gépjárművek száma elérheti a 3 milliárd darabot (jelenleg ~1,5 milliárd) [*3. link*], aminek több mint a fele továbbra is belső égésű motor lehet [*4. link*]. További közlekedéshez kapcsolódó olajszennyezési források közé tartoznak az utakra és a talajra kerülő olajcseppek, valamint az esőzések által a gépjárműről lemosott/kimosott kőolajipari termékek (üzemanyagok, kenőanyagok, kopásgátlók). Az előre láthatólag növekvő gépjárműhasználat nemcsak az utakra és a környezetre jutó olajszennyezések mértékét, hanem az autósokból származó szennyvizek mennyiségét is növelni fogja, ami szintén jelentős olajtartalommal rendelkezik, melynek kezelése elengedhetetlen. Egyes országokban, például Hollandiában, a skandináv országokban és Ausztráliában az egy járműre felhasználható édesvíz mennyisége már jelenleg is korlátozott

(60–100 liter/autó/alkalom). Ezért elengedhetetlen a használt víz tisztítása és újrahasznosítása. A jövőben várhatóan további országok is szigorúbb szabályozásokat vezetnek be a vízfelhasználás csökkentése és a fenntartható vízgazdálkodás érdekében. [Kiran, S. A. és mtsi., 2015; Pinto, A. C. S. és mtsi., 2017]. Ráadásul, a használt vizek tisztítása nemcsak a bírságok elkerülését teszi lehetővé, hanem jelentős előnye, hogy a vízfelhasználás csökkentésével jelentősen mérsékelhetők a víz- és csatornadíj költségei is az üzemeltetés során.

1. táblázat: Olajszennyezett vizek ipari forrásai [Coca, J. és mtsi., 2010; Sanghamitra, P. és mtsi., 2021; Affandi, I. E. és mtsi., 2014; Nadzirah, Z. és mtsi., 2015; Ghafoori, S. és mtsi., 2022]

Ipari folyamatok	Olajkoncentráció (mg/l)
Termelési vizek	2-560
Kőolaj finomítás	20-4000
Étkezési olaj finomítás	4000-6000
Fémfeldolgozás	100-20000
Alumínium lemez gyártása	5000-50000
Élelmiszer feldolgozás	500-14000
Hajók tisztítása, hajófenék víz	30-2000
Autómosás	50-2000
Bőrfeldolgozás	200-40000
Festékgyártás	1000-2000
Biodízel előállítás	7000-44330

Az 1. táblázatban a főbb ipari tevékenységek során keletkező olajszennyezett vizek jellemző olajkoncentrációi láthatók [Coca, J. és mtsi., 2010; Sanghamitra, P. és mtsi., 2021; Affandi, I. E. és mtsi., 2014; Nadzirah, Z. és mtsi., 2015; Ghafoori, S. és mtsi., 2022]. A fémipar az iparágak között az egyik legnagyobb energia- és vízfogyasztó szektor, mivel a fémek előállítása és megmunkálása rendkívül összetett folyamat. Az acélgyártás során 1 tonna nyersacél előállításához körülbelül 26 m³ víz felhasználása szükséges, amelynek eredményeként hasonló mennyiségű szennyvíz keletkezik [Bora, U., és Purkait, M. K. 2021]. A gyártástechnológia bizonyos szakaszaiban – például a fémmegmunkálás és a hengerlés során – olajemulzióval kevert vizet használnak hűtő- és kenőközegként. Ez a keverék nemcsak a berendezések hűtését biztosítja, hanem javítja azok kenési tulajdonságait is, csökkentve ezzel a súrlódást és a kopást az intenzív igénybevétel alatt álló alkatrészekben. Ide sorolható még az acélgyártás kokszolási folyamatában keletkező szennyvíz is, mely szintén jelentős mennyiségű káros szénhidrogént tartalmazhat, többek közt benzol (1500-6000 mg/l), PAH-ok (~30 mg/l), heterociklikus aromás

vegyületek (karbazol, tiofén, akridin, indol, furán, pirán és kinolon) (400 mg/l) is megtalálhatóak közöttük [Rawat, A. és mtsi., 2023].

Az ipari folyamatok által kibocsátott olajszennyezett vizek tisztítása kiemelten fontos, mivel nemcsak gazdasági előnyökkel jár (például a használt vizek technológiába való visszavezetése, szigorodó környezetvédelmi előírások betartása, bírságok elkerülése), de az egészségügyi és környezetvédelmi kockázatokat is csökkenti.

2.2.2. Olajszennyezések kockázatai, környezetre és emberre gyakorolt hatásai

Az előző fejezetben láthattuk, hogy milyen főbb forrásai lehetnek az olajszennyeződéseknek. Az olajszennyezett vizek kezelés vagy ártalmatlanítás nélkül a környezetbe jutva súlyos károkat okozhatnak a talajban, illetve a felszíni és felszín alatti víztestekben egyaránt. Vízi környezetbe kerülve az olaj elsődlegesen szétterül és filmszerű réteget alkotva akadályozhatja az oxigéntranszportot, ami az élőlények pusztulásához vezethet. Hozzávetőlegesen a legkisebb, szemmel is érzékelhető olajréteg vastagsága 40 nm vastagságú, ami 40 liternyi olajnak felel meg 1 km²-re vetítve. Az olajfilm egyes komponensei idővel oldott formába kerülhetnek, vagy a hullámnak, illetve egyéb környezeti hatásoknak kitéve a vízzel emulziót is képezhetnek. A kőolajok kémiai szempontból összetett vegyületcsoportot alkotnak: alifás, aliciklusos és aromás szénhidrogének keverékének tekinthetők. A szénhidrogének mérgező hatást fejthetnek ki a vízi életközösségekre, aminak mértéke nagyban függ a szénhidrogének vízben való oldhatóságától. A vízben való oldhatóság az aromások, naftének (aliciklusos vegyületek), paraffinek sorrendjében, illetve a növekvő molekulatömeggel csökken. A 2. táblázatban néhány szénhidrogén vízben való oldhatósága található [Barótfi, 2011; Polak, J., és Lu, B. C. Y. 1973].

2. táblázat: Szénhidrogének oldhatóság vízben [Barótfi, 2011; Lu, B. C. Y. 1973]

Szénhidrogén típus	Oldhatóság (mg/l)
dízelolaj	17
benzin	100-500
toluol	511
benzol	1680

Ráadásul, a szennyvizekben gyakran előforduló felületaktív anyagok jelentősen növelhetik a szénhidrogének vízben való oldhatóságát, ami tovább könnyíti ezeknek a vegyületeknek a terjedését a vízi környezetben [Madichie, C. és mtsi., 1999]. A hagyományos víztisztítási eljárások sok esetben nem képesek teljes mértékben eltávolítani az oldott vagy emulzió

formájában jelenlévő kőolajszennyeződések, így bizonyos komponensek a tisztított vízben is visszamaradhatnak. Ennek következtében az oldott szénhidrogének bejuthatnak az emberi szervezetbe, vagy akkumulálódó tulajdonságaik révén feldúsulhatnak a táplálékláncban, hosszú távú környezeti és egészségügyi kockázatokat okozva [Neff, J. M. és mtsi., 1976]. Különösen nagyfokú bioakkumulációra hajlamosak a kisebb molekulatömegű policiklusos aromás szénhidrogének (kettő, illetve három gyűrűs PAH-ok), köszönhetően lipofil jellegüknek, melyek igazoltan karcinogén hatásúak lehetnek nem csak a halak, hanem az emlősök esetében is [Honda, M., és Suzuki, N., 2020]. A PAH-ok továbbá olyan krónikus betegségek kialakulásához járulhatnak hozzá, mint a csontritkulás, emellett bizonyítottan károsan befolyásolják a nők és a férfiak reprodukciós képességét is [Adeyeye, S. A., 2020].

Az olajszármazékok és kőolajtermékek mennyiségét jellemző TPH (Total Petroleum Hydrocarbons) összegparaméter több száz, 5 és ~40 szénatomszám közötti szénhidrogén vegyület összetett keverékét jelenti. A TPH fogalmat gyakran két kategóriára bontják: a VPH-ra (Volatile Petroleum Hydrocarbons), amely a C₅-C₁₂ szénatomszám tartományba eső vegyületeket foglalja magába, és az EPH-ra (Extractable Petroleum Hydrocarbons), amely a C₁₀-C₃₆ szénatomszámú vegyületeket fedi le. [5. link]. A Nemzeti Népegészségügyi Központ az Egészségügyi Világszervezet (WHO) ajánlásai alapján az alábbi ivóvízbázisokra vonatkozó közegészségügyi kockázati irányértékeket állapítja meg kőolajszármazékokra:

- A C₅-C₆ és a C₆-C₈ aromás frakcióból a benzol egészségügyi irányértéke 1 µg/l, a toluolé 700 µg/l.
- A C₁₀-12, a C₁₂-16, a C₁₆-21 és a C₂₁-35 aromás frakciókra a javasolt napi tolerálható bevitelből számítható egészségügyi irányérték 90 µg/l. Az aromás frakciókból kiemelésre kerülnek a PAH típusú vegyületeket, melyek egészségügyi irányértékei sokkal alacsonyabbak: 0,1-0,01 µg/l.
- Az alifás szénhidrogének viszonylag kevésbé hordoznak akut toxicitási kockázatot, a C₅-C₆ és a C₇-C₈ alifás frakció esetében 15000 µg/l az egészségügyi irányérték, ami már meghaladja a vegyületek vízben való oldhatóságát.
- A C₉-C₁₀, a C₁₀-12, és a C₁₂-16 alifás frakció esetén 300 µg/l [6. link].

Nyilvánvaló, hogy az egyes ipari folyamatok során keletkező szennyvizek olajtartalma (lásd 1. táblázat) sokszorosan meghaladja a vízi élőlényekre és az emberi egészségre nézve már kockázatos határértékeket. Ezért tisztításuk és ártalmatlanításuk elengedhetetlen annak érdekében, hogy biztonságosan elhelyezhetők legyenek a felszíni befogadókba.

Magyarországon a mai nap hatályos (2025. 05.19.) 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet rögzíti a különböző ipari tevékenységek során keletkező olaj tartalmú szennyvizek befogadóba engedés előtti határértékeit, melyeket a harmadik táblázat tartalmaz [7. [link](#)]. A rendelet a határértékeket a teljes alifás szénhidrogén (TPH), a benzol, a toluol, az etil-benzol és a xilol (BTEX), valamint a policiklusos aromás vegyületek (PAH) tartalmára vonatkozóan állapítja meg, pontmintákra vagy 2 órás átlagmintákra vetítve.

3. táblázat: *Különböző ipari tevékenységekből származó szennyvizek teljes alifás szénhidrogénekre (TPH), benzolra, toluolra, etil-benzolra és xilolra (BTEX), illetve policiklusos aromás vegyületekre (PAH) vonatkozó határértékei Magyarországon [7. [link](#)]*

Ipari tevékenység	TPH, (BTEX, PAH)
Kőolaj-feldolgozás	3 mg/l
Szénhidrogének előállítása	3 mg/l (PAH: 0,1 mg/l)
Kármentesítés során keletkező ásványolajat, illetve származékait tartalmazó szennyvíz	3 mg/l (BTEX: 0,2 mg/l)
Vas- és acélgyártás	5-10 mg/l
Vas-, acél- és temperöntés	5 mg/kg
Fémmegmunkálás és fém felületkezelés	10 mg/l
Alumínium kohósítása	20 mg/kg
Alumínium öntés és alumínium félkész termékek gyártása	50 mg/kg
Hulladéklerakás	10 mg/l
Textilgyártás	10 mg/l
A befogadóba való közvetlen bevezetésre megállapítható egyedi határérték	3-20 mg/l (BTEX: 0,1-0,4 mg/l; PAH: 0,05-0,03 mg/l)

Annak érdekében, hogy a környezetre, és a saját egészségünkre is rendkívül káros szerves mikroszennyezők mennyiségét minimalizáljuk, kritikus fontosságú szemponttá vált az egyre hatékonyabb víztisztítási technológiák fejlesztése. A következő fejezetekben az olaj tartalmú szennyvizek hagyományos majd újszerű tisztítási lehetőségeit mutatom be.

2.2.3. Olajszennyezett vizek hagyományos tisztításának lehetőségei

Egy olajszennyezett víz tisztítási hatékonyságát nagymértékben befolyásolja az olaj átlagos cseppmérete. A szennyvízben szabad, diszpergált, emulgeált és oldott formában fordulhat elő az olaj. A szabad olajtartalomra 150 µm-nél nagyobb cseppátmérő jellemző (felúszó olaj, olajfilm), a diszpergált olajnak ~20-150 µm közötti a cseppmérettartománya, az emulgeált

olajnak 20 μm és oldott olajnak az 5 μm -nél kisebb olajcseppeket nevezzük [Coca, J. és mtsi., 2010]. Jellemzően minél kisebb az olajcsepp átmérője, annál kifinomultabb, illetve összetettebb technológia szükséges azok hatékony eltávolításához.

Az olaj lefőlézése, „skimming” vagy másnéven gravitációs elválasztás, egy hagyományos mechanikai eljárás, amely az olaj és a víz közötti sűrűségkülönbségen alapul. A folyamat során a víz felszínén úszó olajszennyeződések tárcsa vagy szalag segítségével gyűjtik össze és választják el a víztől [Broje, V., és Keller, A. A., 2006]. Alkalmazását illetően hatékony módszer a „szabad olaj” avagy „felúszó olaj” (150 μm -nél nagyobb olajcseppek) eltávolítására, illetve kis energiaigényű módszer, ugyanakkor a kisebb cseppátmérőjű diszpergált, vagy oldott olajszennyezések eltávolítása esetében önmagában nem alkalmazható. Mechanikai eljárás továbbá a centrifugális erőn alapuló hidrociklon, illetve a flotálás is. A hidrociklonok szintén alkalmasak eltérő sűrűségű anyagok szétválasztására, előnyük, hogy kis méretük miatt könnyen telepíthetők nehezen hozzáférhető helyekre is, illetve egyszerű a működési elvük. Hátrányuk azonban, hogy a centrifugális erő létrehozásához nagy energiabevitel szükséges és a 15 μm -nél kisebb cseppátmérőjű diszpergált olajok szeparálása csekély mértékű [Bai, Z. S. és mtsi., 2011]. A flotálás (dissolved air bubbles) során a tisztítandó szennyvízben tipikusan 20-100 μm átmérőjű levegőbuborékokat hoznak létre, amik az olajcseppekhez tapadva elősegítik az olajszennyezés vízfelszín felé történő mozgását a víz és a levegőbuborék sűrűségkülönbségén alapulva [Xing, Y. és mtsi., 2017]. A gravitációs és hidrociklonos elválasztással szemben a flotáció előnye, hogy lehetővé teszi a kisebb, akár emulzióban lévő olajcseppek eltávolítását is, amennyiben megfelelően kisméretű buborékokat tudunk előállítani. Minél kisebb átmérőjű buborékok keletkeznek a buborékoltatás során, annál hatékonyabban képesek megkötni és eltávolítani a finom olajcseppeket. A módszer hatékonyságának növelésére irányuló jelenlegi kutatások elsősorban a nanoméretű buborékok költséghatékony előállítására és az olajcseppek felületi feszültségének csökkentésére összpontosítanak. [Azevedo, A. és mtsi., 2016]. Ugyanakkor hátrányként jelentkezik a mikro- és nanobuborékok folyamatos áramlásának fenntartásához szükséges magas üzemeltetési költség [Shokri, A., és Fard, M. S., 2022]. A mechanikai elválasztáson túl fizika-kémiai módszerekkel is csökkenthető az olajszennyezés. Koaguláló- és flokkulálószerrel kémiai módon lehet destabilizálni az olajos szennyezőket. A folyamat lényege, hogy semlegesítsük az olajcseppek negatív felületi töltését, aminek hatására azok nagyobb egységekké, agglomerátumokká állnak össze. Ezáltal az olaj könnyebben eltávolíthatóvá válik más technológiák, például flotáció vagy lefőlézés alkalmazásával. Széles körben használt koagulálószer az alumínium-szulfát, a vas-klorid és a polialumínium-klorid

is [Park, H. és mtsi., 2016]. A flokkulálás (pelyhesítés) során a már koagulált részecskék további, nagyobb egységekké, pelyhekké állnak össze, derítődnek. Tipikus flokkulálószer a polielektrolit vegyületek (pl.: poliakrilamid). A módszer rendkívül egyszerű, alacsony energiaigényű, könnyen kezelhető, és széles körben alkalmazható. Hátránya azonban a vegyszerek használatának szükségessége, valamint az, hogy a legkisebb olajcseppek eltávolítására nem alkalmas.

Széles körben elterjed az olajtartamú szennyvizeknek a biológiai úton történő kezelése is, mely során a mikroorganizmusok anyagcsere-folyamataikban tápanyagforrásként hasznosítják a lebontandó szénhidrogéneket. A biológiai kármentesítések egyik legnagyobb előnye a hagyományos fizikai és kémiai eljárásokkal szemben, hogy környezetbarát és költséghatékony megoldást kínálnak, emellett hatékony alternatívát nyújtanak a vízben oldott szénhidrogének kezelésére is. Hátránya ugyanakkor, hogy a szénhidrogének toxikus komponensei gátolhatják a szervezetek működését, szaporodását [Samer, M., 2015]. A szénhidrogének bioremediációs folyamata során a hőmérséklet, a pH, a tápanyagok, a sótartalom, az olajkoncentráció és az összetétel vagy az elektronakceptorok jelenléte jelentős mértékben befolyásolják a folyamat hatékonyságát [Xu, X. és mtsi., 2018]. Tipikusan jó biodegradációs képességgel rendelkező mikrobák közé sorolhatók az *Alcaligenes*, *Micrococcus*, *Ochrobactrum*, *Pseudomonas*, *Streptomyces* és *Rhodococcus* nemzetségek képviselői [Corti-Monzón, G. és mtsi., 2020]. A *Rhodococcus* nemzetség tagjai képesek túlélni és szaporodni erősen szennyezett környezetben is. Ez a sejtfalukhoz kötött és extracellulárisan termelt felületaktív anyagaiknak köszönhető, amelyek lehetővé teszik számukra, hogy a kőolaj nem vízoldható frakcióit elérjék, akár a szerves fázishoz tapadva, akár szabadon lebegve. Ezeket a frakciókat oxidatív bontásra specializált enzimeik segítségével hasznosítják [Urai, M. és mtsi., 2007; Kolouchová, I. és mtsi., 2012; Chunyan, X. és mtsi., 2023].

A fentebb bemutatott hagyományos szennyvíztisztítási eljárások általában hatékonyan alkalmazhatók a nagyobb cseppméretű olajszennyeződések, például olajfilm vagy diszpergált olaj eltávolítására. Ugyanakkor a kisebb méretű, emulzióban lévő vagy oldott formájú olajszennyeződések esetében ezek az eljárások gyakran nem biztosítanak megfelelő tisztítási hatékonyságot. További hátrányuk, hogy a tisztítási folyamat során a szennyeződések nem kerülnek ártalmatlanításra részleges lebontás vagy mineralizáció révén, csupán egyfajta szétválasztásuk, a koncentrációjuk csökkentése történik (kivétel ezalól a biológiai úton történő kezelés). Az ilyen szennyeződések eltávolítására azonban korszerű technológiák is rendelkezésre állnak, mint például a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások és/vagy a

membránszeparáció. Ezek akár utókezelési módszerként is alkalmazhatók, így teljes körű megoldást kínálhatnak a vízben lévő olajszennyeződések eltávolítására.

2.2.4. Az olajszennyezett vizek tisztításának újszerű megközelítései

2.2.4.1 Membránszeparáció alkalmazása az olajszennyezett vizek tisztítására

Az elmúlt évtizedekben a membránszeparáció az egyik kiemelkedő elválasztástechnikai eljárássá vált, aminek oka egyrészt, hogy a hagyományos módszerekkel szemben a membránszeparáció nagyobb hatékonyságú (akár szennyeződéstípusra szelektív) elválasztásra is képes, másrészt számos kedvező tulajdonsággal is rendelkezik, mint például, a kis vegyszerigényű működtetés, a folyamatos üzemeltethetőség és a viszonylag egyszerű karbantarthatóság.

Membránszűrés olyan szeparációs eljárás, amely során egy féligáteresztő membrán segítségével különítik el a folyadékban vagy gázban lévő komponenseket, méretük és/vagy fizikai-kémiai tulajdonságaik alapján. A membránnal elválasztott fázisok közötti anyagtranszport létrejöttéhez valamilyen hajtóerő is szükséges, amely lehet koncentráció-, hőmérséklet- vagy nyomásgradiens, illetve elektromos potenciálkülönbség is [Strathmann, H., 1981]. Az anyagtranszport során a folyadék vagy gáz áthalad a membránon, miközben a kisebb molekulák vagy részecskék átjutnak rajta (permeátum), míg a nagyobb méretű szennyeződések vagy oldott anyagok visszamaradnak (retentátum).

A membránszeparáció számos konfigurációban, elrendezésben kivitelezhető. A membránmodulokat tekintve beszélhetünk lap, spiráltekercs, cső vagy kapilláris típusú kialakításokról. Egy membránmodul kialakításakor az elsődleges cél, hogy minél inkább növeljük egy modul térfogatára vonatkozó membránfelület nagyságát (m^2/m^3). A lapmodul előnye, hogy egyszerű elrendezésű, könnyen szerelhető, viszont nagy helyigényű. A lapmodul továbbfejlesztett formája a spiráltekercs modul, ami több, egymástól elválasztott síklap perforált csőre történő feltekercselésével készül, megnövelve ezzel a térfogatra eső membránfelület nagyságát. A legnagyobb „membránsűrűséget” a kapilláris modulokkal lehet elérni, viszont hátrányuk, hogy nehezebben szerelhetők, illetve az eltömődés mértéke jelentősebb lehet.

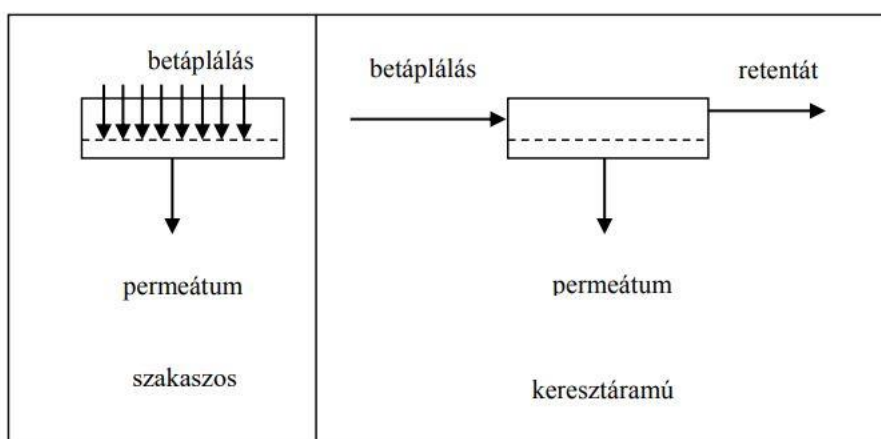
A membránok csoportosítására számos lehetőségünk van: anyaguk, pórusszerkezetük, elrendezésük, működési elvük, szeparációs mechanizmusuk, valamint az alkalmazott hajtóerő típusa szerint, illetve pórusméretük szerint is csoportosíthatunk. A 4. táblázatban a különböző

membráneljárásokhoz tartozó jellemző pórusméretek, illetve a működtetésükhöz szükséges transzmembrán nyomások jellemző tartományai láthatók [Coca, J. és mtsi., 2010].

4. táblázat: Különböző membráneljárások pórusmérettartományai, és alkalmazott transzmembrán nyomásai [Coca, J. és mtsi., 2010]

Membráneljárás	Pórusméret [μm]	TMP [bár]
Mikroszűrés (MF)	10 – 0,1	0,5 – 1
Ultraszűrés (UF)	0,1 – 0,01	1 – 10
Nanoszűrés (NF)	0,01 – 0,001	10 – 30
Reverz ozmózis (RO)	< 0,001	30 – 50

A modulok működtetését tekintve megkülönböztetünk szakaszos (ún. „dead-end”) és keresztáramú (vagyis „crossflow”) elrendezéseket (1. ábra) [Bélafiné B.K. és Nemestóthy N., 2020]. Szakaszos üzemmódban a tisztítandó víz a membrán felületére merőleges irányban kerül betáplálásra, ami hátrányt is jelent, mivel a szűrés során a retentátum oldalon visszamaradó szennyezőanyagokból jelentős iszaplepleny alakulhat ki. Ez a réteg a szűrési folyamat előrehaladtával eltömítheti a membrán pórusait, csökkentve ezzel a membrán hatékonyságát és élettartamát. Ezzel szemben keresztirányú áramoltatás esetén a tisztítandó víz párhuzamosan áramlik a membránfelületekkel, ami előnyös a szűrési folyamat szempontjából. A folyamatos áramlás elősegíti a membránfelületen megtapadó szennyeződések lemosását, ezáltal csökkenti a membrán eltömődésének mértékét, vagy késlelteti annak kialakulását. Fontos megjegyezni, hogy a membránok eltömődése mindkét működtetési elrendezésben jelentkező jelenség, amely egyben az alkalmazás során az egyik legnagyobb kihívást is jelenti.



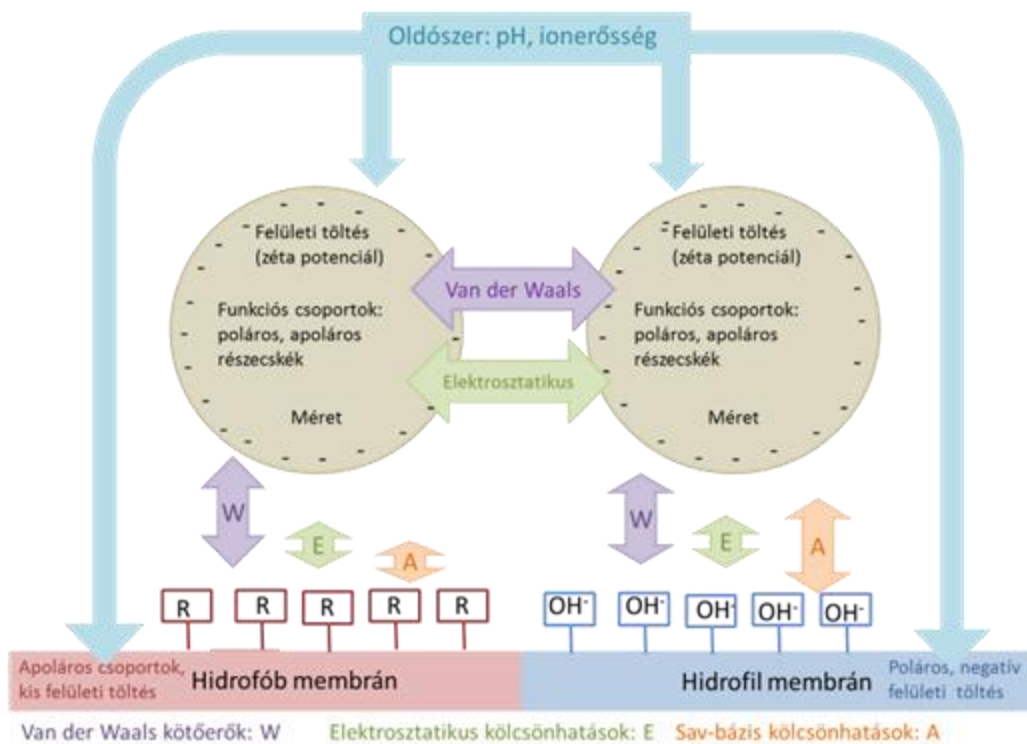
1. ábra: Szakaszos (dead-end) és keresztáramú (crossflow) működtetésű modulelrendezések [Bélafiné B.K. és Nemestóthy N., 2020]

A membránszűrés során a membrán vízáteresztőképességének, vagyis fluxusának csökkenése abból adódik, hogy az elválasztandó anyagok, nagyobb molekulák, kolloid részecskék a membrán pórusaiba jutva csökkentik a pórus méretét, vagy feldúsulnak a membrán felületén, úgynevezett iszapleplenyt létrehozva. Ez a felületen kialakuló, nagy koncentrációjú szennyezőanyag réteg egyrészt diffúzió révén az áramlással ellentétes irányú visszaáramlást eredményez, másrészt egy másodlagos szűrőréteggént funkcionálva csökkenti az áteresztőképességet. Az iszaplepleny kialakulása a membránszűrés folyamán szinte elkerülhetetlen, ugyanakkor viszonylag könnyen el is távolítható egyszerű visszamosással, tehát nem csökkenti tartósan a membrán élettartamát. A lemosható iszapleplenyből eredő ellenállást szokás ezért reverzibilis ellenállásnak is nevezni. Abban az esetben, ha a szennyezőanyag a membrán pórusaiba bejutva vagy a felületén tartósan megkötődve (adszorbeálódva) csökkenti a fluxust, irreverzibilis ellenállásról, eltömődésről beszélünk.

A membrán eltömődése során az elválasztandó részecskék lerakódnak a membrán felületére, ahol azok megkötődését kémiai kölcsönhatások határozzák meg. A membránok eltömődését számos tényező befolyásolhatja. Egyrészt a szennyezett víz összetétele, koncentrációja, annak fizikai- és kémiai tulajdonságai, illetve fontos tényező a membrán típusa, anyaga, kialakítása, pórusméret-eloszlása is. Emellett megemlíthető még a szűrési folyamat során alkalmazott transzmembrán nyomás, áramlási sebesség és hőmérséklet is [Konvensional, B. T., 2017]. A membránok anyaga szempontjából megállapítható, hogy a hidrofil tulajdonságú membránok kevésbé hajlamosak az eltömődésre vizes oldatok szűrésekor. Ennek oka, hogy a membrán felületén kialakuló vízréteg megakadályozza a szerves molekulák és a membrán anyaga közötti kölcsönhatások létrejöttét. A membránfelületek hidrofilitásának jellemzésére a kontaktszög mérés alkalmazható. Emellett a membránfelület érdessége is szerepet játszhat az eltömődésben, tekintve, hogy az érdes felület hajlamosabb az eltömődésre [Vrijenhoek, E. M. és mtsi., 2001]. A leggyakrabban előforduló eltömődést okozó anyagok kémiai természetük szerint lehetnek szerves anyagok (fehérjék, biopolimerek, humin anyagok), szervetlen eredetűek (kálcium-, és magnézium-sók, fém-hidroxidok), biológiai eredetűek, illetve az 1 nm-1 µm mérettartományba eső kolloidok (pl. olajtartamú emulziók).

A membrán eltömődésének folyamata három szakaszra osztható: először a szennyezőanyagok a nyomásgradiens hatására a membrán felületéhez közelednek, és érintkezésbe lépnek azzal; ezt követően különböző kölcsönhatások révén adszorbeálódhatnak a felületre, végül pedig felhalmozódhatnak rajta. A membrán eltömődésének mechanizmusát alapvetően befolyásolják a kiszűrendő anyagok, a membrán, illetve az oldószer (vízmátrix) között kialakuló

kölcsönhatások, amelyekről egy összefoglaló sematikus ábrát szemléltet a 2. ábra [Sisay, E. J., és László, Z., 2021].



2. ábra: A membrán, a szennyezőanyagok és az oldószer között kialakuló kölcsönhatások [Sisay, E. J., és László, Z., 2021]

A klasszikus Dejaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) elmélet leírja, hogy a kolloid méretű részecskék és a membránfelület közötti kölcsönhatásokat elsősorban a Van der Waals-erők, valamint a felületi töltésükből adódó elektrosztatikus erők eredője határozza meg. A Van der Waals kötőerők a részecskék és a membránfelület poláris/apoláris természetéből adódnak. Ennek következtében az apoláris jellegű szennyeződések (pl: olajcseppek) nagyobb affinitást mutatnak a hidrofób membránfelületeken való megtapadásra, vagyis a membránok eltömődése is fokozottabb lehet. A részecskék és a membránfelület közötti elektrosztatikus kölcsönhatás a zéta-potenciál értékük alapján jellemezhető. A membráneltömődés csökkentése szempontjából kedvező, ha az interakcióba lépő részecskék és a membrán felületi töltése (zéta-potenciálja) minél nagyobb abszolút értékű és azonos előjelű, mivel ez erősebb elektrosztatikus taszítást eredményez. Továbbá a részecskék zéta-potenciálja meghatározza azok aggregálódási hajlamát is, így az eltávolítandó részecske méretére is befolyással lehet.

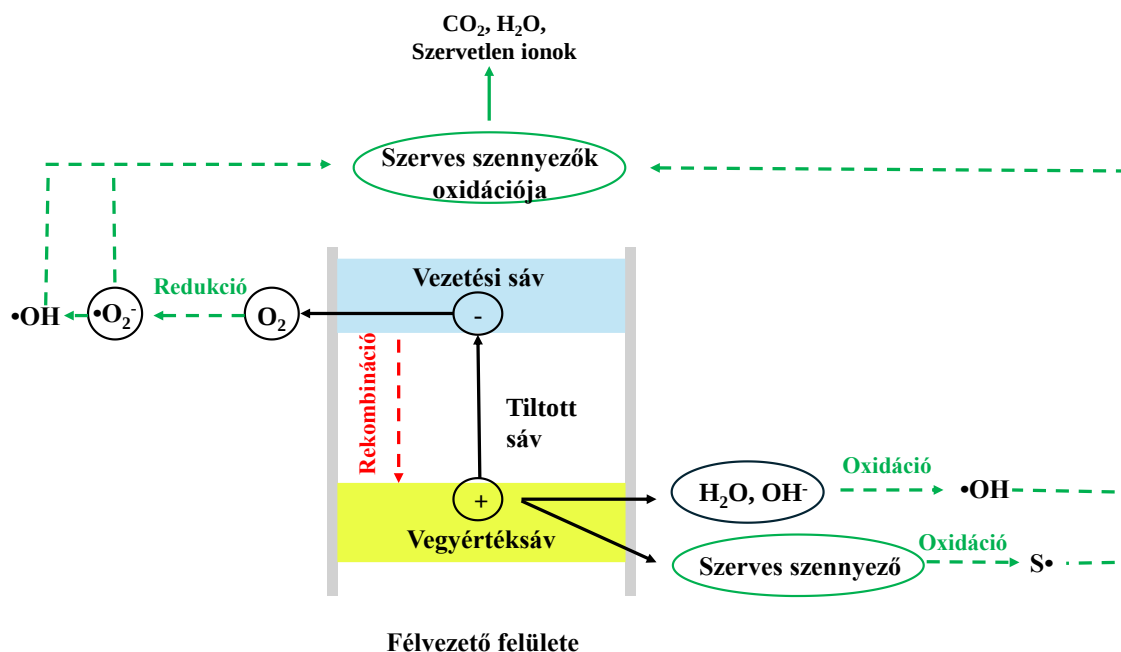
2.2.4.2 Membráneltömődés csökkentésének módszerei

Az olajos vizek hatékony tisztítására a polimer-, illetve a kerámia membránok is alkalmazhatók [Ebrahimi, M. és mtsi., 2009]. A kerámiamembránok aszimmetrikus szerkezetűek, általában két- vagy háromrétegűek, és leggyakrabban alumínium-oxid (Al_2O_3) vagy cirkónium-oxid (ZrO_2) anyagból készülnek. Ugyan a kerámiamembránok mechanikai és kémiai stabilitása kimagasló, ugyanakkor korlátozott rugalmasságuk miatt nem hajlíthatók és kevésbé adaptálhatók bizonyos rendszerekhez, így általában robusztusabb, speciális rendszerek szükségesek a telepítéseikhez [Ahmad, H. B., 2020]. A polimermembránok általában két rétegből állnak, egy a membrán ellenállását és stabilitását biztosító, nagypórusú támasztórétegből és egy a membrán szelektivitását biztosító vékony „fedőrétegből”, melyek legfőbb előállítási módszerei a szinterelés, nyújtás, nyommaratás és a fázisinverzió [Remanan, S. és mtsi., 2018; Shiohara, A. és mtsi., 2021]. A polimermembránokat csoportosíthatjuk hidrofil, illetve hidrofób felületi tulajdonságuk alapján. Hidrofil membrán például a cellulóz-acetát (CA), a poliéterszulfon (PES), a poliamid (PA), míg a hidrofóbak közé sorolhatók többek között a poli-tetrafluor-etilén (PTFE), a polipropilén (PP) és polivinilidén-fluoride (PVDF) membránok. A PVDF egy félkristályos szerkezetű polimer, amely ismétlődő $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-$ egységekből épül fel, és napjaink egyik leggyakrabban alkalmazott membránanyaga. Kedvező tulajdonságainak – mint például a nagy mechanikai szilárdság, kiváló vegyszerállóság, termikus stabilitás és hosszú élettartam – köszönhetően a kutatók egyre nagyobb érdeklődést mutatnak iránta a vízkezelés, illetve a szennyvizek tisztításának a területén egyaránt. Köszönhetően annak, hogy számos szerves oldószer oldja (DMAc, DMF, NMP) egyszerű fázisinverziós módszerrel (NIPS) is előállítható lap, spiráltekercs vagy csőmembrán modultípusban egyaránt [Nascimben Santos, E. és mtsi., 2021].

Magas szennyezőanyag-tartalmú vizek tisztítása esetén a membrán élettartamának meghosszabbítása érdekében célszerű a szennyvíz előkezelése. Az előkezelés célja, hogy a membrán eltömődéséért potenciálisan felelős komponensek koncentrációját minimalizálja, ezáltal csökkentve a membráneltömődés mértékét és javítva a szűrési folyamat hosszú távú hatékonyságát. Ilyen előkezelésként alkalmazhatók többek között adszorpciós folyamatok, vagy a koagulálás, flokkulálás is [Zhang, J. és mtsi., 2023; Zhao, D., és Yu, S., 2015]. A kisebb koncentrációban, de továbbra is jelenlévő szennyezők membránokon történő megtapadásának visszaszorítására le kell csökkenteni a szennyezőanyag és a membrán között kialakuló kölcsönhatásokat, amelynek két fő irányvonalát különböztethetjük meg.

Egyrészt lehetőségünk van az eltávolítani kívánt szennyezőanyag fizikai-kémiai tulajdonságainak a módosítására. Veréb és munkatársai például azt vizsgálták, hogy az olajemulzió ózonnal történő előoxidációja milyen hatással lehet a membránszűrési paraméterekre, és milyen előnyökkel járhat a folyamat hatékonyságának a szempontjából. Eredményük alapján már két perc ózonos előkezeléssel (28 ± 2 mg/l elnyelt ózon dózis) képesek voltak az olajcseppek felületi töltését növelni, amit zéta-potenciál méréssel igazoltak (-19,1 mV-ról -26,3 mV-ra). A megnövelt felületi töltés kedvezően hatott a membránszűrési folyamatra, több, mint 50%-kal sikerült csökkenteni a teljes szűrési ellenállást, köszönhetően a megnövekedett elektrosztatikus taszítóerőnek a membrán felülete és az olajcseppek között [Veréb, G. és mtsi., 2020].

Másrészt lehetőség van a membrán anyagának vagy felületének módosítására oly módon, hogy csökkenjen a szennyezőanyagok megtapadásának a valószínűsége és mértéke, ezáltal javulást elérve a szűrési paraméterekben. Ezt el lehet érni többek közt a membrán hidrofilitásának a növelésével és/vagy a felületi töltés módosításával. Az ilyen jellegű módosítások egyik ígéretes irányát az akár fotokatalitikus tulajdonságokkal is rendelkező nanoanyagok, például az Al_2O_3 , a MgO , a ZnO , a SiO_2 , a ZrO_2 , a Fe_2O_3 , vagy a TiO_2 alkalmazása jelenti [Kim, J., és Van der Bruggen, B., 2010; Mahdi, N. és mtsi., 2019]. A membránok módosítására az egyik leggyakrabban alkalmazott nanorészecske a titán-dioxid (TiO_2), elsősorban olyan kedvező tulajdonságainak köszönhetően, mint a hidrofilitás, a magas kémiai stabilitás, az alacsony költség, a könnyű hozzáférhetőség, valamint – nem utolsósorban – a kiemelkedő fotokatalitikus aktivitás, amely lehetővé teszi az öntisztuló membránok kifejlesztését is. A TiO_2 , mint félvezető fotokatalizátor reaktív gyökök képzésén keresztül képes a membrán felületén megtapadt szerves szennyezők oxidatív lebontására, átalakítására. A fotokatalitikus mechanizmus folyamatát a 3. ábra szemlélteti [Nascimben Santos és mtsi., 2020].



3. ábra: Félvezető fotokatalitikus mechanizmusa [Nascimben Santos és mtsi., 2020]

A fotokatalizátor részecskék megfelelő hullámhosszúságú fény hatására gerjesztett állapotba kerülnek (TiO₂ esetén jellemzően $\lambda < 400$ nm), amelynek során elektronok kerülnek a vegyértéksávból a vezetési sávba. Ennek következtében a vegyértéksávban pozitív töltésű helyek, úgynevezett lyukak keletkeznek. A vezetési sávban lévő elektronok nagy redukációs potenciállal, míg a vegyértéksávban maradó lyukak jelentős oxidációs potenciállal rendelkeznek. A vezetési sáv elektronjai elsősorban az oldott oxigén redukációjában játszanak szerepet, míg a lyukak a hidroxidionok, a szerves molekulák, illetve a vízmolekulák oxidációját segíthetik. A gerjesztett katalizátorban keletkező elektron-lyuk párok oxidációs és redukációs reakciókon keresztül így erőteljes oxidálószerke képződéséhez vezetnek, mint például a hidroxilgyökök (·OH), a szuperoxid-gyökanion (·O₂⁻), illetve a hidrogén-peroxid (H₂O₂). Ahhoz, hogy a megvilágított félvezetőt tartalmazó rendszerben a gerjesztést követően hatékony redoxi reakciók mehessenek végbe, kritikus fontosságú, hogy a töltéshordozók (elektronok és lyukak) reakciói gyorsabbak legyenek, mint azok rekombinációja. Hatékony töltésszétválasztás érhető el, ha a félvezető fotokatalizátor felületére jó vezető tulajdonságú nemesfém nanorészecskéket juttatunk, például redukációs eljárásokkal. Ez a módosítás kedvezően befolyásolja a katalizátor felületi tulajdonságait, ezáltal jelentősen növelheti a fotoreakciók hatékonyságát. Számos kutatás igazolta, hogy a fém ezüst részecskék TiO₂ felületére történő leválasztása jelentősen fokozza a fotodegradáció hatékonyságát különféle szennyezőanyagok, például Rodamin B, tetraciklin, szulfametoxazol, metronidazol, oxitettraciklin, valamint hormonrendszert zavaró

vegyületek esetében egyaránt [Albiter, E. és mtsi., 2015; Tiwari, A. és mtsi., 2018; Aoudjit, L. és mtsi., 2021; Ibrahim, I. és mtsi., 2022; Leong, K. H. és mtsi., 2014]. Továbbá több tanulmány is beszámolt arról, hogy az ezüst nanorészecskék zéta-potenciálja kellően negatív lehet [Hedberg, J. és mtsi., 2012; Sujatha, V. és mtsi., 2023; Chinni, S. V. és mtsi., 2021; Muthukumar, H. és mtsi., 2022], így a TiO_2 nanorészecskék ezüsttel történő módosítása feltételezhetően nem csak a fotokatalitikus aktivitást, hanem a hidrofilitás és a negatív felületi töltés növelése által akár a szűrési paramétereket is javíthatja az olajemulziók membránszeparációja során.

A szén nanocsövek (CNT-k) szintén kiemelt szerepet kapnak a membránfejlesztési kutatásokban, mivel egyaránt alkalmazzák fotokatalitikus tulajdonságokat javító nanokompozit anyagok előállítására, valamint innovatív, eltömődést csökkentő membránfelületek fejlesztésére. Kiemelkedő tulajdonságai közé tartozik a jó elektromos- és hővezetés, valamint a kémiai és fizikai hatásokkal szembeni ellenállás. A TiO_2 nanorészecskék mellett alkalmazva növelheti a titán-dioxid fotokatalitikus aktivitását azáltal, hogy jó elektromos vezetőképessége révén a CNT elvezeti a gerjesztett TiO_2 elektronjait, ezáltal növeli az elektron-lyuk párok élettartamát. Emellett több tanulmányban is igazolták, hogy a szén nanocső és a titán-dioxid membránfelületeken történő együttes alkalmazása csökkentheti a szennyezőanyagok megtapadását, nagyobb fluxusértékeket eredményezve különböző szennyvizek tisztítása esetén [Ma, D. és mtsi., 2022; Sun, Y. és mtsi., 2020].

Korábban a mi kutatócsoportunk is végzett kísérleteket TiO_2/CNT nanokompozitokkal, vizsgálva többek között a membránfelületen történő alkalmazhatóságukat olaj-emulziók tisztítása során. Eredményeik alapján, az 1 m/m%-ban szén nanocsövet is tartalmazó TiO_2/CNT nanokompozittal módosított membránokkal közel 50%-kal sikerült lecsökkenteni a teljes szűrési ellenállást a csak TiO_2 -dal felületmódosított membránhoz képest [Veréb, G. és mtsi., 2019]. A kutatás érdekessége, hogy annak ellenére sikerült jelentősen javítani a szűrési paramétereket, hogy a CNT alapvetően hidrofób tulajdonságú, de a szén nanocső 1 m/m%-os alkalmazása nem csökkentette a membránfelület hidrofilitását (kontaktszög értéke megegyezett a kizárólag TiO_2 -al módosított membránéval). Mivel már az 1 m/m%-os szén nanocső tartalom is kedvezően hatott az olaj-emulziók szűrési paramétereire, indokolt lehet egyrészt magasabb koncentrációk alkalmazásának vizsgálata is, illetve olyan típusú szén nanocsövek kompozitokban történő alkalmazásának vizsgálata is, amelyeknek a felületét – hidrofób tulajdonságuk csökkentésének érdekében – valamilyen hidrofil funkciós csoporttal (pl. $-\text{OH}$ vagy $-\text{COOH}$) módosították.

A funkcionalizált szén nanocsövekkel (fCNT) nemcsak azok hidrofilitását, hanem felületi töltését is módosíthatjuk, amivel potenciálisan csökkenthetjük a szennyezőanyagok membránfelületen történő megtapadását.

2.2.4.3 Membránmódosítások lehetséges módszerei

Ahogy azt az előző fejezetben láhattuk, a szennyezőanyagok okozta eltömődés (fouling) az egyik legjelentősebb probléma a membránok vízkezelésben történő alkalmazása során. A hidrofób tulajdonságú membránok (pl: PVDF) különösen érzékenyek az eltömődésre olyan vizes oldatok szűrésekor, amelyek természetes szerves anyagokat (NOM) – például fehérjéket, huminanyagokat, olajszennyeződések – tartalmaznak, mivel ezek könnyen adszorbeálódhatnak a membrán felületére, és/vagy eltömíthetik a pórusokat [Liu, F. és mtsi., 2011]. Általánosan elfogadott megállapítás, hogy a membrán hidrofilitásának növelése javítja annak a szennyeződésekkel szembeni ellenállóképességét, mivel az erősen hidrofil felületen könnyebben kialakul egy tiszta vízréteg, amely megakadályozza a hidrofób szennyeződések adszorpcióját és lerakódását, ezáltal csökkentve a szennyeződés mértékét [Rana, D., és Matsuura, T., 2010; Kang, G. D., és Cao, Y. M., 2012]. A hidrofil membránok kialakítása többféle módon megvalósítható: bizonyos eljárások során maga a membránanyag már az előállítás folyamán módosítható („blending”), míg más módszerek esetében a felületi tulajdonságokat a kész membránon változtatják meg („surface modification”).

„Blending” típusú módosítás során a módosító anyagot (nanorészecske, polimerek) a membrán még folyékony prekursor anyagához adagolhatjuk, így már a membrán előállítása (fázis inverziója) alatt beépül annak szerkezetébe. A „blending” típusú membránmódosítás egyik legnagyobb hátránya, hogy a hidrofil tulajdonságú nanorészecskék túlnyomó része a membránmátrixban elszórtan helyezkedik el, és csak kis mennyiség jut a membrán felszínére. Ennek következtében a felület kevésbé lesz hidrofil, így a szennyeződések könnyebben és tartósabban megtapadhatnak rajta. Emellett, ha a módosításra használt anyag fotokatalitikus tulajdonságokkal is rendelkezik, annak hatékonysága is csökken a felületkezelt membránokhoz képest. A meglévő membránok felületének módosítására is van lehetőség, amelyet a membrán és a módosító anyag közötti kölcsönhatás jellege alapján két fő típusba sorolhatunk: fizikai és kémiai módosítás. Fizikai módosítás során a membránfelület és a módosítószer között másodlagos kötések (van der Waals kötés, hidrogénkötés és elektrosztatikus kölcsönhatások) jönnek létre, azaz nem módosul a membránfelület kémiai összetétele, így megmaradnak annak alapvető fizikai-kémiai tulajdonságai is. A membránok fizikai módosítása kétféleképpen

valósítható meg: az egyik lehetőség, hogy a hidrófil nanorészecskéket vagy polimereket közvetlenül visszük fel a membrán felületére, például rászűrőssel vagy merítéssel („dip coating”); a második módszer esetében a membránt először kémiai aktív monomereket tartalmazó oldatba merítjük, majd a monomereket térhálósítással vagy polimerizációval rögzítjük a membrán felszínén [Kang, G. D., és Cao, Y. M., 2014]. Kémiai immobilizálás („grafting”) során elsődleges kémiai (kovalens) kötés alakul ki a membránfelület és a módosító anyag között, ami ugyan biztosítja a membrán felületén történő tartósabb rögzítést, viszont hátránya, hogy csak olyan polimer membránokkal végezhető el a módosítás, melyek reaktív funkciók csoporttal rendelkeznek [Dmitrieva, E. S. és mtsi., 2022]. Hátránya továbbá az is, hogy a kémiai reakciók megnehezítik a kivitelezést, mivel az eljárás során iniciátorokra, katalizátorokra és egyéb vegyszerekre van szükség, ami jelentősen bonyolultabbá és költségesebbé teszi a folyamatot a fizikai rögzítési módszerekhez képest.

3. CÉLKITŰZÉS

Az olajtartalmú szennyvizek mikro- és nanoméretű olajcsepp frakciói hagyományos szennyvízkezelési eljárásokkal teljeskörűen nem, vagy csak kis hatékonysággal távolíthatók el, így az élővizekbe kerülve súlyos veszélyt jelenthetnek a környezetre.

Doktori kutatásom fő célkitűzése ezért egyrészt olyan nanokompozitokkal módosított, az eltömődésre kevésbé hajlamos membránfelületek kialakítása, melyek a kisebb mérettartományba eső olajcseppek eltávolítására is hatékony megoldást nyújtanak, valamint annak a vizsgálata, hogy a különböző nanokompozitokkal módosított membránok eltérő felületi tulajdonságai (hidrofilitás, felületi töltés, felületi érdesség) hogyan befolyásolják a főbb membránszűrési paramétereket, beleértve a fluxusértéket, a fluxuscsökkenési- és a fluxusvisszanyerési arányokat, a különböző szűrési ellenállásokat és a tisztítási hatékonyságot.

Munkám során különböző TiO_2 alapú nanokompozitokkal módosított polivinilidén-fluorid (PVDF) membránokat alakítottam ki (fizikai immobilizálással) és alkalmaztam őket olajemulziók tisztítására, amelyek főbb célkitűzései az alábbiak voltak:

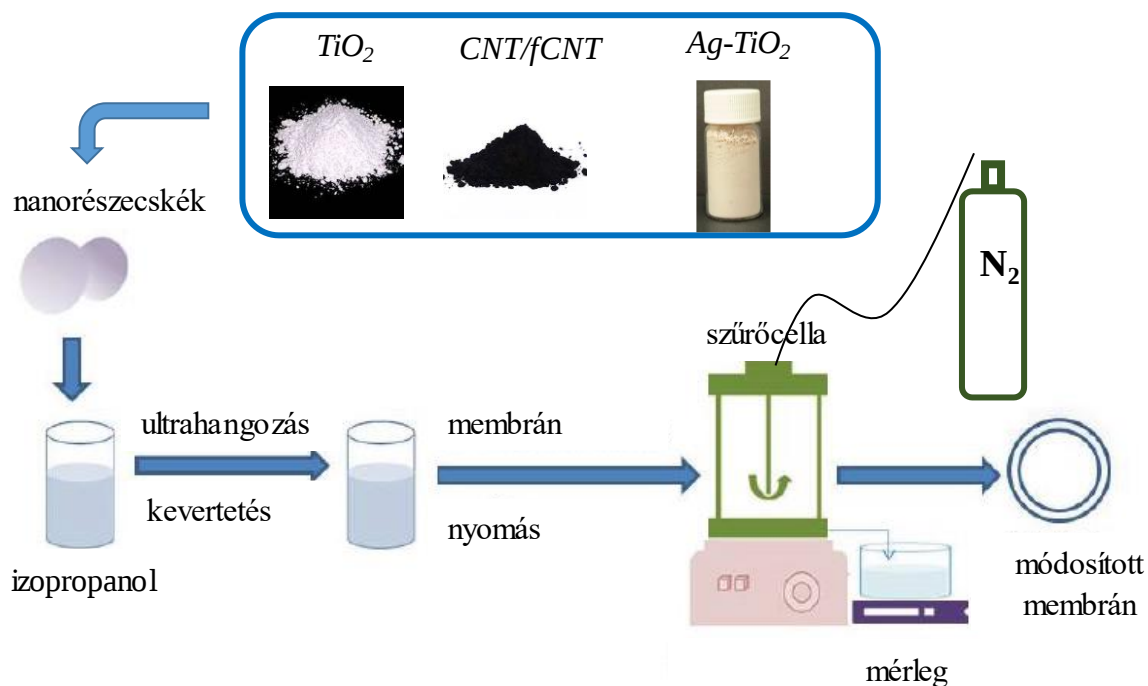
- különböző szén nanocső tartalmú (1, 2, 5 m/m%) TiO_2/CNT nanokompozittal módosított PVDF membránok kialakítása és összehasonlítása az elérhető vízfluxusok, az olajemulziók szűrése során elért végső fluxusok (térfogatsűrítési arány: 5), valamint a fluxusgörbék térfogatsűrítési arányának függvényében ábrázolt lefutásmintázatok vonatkozásában;
- megállapítani a felületmódosítások hatását a szűrési folyamatok során kialakuló ellenállástípusokra, amelyek részletes információkat szolgáltatnak a membráneltömődés jellegéről;
- részletesen megvizsgálni és összehasonlítani különböző transzmembrán nyomásokon végzett szűrések során elért szűrési paramétereket és tisztítási hatékonyságokat a módosítatlan és a felületkezelt membránok tekintetében;
- a módosítatlan és nanokompozittal módosított membránok felületi tulajdonságainak jellemzése és a szűrési paraméterekben történő változások kapcsolatának vizsgálata;
- különböző poláros, oxigéntartalmú funkciós csoportokat is tartalmazó, funkcionális szén nanocsövek alkalmazásával titán-dioxid/szén nanocső (TiO_2/fCNT) kompozitokkal módosított PVDF membránok kialakítása, a funkcionálisításokból adódó hidrofilitás és felületi töltés változásának elemzése, illetve a szűrési paraméterekre gyakorolt hatások vizsgálata;

- ezüsttartalmú titán-dioxiddal módosított PVDF membránok kialakítása és az ezüst, mint fotodegradációs hatékonyságot növelő részecske szerepének vizsgálata metilnarancs, illetve olajemulzió bontása esetén, illetve a szűrési paraméterekre gyakorolt hatásának vizsgálata.

4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

4.1. Membránfelületek nanorészecskékkel történő módosítása, és az alkalmazott TiO_2/CNT és $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitok előállítása

A membránszűrési kísérletekhez, illetve a membránfelületek módosításához minden esetben kereskedelmi forgalomban kapható PVDF (polivinilidén-fluorid) típusú lapmembránt alkalmaztam (*New Logic Research Inc., Minden, Louisiana, USA*). A kísérletek első felében 250 kDa vágási értékű ultraszűrő membránokat (PVDF(UF)), majd később 0,2 μm pórusátmérőjű mikroszűrő membránokat (PVDF(UF)) használtam (*New Logic Research Inc., Minden, Louisiana, USA*). A lapmembránokból – a későbbiekben bemutatásra kerülő membránszűrőcella-konfiguráció miatt – ~ 75 mm átmérőjű kör alakú darabokat vágtam ki. A membránok módosítását, tehát a felületükön kialakított nanokompozit-réteg kialakítását minden esetben egyszerű, fizikai rögzítési módszerrel végeztem a következő módon. A titán-dioxid (*Aeroxid P25, Evonik Industries, Németország*) szuszpenzió elkészítéséhez először egy 100 ml térfogatú üvegbe analitikai mérlegen (*OHAUS Adventurer Pro Type AV264CM, USA*) 40 mg nanorészecskét mértem be, majd 100 ml i-propanolt (*Molar Chemicals Kft, Magyarország*) adtam hozzá ($c = 400$ mg/l). Az üvegbe mágneses keverőbabát helyeztem, majd 350 rpm fordulatszámon kevertettem (*VELP Scientifica ARE, Olaszország*). A kevertetéssel egyidőben, a minél homogénebb szuszpenzió előállítása érdekében, ultrahangos homogenizálást is használtam (*Hielscher UP200S, Németország*) 2 percen át. Ezt követően a szuszpenziót azonnal a módosítandó membránnal ellátott szűrőcellába töltöttem. A reaktor beadagoló nyílását lezártam, majd 0,3 MPa transzmembrán nyomást alkalmazva (sűrített nitrogénpalack segítségével) rászűrtem a részecskéket a membrán felületére. A szűrési folyamat után a kezelt membránokat szobahőmérsékleten, laboratóriumi levegőn szárítottam, majd Petri-csészékben tároltam őket. A 4. ábra a membránok nanorészecskékkel történő módosításának folyamatát mutatja be.



4. ábra: A membránfelületek nanorészecskékkel történő fizikai immobilizálásának folyamatábrája

A membránfelületek módosításához a TiO_2 mellett TiO_2/CNT nanokompozitokat is alkalmaztam. A kompozitmembránok előállításához a TiO_2 és CNT nanorészecskéket minden vizsgált szén nanocső esetében dörzsmozsár segítségével homogenizáltam, úgy, hogy a kompozit 1, 2 és 5 m/m% szén nanocsövet tartalmazzon. Az első mérési sorozatban használt kompozitot többfalú szén nanocsövekből készítettem, amelyek hossza $\geq 10 \mu\text{m}$, átmérője pedig 15-35 nm volt (*Nanothinx NTX1*, Görögország). Az így előállított TiO_2/CNT nanokompozitokból a korábban ismertetett eljárással készítettem el a 400 mg/l koncentrációjú szuszpenziókat, amelyeket a korábban leírtakkal megegyező körülmények között szűrtem rá a módosítandó membránok felületére.

Munkám későbbi szakaszában hat különböző, de ugyancsak többfalú, nem funkcionizált, illetve funkciós csoportokat is tartalmazó szén nanocsőből készült kompozittal dolgoztam, amelyek főbb tulajdonságait az 5. táblázat mutatja be. A táblázatban szereplő $\text{CNT}_b\text{-HNO}_3$ és $\text{CNT}_b\text{-H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ jelölésű szén nanocsövek felületének a funkcionizálását saját magam végeztem a kereskedelmi forgalomban kapható CNT_b szén nanocsövet felhasználva, míg a CNT_a , a $\text{CNT}_a\text{-OH}$ és $\text{CNT}_a\text{-COOH}$ jelölésű szén nanocsövek mindegyike kereskedelmi

forgalomban kapható szén nanocső, utóbbi kettő gyárilag funkcionizált formában állt rendelkezésre.

5. táblázat: Kompozitmembránokhoz használt többfalú szén nanocsövek főbb jellemzői

CNT neve/jelölése	Hossz (l), átmérő (d)	Funkciós csoport / módosítás	Gyártó
CNT _a	l = 0,5-2 µm d = <8 nm	-	Nanografi
CNT _a -OH		hidroxilcsoport	Nanografi
CNT _a -COOH		karboxilcsoport	Nanografi
CNT _b		-	Alfa Aesar
*CNT _b -HNO ₃		15 M HNO ₃	Alfa Aesar
*CNT _b -H ₂ SO ₄ /HNO ₃		10 M HNO ₃ /H ₂ SO ₄	Alfa Aesar

*általam funkcionizált szén nanocsövek

A CNT_b szén nanocső (Alfa Aesar, Waltham, MA, USA) hidrofilitásának növelése érdekében oxigéntartalmú funkciós csoportokat (–OH és –COOH) alakítottam ki annak felületén. Ehhez először 250 ml térfogatú 15 M-os salétromsav oldatot (a CNT_b-HNO₃ esetén), illetve 10 M-os kénsav és salétromsav oldatok 3:1 térfogatarányú keverékét (a CNT_b-H₂SO₄/HNO₃ esetén) állítottam elő. Ezt követően gömblombikokba 1-1 g szén nanocsövet (CNT_b) mértem be, és a két savat felhasználva szuszpenziót készítettem belőlük [Sezer, N., és Koç, M., 2019]. A szuszpenziókat olajfürdőben 120 °C-on 5 órán keresztül hagytam reagálni egy vízűtéses reflux jelenlétében folyamatos, 250 rpm-es mágneses kevertetés mellett. A reakcióidő leteltével a funkcionizált szén nanocsövek tisztítása következett, mely során a szuszpenziókat centrifugálással (2000 rpm, 5 perc) üleptettem. A felülúszó elvétele után a szén nanocsöveket ultratiszta vízben újra szuszpendáltam, majd a mosást és centrifugálást addig folytattam, amíg semleges pH értéket nem kaptam.

Kutatásom során a TiO₂/CNT nanokompozittal módosított membránokon kívül ezüst nanorészecskékkel módosított TiO₂-ot is alkalmaztam a membránfelületek módosítására. Az ezüsttel módosított TiO₂ részecskék szintézise a következők szerint történt: 10 g TiO₂ (Aeroxid P25, Evonik Industries, Németország) 200 ml ultratiszta vízben került diszpergálásra, majd folyamatos keverés mellett 60 ml 7,76 mM-os AgNO₃ (VWR > 99,8%, USA) oldatot adtam hozzá. Ezután a pH 0,1 M-os NaOH (Sigma-Aldrich, > 98%, St. Louis, MO, USA) oldattal 7,2-re lett beállítva, majd folyamatos keverés mellett cseppenként 80 ml 0,242 M-os NaBH₄ (Thermo Scientific, > 98%, Kandel, Németország) oldatot adtam hozzá. A főzőpoharat lefedve egy éjszakán át folyamatosan kevertettük, hogy biztosítsuk az ezüst nanorészecskék leválását a

titán-dioxid nanorészecskékre. Végül az így kapott TiO₂-Ag fotokatalizátort centrifugálással ultratiszta vízzel mostuk (háromszor, 14.500 fordulat/perc sebességgel, 3 percig), majd 70 °C-on szárítottuk.

A mérések során felhasznált membránok jelölését, pórusméretét, nanokompozit összetételét, valamint azt, hogy mely kőolajtípusból készített olajemulzió szűrésére használtam fel őket, a 6. táblázatban foglaltam össze a könnyebb értelmezhetőség érdekében.

6. táblázat: Membránok jelölése, nanokompozit összetétele és a felhasznált kőolaj típusa

Membránok jelölése	Pórusméret	Nanokompozit összetétel (m/m%)	Kőolaj típus
PVDF(UF)	250 kDa	-	1. típusú
TiO ₂ - PVDF(UF)		100% TiO ₂	
TiO ₂ /CNT _{1%} -PVDF(UF)		99% TiO ₂ + 1% CNT	
TiO ₂ /CNT _{2%} -PVDF(UF)		98% TiO ₂ + 2% CNT	
TiO ₂ /CNT _{5%} -PVDF(UF)		95% TiO ₂ + 5% CNT	
PVDF(MF)	0,2 µm	-	2. típusú
TiO ₂ - PVDF(MF)		100% TiO ₂	
TiO ₂ /CNT _a - PVDF(MF)		98% TiO ₂ + 2% CNT _a	
TiO ₂ /CNT _a -OH-PVDF(MF)		98% TiO ₂ + 2% fCNT-OH	
TiO ₂ /CNT _a -COOH-PVDF(MF)		98% TiO ₂ + 2% fCNT-COOH	
TiO ₂ /CNT _b - PVDF(MF)		98% TiO ₂ + 2% CNT _b	
TiO ₂ /CNT _b -HNO ₃ -PVDF(MF)		98% TiO ₂ + 2% CNT _b -HNO ₃	
TiO ₂ /CNT _b -HNO ₃ _H ₂ SO ₄ -PVDF(MF)	0,2 µm	99% TiO ₂ + 2% CNT _b -HNO ₃ _H ₂ SO ₄	2. típusú
PVDF(MF)		-	
TiO ₂ - PVDF(MF)		100% TiO ₂	
TiO ₂ -Ag- PVDF(MF)		100% TiO ₂ -Ag	

4.2. A funkcionális szén nanocsövek és az ezüsttel módosított titán-dioxid jellemzése

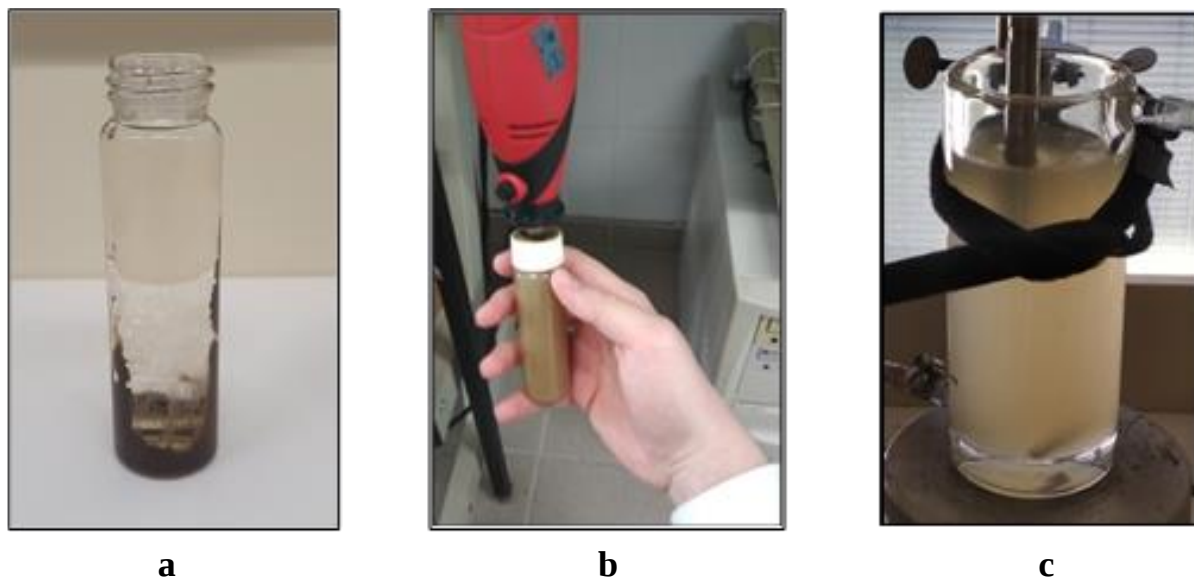
A szén nanocsövek oxidálása során a felületükön kialakult funkcionális csoportok kémiai tulajdonságainak meghatározására egy JASCO 4100 típusú Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópot (*Jasco, Tokió, Japán*) használtunk. A spektrumokat $450\text{--}4500\text{ cm}^{-1}$ tartományban, 2 cm^{-1} spektrális felbontással mértük, KBr pelletet használva referenciaként. A pelletet 1,0–1,2 mg szén nanocső és 200 mg KBr összekeverésével készítettük el.

Az ezüsttel módosított TiO_2 részecskék ezüst tartalmát egy HITACHI S-4700 Type II pásztázó elektronmikroszkóppal (*Hitachi High-Tech Corporation, Japán*) határoztunk meg, a Röntec QX2 EDS detektor használatával (*Röntec GmbH, Németország*). A fotokatalizátorok optikai tulajdonságait diffúz reflexiós spektroszkópiával (DRS) határoztuk meg a 200 és 800 nm közötti tartományban, egy CHEM 2000 UV–VIS spektrofotométerrel (*Ocean Optics Inc., Orlando, FL, USA*). A sávszélességet a spektrum első deriváltjának a maximumával határoztuk meg [Flak, D. és mtsi., 2013]. A nanorészecskék fotolumineszcenciáját (PL) egy Horiba Jobin Yvon Fluoromax-4 spektrofluorométerrel (*Horiba Ltd., Kyoto, Japán*) mértük, 350 nm gerjesztési hullámhosszon. A fényforrás monokromátora után egy 350 nm-es sávszűrőt, míg a detektor monokromátora előtt egy 370 nm-es, nagy átbocsátású szűrőt alkalmaztunk.

4.3. Olajemulzió készítése és jellemzése

A membránok tesztelésére modell szennyvízként olajemulziókat készítettem, amelyeket a MOL Nyrt. (*Algyő, Magyarország*) által biztosított nyers kőolajokból állítottam elő két lépésben. Megjegyzendő, hogy minden esetben az olajemulzió olajtartalomra számított koncentrációja (TOG/TPH) 100 mg/l volt. Az olajemulziók előállításához először 495 ml ultratiszta vizet mértem ki egy mérőhenger segítségével. Az így kimért vizet egy duplafalú, termosztálható üveghengerbe öntöttem át. A termosztáló berendezést (*VWR AD15R-30-V12V, USA*) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra állítottam, amely biztosította, hogy az ultratiszta víz (majd az emulzió) hőmérséklete folyamatosan ezen az értéken maradjon. Egy mintatartó üvegbe 38 mg nyers kőolajat mértem be, amit 1 m/m%-os értékre hígítottam ultratiszta vízzel. Ezt követően homogén diszperziót készítettem egy nagy fordulatszámú keverővel (*Einhell TC-MG 135 E, Németország*) 35000 rpm fordulatszámon 1 percen keresztül. Az így elkészített olaj-víz diszperzióból – a kutatómunkám elején használt kőolaj esetén (1. típusú kőolaj) – 5 ml-t mértem be a termosztálható üveghengerben lévő (korábban már előkészített) 495 ml ultratiszta vízhez. majd

mágneses kevertetés mellett 10 percig ultrahangos (200 W, 24 kHz, amplitudó = 1, ciklus = 100%) homogenizálással (*Hielscher UP200S, Teltow, Németország*) állítottam elő az emulziókat, melyekben az olajcseppek átmérője az 50-1500 nm-es tartományba esett (dátl.: ~0,5 μm) [Fazekas, Á. F. és mtsi., 2023; Fekete, L. és mtsi., 2023]. Az 5. ábrán az olajemulzió készítésének a folyamata látható.



5. ábra: Olajemulzió készítésnek folyamata nyers kőolajból: nyers kőolaj bemérése a mintatartó üvegbe (a); homogén diszperzió készítése nagy fordulatszámú keverővel (b); az olajemulzió előállítása ultrahangos homegenizálással (c)

Az így kapott 500 ml térfogatot két szűrési kísérletre tudtam felhasználni, szigorúan az elkészítésének a napján. Kutatómunkám során egy másik típusú kőolajmintából (2. típusú kőolaj) készült olajemulzióval is dolgoztam, aminek elkészítése mindenben megegyezett a fentebb említettekkel, azzal a különbséggel, hogy az ultrahangozási fázis előtt a diszpergált olajból 20 ml lett bemérve 480 ml ultratiszta vízhez. Az eltérés oka, hogy a mérések előrehaladtával a korábban használt nyers kőolaj elfogyott, és bár azonos forrásból és helyről származó, de összetételében és extrahálható olajtartalmában jelentősen eltérő nyersolaj mintával tudtam a későbbiekben dolgozni (ld. 4.5 fejezet). Az olajemulziók szűrési tulajdonságainak összehasonlíthatósága érdekében az olajemulziók extrahálható olajtartalma (TOG/TPH) így minden esetben 100 mg/l volt. Az 1. és 2. típusú kőolajból készített olajemulziók főbb paramétereit a 7. táblázat tartalmazza.

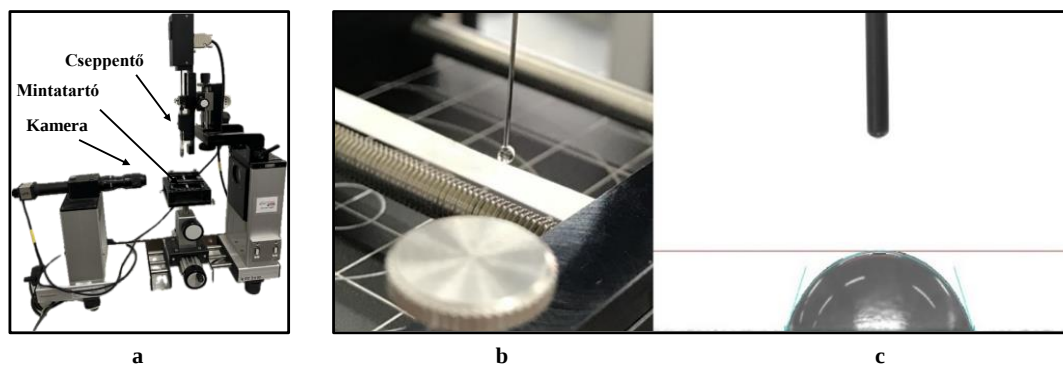
7. táblázat: A szűrési kísérletek során felhasznált, 1. és 2. típusú kőolajból készített olajemulziók főbb paraméterei

	Kőolaj minta	
	1.	2.
pH	$5,2 \pm 0,15$	$6,2 \pm 0,2$
Zéta-potenciál (mV)	$-9,6 \pm 3$	$-43,3 \pm 4,5$
Cseppméret eloszlás (nm)	$50 - 1500$ (d_{atl} : ~ 500 nm)	
Kémiai oxigénigény (mg/l)	300 ± 15	493 ± 23
Zavarosság (NTU)	165 ± 5	212 ± 4
TOG/TPH (mg/l)	100 ± 2	100 ± 5

4.4. Membránfelületek jellemzése

A membránfelületek jellemzése alapvető fontosságú a membránszűrési folyamatok megismerésének szempontjából, mivel a membrán tulajdonságai közvetlenül meghatározzák a membrán és a szennyezőanyagok közötti kölcsönhatásokat, ezáltal közvetlenül befolyásolják a szűrés hatékonyságát és a szennyeződések eltávolításának mértékét.

Egyik kulcsparaméter a membránfelületek hidrofil vagy hidrofób sajátossága, amit kontaktszögméréssel jellemezhetünk (6. ábra). A folyamat lényege, hogy egy ismert térfogatú vízcseppet helyezünk a membrán felületére és megmérjük a szétterülő vízcseppnek a membrán felületével bezárt szögét (peremszög, kontaktszög). Amennyiben a bezárt szög kisebb, mint 90° , a membránfelület hidrofil, amennyiben 90° -nál nagyobb, abban az esetben a membrán hidrofóbnak tekinthető, azaz víztaszító tulajdonságú. Hidrofilítási vizsgálataimat egy Dataphysics Oca 15EC (*DataPhysics Instruments GmbH, Németország*) készülékkel végeztem. A mérési értékek meghatározásához a Dataphysics Contact Angle System OCA15Pro szoftvert használtam, amely egy kamera segítségével rögzíti a vízcsepp-membrán érintkezési pontját, és egy érintő ráhelyezésével megállapítja a kontaktszög értéket. Első lépésként a vizsgálandó membránokból egy-egy ~ 6 cm hosszú és $\sim 0,5$ cm széles csíkot vágtam ki, amit a műszerhez tartozó mintabefogatóba rögzítettem kellő feszességet beállítva, majd $10 \mu\text{L}$ ultratiszta víznek a felületre történő cseppentése utáni pillanatban fényképet készítettem a szoftver segítségével, majd leolvastam a kiírt kontaktszögmértékeket. Minden esetben legalább 4 párhuzamos mérést végeztem, melyek átlagát vettem végső kontaktszögmértéknek.



6. ábra: Membránfelületek hidrofilitásának jellemzésére használt Dataphysics Oca 15EC kontaktszögmérő műszer(a), a vízcsepp membránfelületre cseppentése (b), a kontaktszög meghatározása (c)

Ahhoz, hogy képet kapjak az olajcsepp és a membránfelület között kialakuló taszítás mértékéről egyes esetekben ún. UWCA (underwater contact angle) méréseket is végeztem. Ehhez egy áttetsző műanyag küvettát töltöttem meg vízzel, majd a vízfelszínre helyeztem a vizsgálni kívánt membránt úgy, hogy a szűrőfelület lefelé nézzen. Ezt követően egy fecskendőbe szívtam fel az olajemulzió készítéséhez is használt nyers kőolajat, majd a küvette alján kialakított apró lyukon keresztül a fecskendőtűt a membránfelület közvetlen közelébe vezettem, és a fecskendőből kinyomtam egy olajcseppet, mely a víznél kisebb sűrűsége okán felemelkedett egészen a membrán felületéig. A membránfelület-olajcsepp érintkezési felületről pedig ezekben az esetekben is a Dataphysics Oca 15EC készülékkel készítettem fényképeket. Minél jobban szétterül a víz alatti olajcsepp a membrán felületén, annál inkább oleofil a membránfelület, illetve minél kevésbé terül szét az olajcsepp (minél inkább megőrzi gömb alakját), annál inkább olajtaszító (oleofób) a membránfelület a vizes közegben.

Fontos membránfelületi jellemző továbbá a zéta-potenciál, ami a membránok felületi töltésén túl, a szennyezőanyag elektrosztatikai állapotáról is információt adhat. Ez a paraméter különösen lényeges az olyan folyamatok szempontjából, ahol a membrán és a szennyezőanyag közötti elektrosztatikus kölcsönhatások léphetnek fel. A membránok felületi töltését egy Anton Paar SurPASS 3 (AntonPaar GmbH, Graz, Ausztria) készülékkel határoztuk meg, mely a szilárd anyagok és folyadékok határfelületén kialakuló áramlási potenciál vagy áramlási áramerősség mérésének elvén alapszik. A mérés során a membránokat (10 mm × 20 mm) kétoldalas ragasztószalaggal rögzítettük a mérőberendezésben. A méréseket ~2–8 közötti pH-tartományban végeztük, 0,001 mol/L koncentrációjú KCl oldat alkalmazásával, a pH-értéket HCl és KOH oldatok hozzáadásával állítottuk be. A rendszer pH-elektróddal volt ellátva, amely folyamatosan monitorozta a pH-értékeket a mérés során.

Kutatási munkám egy részében egy PSIA XE-100 típusú atomerő-mikroszkópot (AFM – Atomic Force Microscope) is használtam annak érdekében, hogy a membránok felületének érdességéről is képet kapjak.

A membránfelületek morfológiájának vizsgálata egy Hitachi S-4700 Type II típusú hidegkatódos téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM - *scanning electron microscopy*) történt. A mintaelőkészítés során a vizsgált membrán egy kis darabját egy alumínium mintatartóra helyeztük, amelyet kétoldalas ragasztószalaggal rögzítettünk. Ezt követően a minták felületére néhány nanométer vastagságú aranyréteget párologtattunk 90 másodpercig, 12 mA plazmaáram alkalmazásával.

4.5. Kőolajminták gázkromatográfiás elválasztással kombinált tömegspektrometriai vizsgálata (GC-MS)

A membránszeparációs kísérletekhez szükséges olajemulziókat nyers kőolajokból készítettem, melyeket két különböző időpontban kaptam a MOL Nyrt. algyői telephelyéről. A két nyersolaj minta szénhidrogén-összetételének esetleges különbségeinek a vizsgálatára gázkromatográfiás elemzést végeztünk a következők szerint.

Az emulziók elkészítéséhez használt nyersolajmintákat 100-szoros hígításban hexánnal hígítottuk, majd egy Agilent 7890 B gázkromatográfhoz (*Agilent Technologies, Inc., USA*) csatlakoztatott Agilent 5975C VL-MSD tömegspektrométer segítségével elemeztük. A tömegspektrométer beállításai a következők voltak: ionforrás hőmérséklete 230 °C, kvadrupól hőmérséklete 150 °C, elektronnyaláb energiája 70 eV. Ezután a mintából 1 µL-t injektáltunk a műszerbe egy Agilent 7683 B automata mintavevő egység segítségével. A gázkromatográf egy HP-5ms Ultra Inert (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) oszloppal volt felszerelve. Hordozógázként héliumot használtunk (tisztaság = 6.0). A mérések során teljes spektrum üzemmódban dolgoztunk. Az oszlopkemence kezdeti hőmérséklete 80 °C volt, amit 3 percig tartottunk fenn, majd 5 °C/perc sebességgel 325 °C-ra emeltünk. A végső hőmérsékletet 3 percig tartottuk fenn. Az injektor split módban üzemelt, 19:1 splitelési aránnyal. Az injektor hőmérséklete 300 °C, az oszlopáramlási térfogatáram pedig 1,2 ml/perc volt.

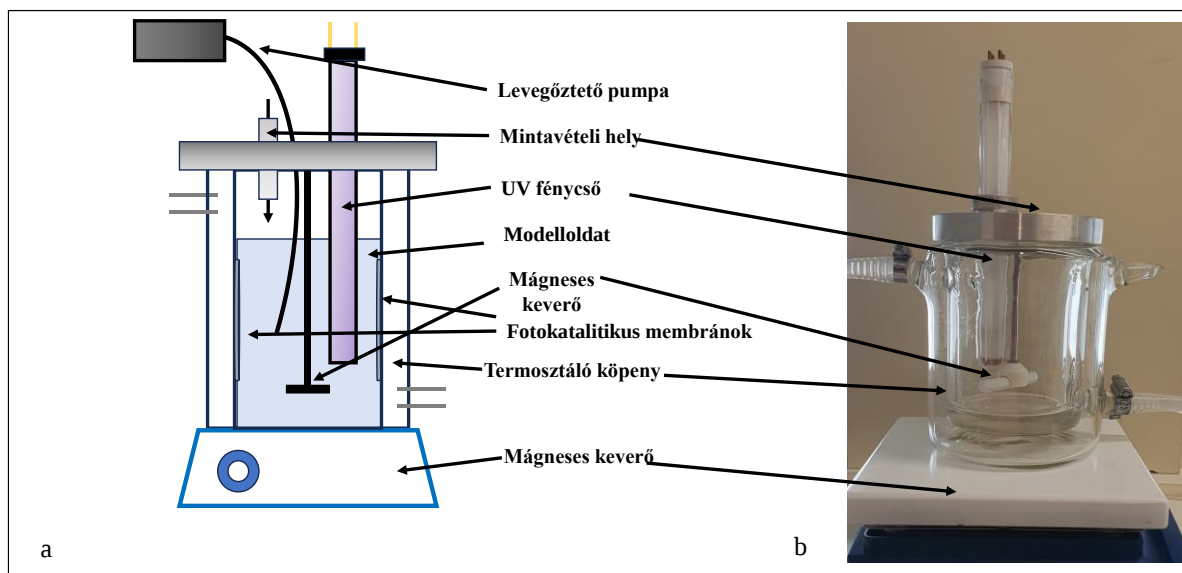
A két különböző kőolajminta (1. és 2. típusú) komponens összetételét a 8. táblázatban foglaltam össze. A kőolajminták összetételükben jelentős különbséget mutattak, melynek részletes elemzésére a későbbiekben kerül sor.

8. táblázat: Mérések során használt kőolajminták komponens összetételei

1. típusú kőolaj (egydi komponensek)	2. típusú kőolaj (egydi komponensek)	1-2. típusú kőolaj közös komponensei
17-Pentatriakontén	4-Metil-bifenil	3,3'-Dimetil-bifenil
1-Jód-undekán	10-Metil-nonadekán	Oktil-ciklohexán
1-Nonadekén	1-Dokozén	Dodekán
2-Amino-1-(o-metoxifenil)-propán	2,3-Dihidro-4,7-dimetil-indén	2-Metil-dodekán
2-Bróm-dodekán	3-Etil-2,5-dimetil-3-hexén	Eikozán
Tetrahidro-2-furánmetánamin	(1,1-Dimetilpropil)-benzol	10-Metil-eikozán
3,3,7,7-Tetrametil-5-oxa-1,9-diaza- bicyklo[4.3.0]non-8-én	1,2,3,5-Tetrametil-benzol	2-Metil-eikozán
3,5-Dimetil-dodekán	1,2,3-Trimetil-benzol	Heneikozán
4-Klór-6-fenil-pirimidin-1-oxid	1-Klór-difluorometoxi-4-nitrobenzol	Heptadekán
6-Amino-hex-2-én-1-ol	1-Metil-3-propil-benzol	2-Metil-heptadekán
Antracén	1-Metil-4-(1-metiletil)-benzol (p-Cimol)	Heptil-ciklohexán
1-Metil-antracén	2-Etil-1,4-dimetil-benzol	Hexadekán
1,3-Bisz(3-fenoxifenoxi)-benzol	cisz-1-Etil-2-metil-ciklohexán	2,6,10,14-Tetrametil-hexadekán
1-Dimetil-ciklobutén-3,4-dion	Butil-ciklohexán	1,6-Dimetil-naftalin
(1-Hexil-tetradecil)-ciklohexán	Pentil-ciklohexán	1-Metil-naftalin
1,1'-(1,3-Propándiil)- bisz(ciklohexán)	Undecil-ciklohexán	2-Metil-naftalin
Decil-ciklohexán	(1-Metiletil)-ciklopentán	n-Nonil-ciklohexán
3-Metil-dibenzotiofén	1-Butil-2-pentil-ciklopentán	Nonadekán
2,6,10-Trimetil-dodekán	1-Metil-1-(2-metilpropil)-2-nonil- ciklopropán	Oktakozán
2-Metil-8-propil-dodekán	Dekán	Oktadekán
Hexadecil-eikozanoát	2-Metil-dekán	Pentadekán
3-Metil-heptadekán	3,7-Dimetil-dekán	2,6,10,14-Tetrametil-pentadekán
9-Oktil-heptadekán	3-Metil-dekán	2-Metil-pentadekán
1-Jód-hexadekán	4-Metil-dekán	Tetrakozán
4-Metil-hexadekán	5-Metil-dekán	Tetradekén
1-(2-Propenil)-naftalin	Dokozán	5-Metil-tetradekán
1,3-Dimetil-naftalin	11-Butil-dokozán	Tridekán
2,3,6-Trimetil-naftalin	2-Metil-6-propil-dodekán	2-Metil-tridekán
2,6,10,14,18-Pentametil-nonadekán	4-Metil-dodekán	4-Metil-tridekán
4-Metil-nonadekán	1-Klór-heptakozán	2,6-Dimetil-undekán
Oktakozil-acetát	2,6,10,14-Tetrametil-heptadekán	
1-Klór-oktadekán	Hexakozán	
1-Jód-oktadekán	2-Metil-hexadekán	
2,6-Dimetil-oktán	Naftalin	
Pentakozán	1,4,6-Trimetil-naftalin	
4-Metil-pentadekán	1,4-Dimetil-naftalin	
8-Hexil-pentadekán	5-Butil-nonán	
2,5-Dimetil-fenántrén	2,6,10-Trimetil-pentadekán	
3-Metil-tetradekán	3-Metil-pentadekán	
6,9-Dimetil-tetradekán	7-Metil-pentadekán	
Triakontán	Tetradekán	
1-Jód-tridekán	4,11-Dimetil-tetradekán	
	4-Metil-tetradekán	
	3-Metil-tridekán	
	5-Metil-tridekán	
	7-Metil-tridekán	
	Undekán	
	2-Metil-undekán	
	3-Metil-undekán	
	4-Metil-undekán	
	6-Metil-undekán	

4.6. Fotokatalitikus aktivitások jellemzése

Az $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozittal módosított membránok fotokatalitikus aktivitását metilnarancs oldat ($c = 10^{-5}$ M) és olaj-víz emulzió ($c = 50$ mg/l) fotokatalitikus oxidációjával is vizsgáltam, a kezelt térfogat mindkét esetben 300 ml volt. A kísérleteket egy duplafalú üveg fotoreaktorban, 20 °C-on végeztem, melynek elrendezése a 7. ábrán látható.



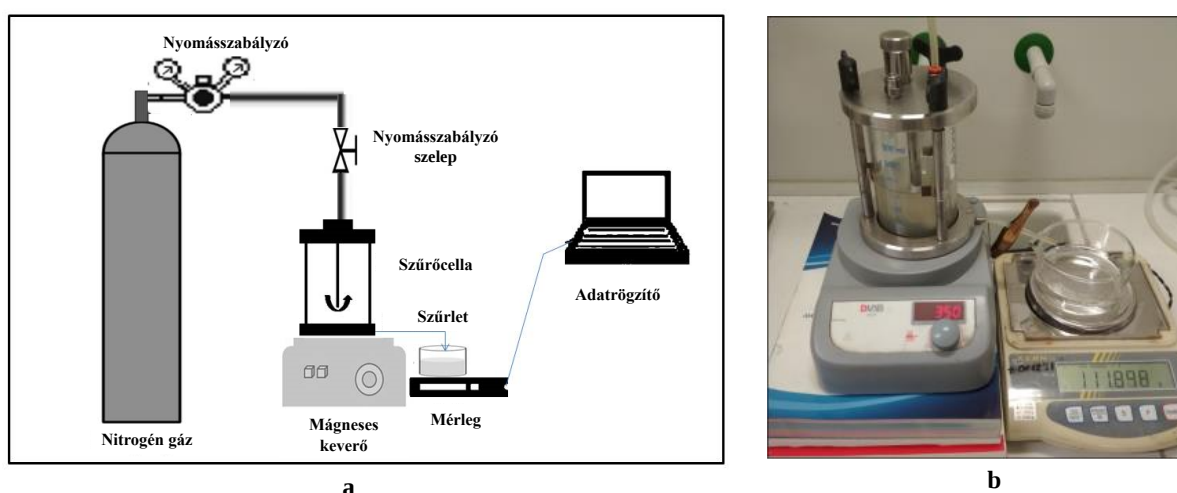
7. ábra: Duplafalú üveg fotoreaktor sematikus ábrája (a) és fényképe (b)

A fotokatalitikus degradációs kísérleteket folyamatos keverés mellett (250 rpm) végeztem. A fényforrás egy UV-A kompakt fluoreszcens fénycső volt ($P = 10$ W, $\lambda_{\max} = 360$ nm, *LightTech Kft., Dunakeszi, Magyarország*), amely a reaktorba merült, miközben két fotokatalitikus membrán a fotoreaktor belső falára volt rögzítve. A metilnarancs degradációját 4 órán keresztül végeztem, amit 1 órás adszorpciós szakasz előzött meg. Mintákat 20 percenként vettem, melyek abszorbanciaváltozását 466 nm-en egy UV-vis spektrofotométerrel (*Biowave WPA II, Biochrom Ltd., Egyesült Királyság*) követtem nyomon. Az olajemulziók fotokatalitikus lebontását 8 órán át végeztem, a mintavétel 2 óránként történt, a szervesanyag csökkenést a kémiai oxigénigény méréseivel jellemeztem (*Hanna Instruments, Woonsocket, RI, USA*).

4.7. A membránszűrési kísérletek menete és a kapcsolódó számítások

A következő fejezetben részletesen ismertetem az olajemulziók membránszeparációjának lépéseit, valamint a szűrési folyamatokra jellemző főbb paraméterek jellemzési módszereit és azok összefüggéseit. A szűrési kísérleteket (illetve a membránok nanorészecskékkal történő

módosítását is) egy henger alakú, laboratóriumi méretű, 250 ml össztérfogatú Millipore XFUF07601 típusú membránszűrő reaktorban végeztem, amely a 8. ábrán látható. A szűrések minden esetben folyamatos kevertetés mellett történtek, amelyet egy mágneses keverő (*DLAB MS-PA, DLAB Scientific Co., Ltd., Kína*) biztosított 350 rpm fordulatszámon (a berendezésben felülről felfüggesztett keverőbot segítségével). A szűrőberendezéshez egy N₂ gázt tartalmazó palack csatlakozott, amely egy nyomásszabályzón keresztül biztosította a szűrések során alkalmazott 1-3 bar (0,1-0,3 MPa) transzmembrán nyomásokat. A szűréseket szobahőmérsékleten végeztem. A szűrőberendezésből távozó szűrletet (permeátumot) egy analitikai mérlegen (*KERN EG-N, KERN & SOHN GmbH, Németország*) elhelyezett nyitott üvegedény gyűjtötte. A mérleg egy számítógéphez csatlakozott, amely 5 másodpercenként automatikusan rögzítette a permeátum tömegének változását egy adatkezelő programfájlba (*Microsoft Office Excel*). A rögzített adatokból, illetve néhány – a későbbiekben részletezésre kerülő – további paraméterből kerültek kiszámításra a szűrésre jellemző fluxus- és ellenállásértékek.



8. ábra: A szakaszos üzemű membránszűrési folyamat vázlatos bemutatása (a) és a Millipore XFUF07601 típusú membránszűrő cella fényképe egy membránszeparációs kísérlet közben (b)

Egy-egy szűrési kísérlet mindig három részlépésből állt. A kísérletek legelső részében az előzőleg kivágott módosítatlan vagy nanorészecskékkel módosított membránt a szűrőcella aljába helyeztem, majd 250 ml ultratiszta vízzel töltöttem fel a reaktort és 1 bar nyomáson, 200 ml szűrlet keletkezéséig végeztem a szűrést. Ez a folyamat háromszor került megismétlésre. Ezzel egyrészt a membránok nedvesítését (esetleges kompaktálását), előkondicionálását érhetjük el, másrészt a membránon időegység áthaladó ultratiszta víz mennyiségéből

kiszámolható a membrán vízfluxusa (J_w), illetve a membrán saját szűrési ellenállása ($R_{membrán}$), aminek nagyságát a membrán tulajdonságai befolyásolják, beleértve többek között a felületi jellemzőket, a pórusméretet és a pórusűrűséget is.

A fluxus (J) definíció szerint a membrán egységnyi felületén egységnyi idő alatt áthaladó szűrlet/permeátum térfogata, vagyis a térfogatáram sűrűsége, a gyakorlatban használt mértékegységei: $l/(m^2h)$, $m^3/(m^2h)$. Értéke arányos a nyomáskülönbséggel (Δp , [Pa]), amely a transzport hajtóerejét jelenti, továbbá fordítottan arányos a szűrlet dinamikai viszkozitásával (η , [Pa·s]) és a szűrés során fellépő teljes szűrési ellenállással (R_{teljes} , [m^{-1}]). Tehát a fluxus meghatározható az alábbi képlet szerint:

$$J = \frac{\Delta p}{\eta \times R} \quad \left[\frac{m}{s} \right] \quad (1)$$

Illetve meghatározható a következő módon is:

$$J_w = \frac{dV}{A_m \times dt} \quad [l/(m^2h)] \quad (2)$$

ahol dV a szűrlet térfogata, dt az eltelt idő, A_m a membrán hasznos felülete.

A kezdeti vízfluxusból (J_w , [$m^3/(m^2s)$]) meghatározható a membrán saját ellenállása is:

$$R_{membrán} = \frac{\Delta p}{J_w \times \eta_w} \quad [m^{-1}] \quad (3)$$

A membránok kondicionálása és kezdeti vízfluxusának meghatározása után 250 ml olajemulzió kerül a szűrőberendezésbe, majd 350 rpm kevertetés és a kívánt transzmembrán nyomás beállításával a szennyezett víz szűrési folyamata következik. A szűrést az előző lépéshez hasonlóan addig folytattam, amíg 200 ml permeátum keletkezett, ami ötszörös térfogatsűrítési aránynak (VRR=5; Volume Reduction Ratio) felelt meg, a fluxusgörbéket ennek az értéknek a függvényében ábrázoltam.

$$VRR = \frac{V_{emulzió}}{V_{emulzió} - V_{szűrlet}} \quad (4)$$

A készülékben maradt koncentrátumot egy gyűjtőedénybe öntöttem ki, majd a membránt egy spriccflaska segítségével, 0,5 l ultratiszta vízzel, erős vízszugárral leöblítettem, hogy eltávolítsam a membrán felületéről a lemosható szennyeződések. Az olajemulzió szűrésének a végén (VRR = 5-nél) mért fluxusértéket a teljes szűrési ellenállás (R_{teljes} , [m^{-1}]) meghatározásához használtam fel (illetve később, az irreverzibilis és reverzibilis ellenállások

meghatározásához is). Befejező lépésként a lemosható szennyeződésektől megtisztított membránt visszaraktam az alaposan elmosott szűrőberendezésbe, majd 250 ml ultratiszta vizet töltöttem bele. A szűréseket ebben a lépésben csak 100 ml permeátumok keletkezéséig végeztem, ugyanis az irreverzibilis ellenállás kiszámításához az emulzió szűrését követő ultratiszta vizes mosás után közvetlenül mérhető vízfluxus ismerete szükséges. Ezekből az adatokból immár meghatározhatók a reverzibilis ($R_{reverzibilis}$, [m^{-1}]), az irreverzibilis ($R_{irreverzibilis}$, [m^{-1}]) és a teljes szűrési ellenállások (R_{teljes} , [m^{-1}]) is.

A membránszűrés során kialakuló teljes szűrési ellenállás tehát a szűrési folyamatban jelentkező három fő ellenállástípus összegéből adódik.

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

Az irreverzibilis szűrési ellenállás, vagyis a membránok eltömődéséért felelős – a felületről lemoshatatlan, vagy a pórusokban megtapadt szennyezők okozta – ellenállás a következő képlettel számolható ki:

$$R_{irreverzibilis} = \frac{\Delta p}{J_{WA} \times \eta_w} - R_{membrán} \quad [m^{-1}] \quad (6)$$

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

A koncentráció polarizációs réteg, illetve a felületen felhalmozódó, de vízzel eltávolítható szennyeződések okozta reverzibilis szűrési ellenállás kiszámításához az olajos szennyvíz végén (VRR = 5-nél) mért állandósult („végtelen”) fluxusértékre, valamint a membrán saját ellenállására és az irreverzibilis szűrési ellenállás ismeretére van szükség:

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

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

A membránok szűrési hatékonyságának jellemzésére további két paramétert is meghatároztam. A fluxusvisszanyerési arány (FFR - Flux Recovery Ratio) arról szolgáltat információt, hogy az olajemulzió szűrését, majd a használt membránfelület tiszta vízzel történő leöblítését követően, az ultratiszta víz újbóli átszűrése után, a kezdeti vízfluxus értékének hány százalékát sikerült visszanyerni. Egy magas FFR érték azt jelzi, hogy a membrán sikeresen tisztítható (eltömődésre

és/vagy a szennyezők tartós megtapadására kevésbé hajlamos), míg egy alacsony érték arra utal, hogy a szennyeződések egy része tartósan eltömítette a membránt (irreverzibilis szennyeződés). Értéke a következő képlettel számolható:

$$FRR = \frac{J_{WA}}{J_W} \times 100 \quad [\%] \quad (8)$$

ahol J_{WA} az ultratiszta víz fluxusa az olajemulzió szűrését követő öblítés után, J_W az olajemulzió szűrése előtti ultratiszta vizes szűrőkor mért fluxus.

A fluxuscsökkenési arány (FDR – Flux Decay Ratio) pedig azt mutatja meg, hogy a szűrési folyamat során a kezdeti fluxus milyen mértékben (hány %-kal) csökkent az 5-szörös sűrítési arány eléréséig (VRR = 5). Magas FDR arány jelentős fluxuscsökkenést jelez, ami jelentős membránszennyeződésre, iszapleptany képződésre vagy eltömődésre utal.

$$FDR = \frac{J_W - J_{végtelen}}{J_W} \times 100 \quad [\%] \quad (9)$$

ahol J_W az olajemulzió szűrése előtti ultratiszta vizes szűrőkor mért fluxus, $J_{végtelen}$ az emulzió szűrésének a végén (VRR = 5-nél) mért fluxus.

4.8. A membránszűrések tisztítási hatékonyságának jellemzése

A membránszűrések során a szennyezőanyag-eltávolítás mértéke alapvető mutatója a szűrési folyamat hatékonyságának. Disszertációs munkám során a membránszűrések hatékonyságának értékelésére a szennyezőanyag-eltávolítás mértékét nefelometriás zavarosságmérésekkel, kémiai oxigénigény (KOI) meghatározással, valamint az extrahálható olajtartalom vizsgálatával állapítottam meg.

A nefelometriás zavarosságmérés a lebegőanyagok mennyiségének a meghatározására szolgál egy folyadékban, a szórt fény intenzitásának a mérésével. Az eljárás alapja, hogy a mintát meghatározott hullámhosszúságú fénnel megvilágítjuk, és a részecskék által szórt fényt egy adott szögben detektáljuk. A szórt fény intenzitása arányos a folyadékban lévő lebegőanyagok mennyiségével, így meghatározható a zavarosság. A mérésekhez egy Hach 2100N típusú nefelometriás (NTU – nephelometric turbidity) zavarosságmérőt használtam.

A kémiai oxigénigény mérése lehetővé teszi a vízmintában található kémiai oxidálható anyagok mennyiségének a meghatározását, amely elsősorban a minta szervesanyag-tartalmából

adódik (az oxidálható szerves anyagok jelenléte azonban pozitív hibát okozhat). A szerves anyagok lebontásához erős oxidálószer és megfelelően magas hőmérséklet szükséges.

Vizsgálataim során a 0–150 mg/l KOI értékű minták analizéséhez a Hanna Instruments által gyártott tesztsöveket használtam, amelyek kálium-dikromátot és tömény kénsavat tartalmaztak oxidálószerként. A tesztsövekbe 2 ml térfogatokat adagoltam a vizsgálandó mintákból. A kiindulási olajemulziók esetében 5-szörös hígítás előzte meg a minták tesztsövekbe történő bemérését, míg kontrol mintaként 2 ml ultratiszta vizet használtam. A tesztsövek homogenizálása után a mintákat egy Lovibond ET 108 (*Lovibond / Tintometer Limited, Egyesült Királyság*) típusú roncsoló készülékben 150 °C-on, 120 percig roncsoltam. A tesztsövek szobahőmérsékletre történő lehűlése után a minták pontos KOI értékeit egy Lovibond PCcheckit COD vario fotométerrel mértem meg.

Munkám során vizsgáltam a membránszűrés tisztítási hatékonyságát az emulziók, illetve a szűrletek extrahálható olajtartalmának a mérésével is. Az olajtartalom meghatározásának egyik módszere az extrahálás, amely során az olaj hexánnal kivonható a vízmintákból. A szűrletek vizsgálata során 10 ml-es üvegcsövekbe adagoltam 8-8 ml mintatérfogatokat, majd mindegyik mintához hozzá adtam 800 µl hexánt. Az extrahálási folyamat 15 perc intenzív rázásból állt, amely során a hexán kioldotta az olajtartalmat a mintákból. A fázisok szétválasztására ezt követően 1 órát biztosítottam. A mintákból kioldott olajat tartalmazó hexánokból 50-50 µl-eket helyeztem el egy WILKS típusú InfraCal TOG/TPH műszer (*WILKS Enterprise, Inc., USA*) prizmájára. A műszer az 5 perces párologtatási időt követően infravörös fény segítségével határozta meg a prizmára felvitt olajszenyezés mennyiségét. Mivel a mintáim minden esetben kőolaj alapú emulziók voltak, a mért TOG/TPH érték (Total Oil and Grease / Total Petroleum Hydrocarbon, azaz teljes olaj- és zsírtartalom / teljes szénhidrogén-tartalom) gyakorlatilag a TPH értéknek felelt meg.

A visszatartási hatékonyságokat a kiindulási olajemulziók és a szűrletek adott paramétereinek (zavarosság, KOI, TOG/TPH) az arányából számoltam a következő módon:

$$R = \left(1 - \frac{C_{\text{szűrlet}}}{C_{\text{emulzió}}}\right) \times 100 \quad [\%] \quad (9)$$

ahol R a visszatartási hatékonyság, $C_{\text{szűrlet}}$ a szűrlet zavarossága, vagy kémiai-oxigénigénye, vagy TOG/TPH értéke, míg a $C_{\text{emulzió}}$ a kiindulási olajemulzió zavarossága, vagy kémiai-oxigénigénye, vagy TOG/TPH értéke.

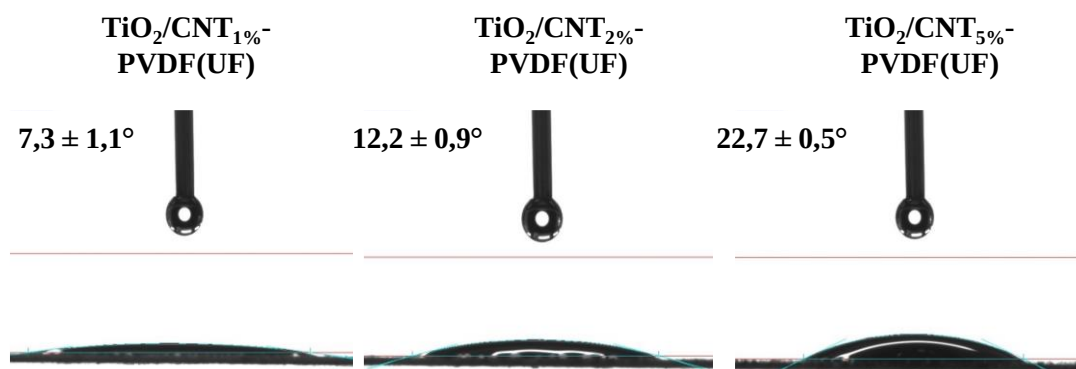
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1. TiO_2/CNT kompozitmembránok alkalmazása olajszennyezett vizek tisztítására

A kísérleti munkám első szakaszában végzett vizsgálatok alapját a kutatócsoportunk egy korábbi eredménye szolgáltatta. A kutatás során megállapították, hogy az 1 m/m%-ban szén nanocsövet tartalmazó TiO_2/CNT kompozittal felületmódosított PVDF membrán nagyobb fluxust és kisebb szűrési ellenállást biztosít olajemulziók szűrése során, mint a kizárólag TiO_2 -dal módosított membrán, annak ellenére, hogy a szén nanocső hidrofób tulajdonságú [Veréb, G. és mtsi., 2019]. Ezen érdekes előzetes eredményből kiindulva munkám során elsőként azt vizsgáltam, hogy a kompozitban lévő szén nanocső mennyiségének a növelése tovább fokozhatja-e a membránok szűrési hatékonyságát olajemulziók szűrése során. Ennek érdekében 1, 2 és 5 m/m%-ban szén nanocsövet tartalmazó TiO_2/CNT kompozitmembránokat állítottunk elő, és elemeztük azok szűrési tulajdonságait.

5.1.1. A felületmódosítások hatása az elérhető vízfluxusra

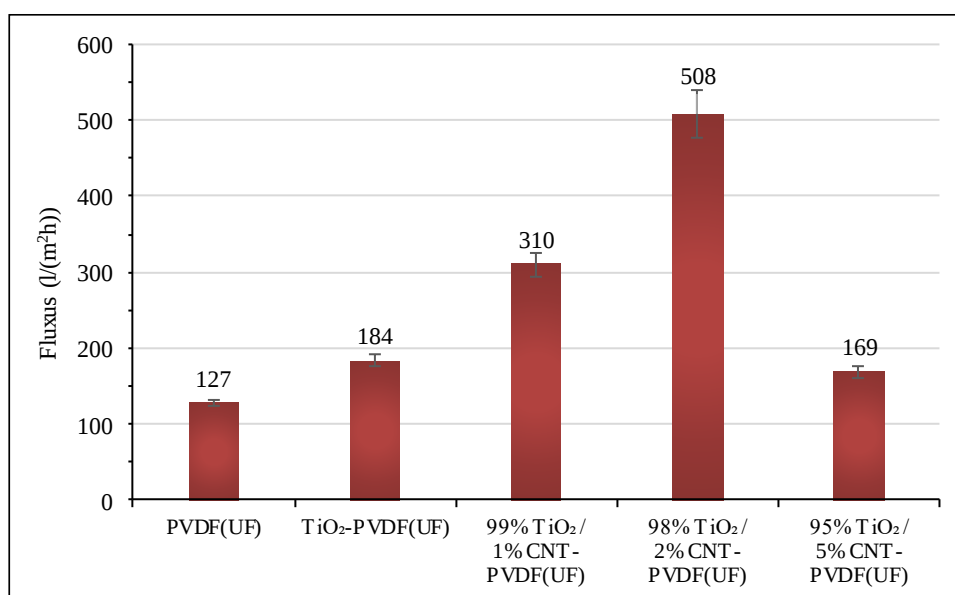
Első lépésként 0,1 MPa transzmembrán nyomás alkalmazása mellett hasonlítottuk össze a különböző (1, 2 és 5 m/m%) szén nanocső tartalmú TiO_2/CNT kompozitokkal, és a TiO_2 -dal módosított, illetve a módosítatlan PVDF membránok ultratiszta víz szűrése során mérhető fluxusértékeit. A PVDF membrán permeabilitása jelentősen csökkent a különböző felületmódosítások hatására, ami arra utal, hogy a membránfelületen kialakított kompakt nanorészecske bevonat hatására a membránon áthaladó víznek nagyobb ellenállást kell leküzdenie. A kereskedelmi PVDF membrán vízfluxusa 3080 l/(m²h) volt, míg a tiszta (100%-os) TiO_2 bevonat ezt csaknem a harmadára csökkentette (1130 l/(m²h)-ra). A kompozitmembránok CNT-tartalmának növekedésével (1, 2 és 5 m/m%) a fluxusértékek tovább csökkentek, 1110, 860 és 700 l/(m²h)-ra, amik a szén nanocsövek hidrofób jellegének tulajdoníthatók. A kompozitmembránok kontaktszögértékein (9. ábra) látható, hogy a szén nanocső mennyiségének a növelésével, a felületek hidrofilitása csökken (a kontaktszögértékek nőnek).



9. ábra: 1,2,5 m/m% szén nanocső tartalmú TiO₂/CNT nanokompozitokkal módosított PVDF(UF) membránok felületén lévő vízcseppek és a meghatározott kontaktszögértékek

5.1.2. A felületmódosítások hatása az olajemulzió szűrésére

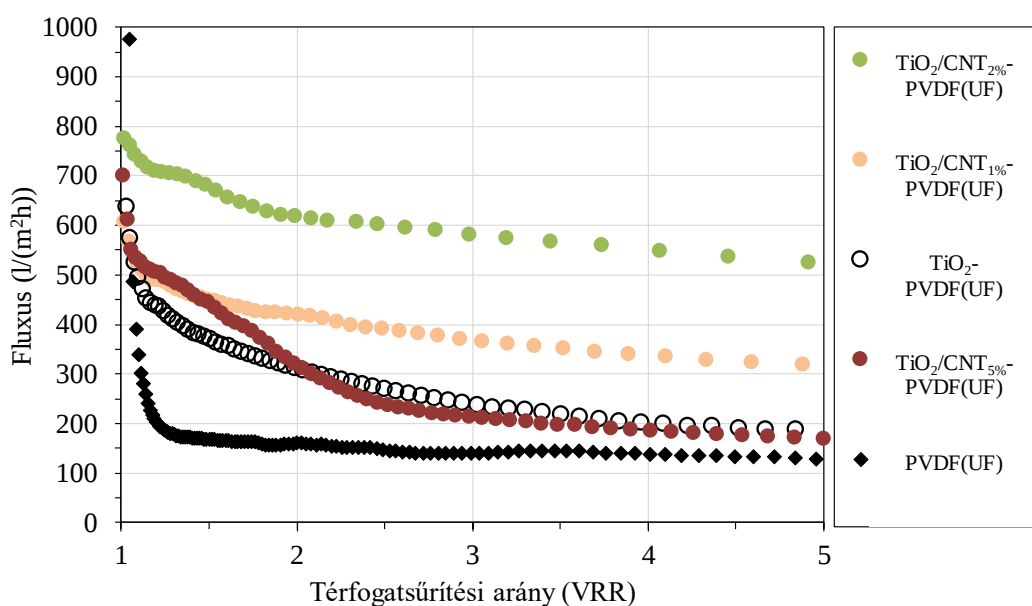
Második lépésként az olajemulziók szűrése során elérhető fluxusok kerültek összehasonlításra, melyek végső fluxusértékei (VRR = 5) a 10. ábrán láthatók.



10. ábra: A TiO₂-dal, illetve a különböző (1, 2, 5 m/m%) CNT tartalmú TiO₂/CNT nanokompozitokkal felületmódosított és módosítatlan PVDF(UF) membránok alkalmazásakor mért fluxusértékek az olajemulziók szűrésének a végén (VRR = 5; transzmembrán nyomás: 0,1 MPa; 100 mg/l extrahálható olajtartalmú emulziók az 1. típusú kőolajból)

Megfigyelhető, hogy a legalacsonyabb fluxusérték a kezeletlen PVDF membrán esetében adódott. A szakirodalmi adatokkal és a kutatócsoport korábbi publikációival összhangban a 100%-os titán-dioxid réteggel módosított membrán alkalmazásakor jelentősen nagyobb, közel másfélszeres fluxusértéket (184 l/(m²h)) értünk el. Hasonlóan, a kutatócsoport korábbi

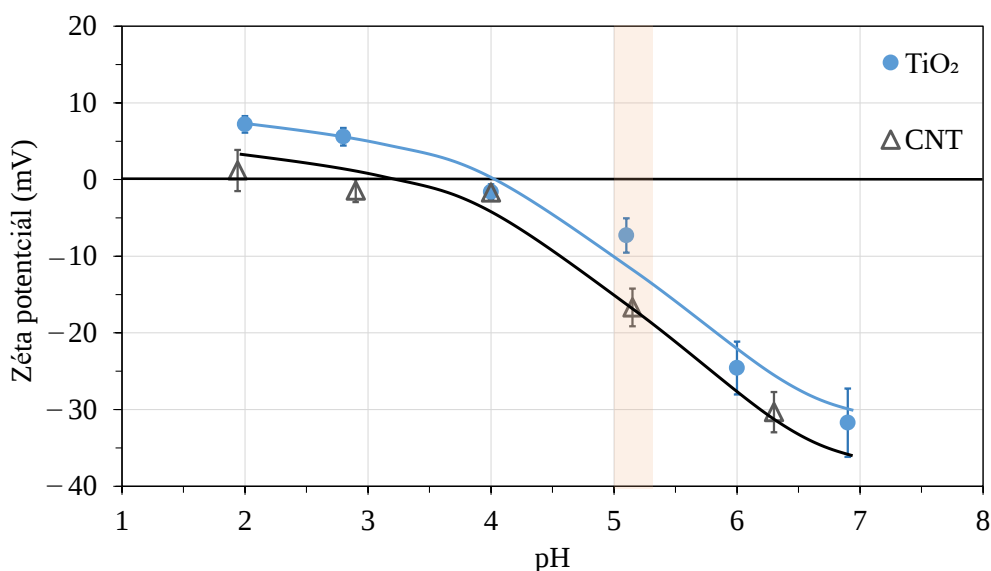
eredményeivel egybevágóan [Veréb, G. és mtsi., 2019] az 1% szén nanocső-tartalmú TiO₂/CNT kompozittal módosított membrán még magasabb fluxust biztosított, ugyanis a kezeletlen PVDF membránhoz képest csaknem 2,5-szer nagyobb fluxusértéket (310 l/(m²h) mértünk. A végső fluxust illetően azonban a 2 m/m% szén nanocsövet tartalmazó TiO₂/CNT kompozitmembrán bizonyult a leghatékonyabbnak, tekintve, hogy a szűrés végén mért 508 l/(m²h) fluxus a kezeletlen membránhoz képest négyszeres növekedést jelent, és még az 1 m/m%-os CNT-tartalmú kompozitmembrán fluxusértékéhez viszonyítva is másfélszeres növekedést mutatott. Az 5 m/m% CNT-t tartalmazó TiO₂/CNT kompozittal módosított membrán esetében mért fluxus (169 l/(m²h)) ugyanakkor már kissé alacsonyabbnak bizonyult, mint a 100%- TiO₂-bevonatú membrán esetén mért érték (184 l/(m²h)). Ez az eredmény párhuzamba állítható az ultratiszta víz szűrése során tapasztaltakkal, miszerint a kompozit magas szén nanocső-tartalma csökkentette a membrán hidrofíliáját, ami egyrészt nagyobb ellenállást jelentett a víz átjutásával szemben, másrészt elősegíthette egy olajfilm kialakulását a szűrés során a membrán felületén, csökkentve ezáltal a fluxust. A különböző membránok alkalmazásakor, az olajemulziók szűrése során mért fluxusértékek a térfogatsűrítési arány függvényében a 11. ábrán láthatóak.



11. ábra: A TiO₂-dal, illetve a különböző (1, 2, 5 m/m%) CNT tartalmú TiO₂/CNT nanokompozitokkal felületmódosított, valamint a módosítatlan PVDF(UF) membránok alkalmazásakor mért fluxusgörbék a térfogatsűrítési arányok függvényében (transzmembrán nyomás: 0,1 MPa; 100 mg/l extrahálható olajtartalmú emulziók az 1. típusú kőolajból)

Ezen az ábrán is jól látható, hogy a legjobb eredményt a 2 m/m% CNT-tartalmú TiO₂/CNT kompozittal kezelt membrán biztosította. Emellett egyértelműen megfigyelhető, hogy bár a kezeletlen membrán esetében a korábban bemutatott vízfluxus meghaladta a 3000 l/(m²h) értéket, az olajemulzió szűrése során már a kezdeti szakaszban intenzív fluxuscsökkenés következett be. Mindösszesen 5 ml szűrlettérfogatnál (az első mérési pontnál) a fluxus már csak ~900 l/(m²h) volt, és VRR = 1,2 értéknél már 200 l/(m²h) alá esett, ami a szűrés végre (VRR = 5) 130 l/(m²h)-ig csökkent. A fluxusgörbe lefutása jól szemlélteti az olajszennyezések membránszűrésének egyik legnagyobb kihívását: a hidrofób olajréteg gyors kialakulását és a felületen megtapadó olajcseppek könnyű deformálódása miatt bekövetkező póruseltömődést, ami azonnali fluxuscsökkenést eredményez [Darvishzadeh, T., és Priezjev, N. V., 2012].

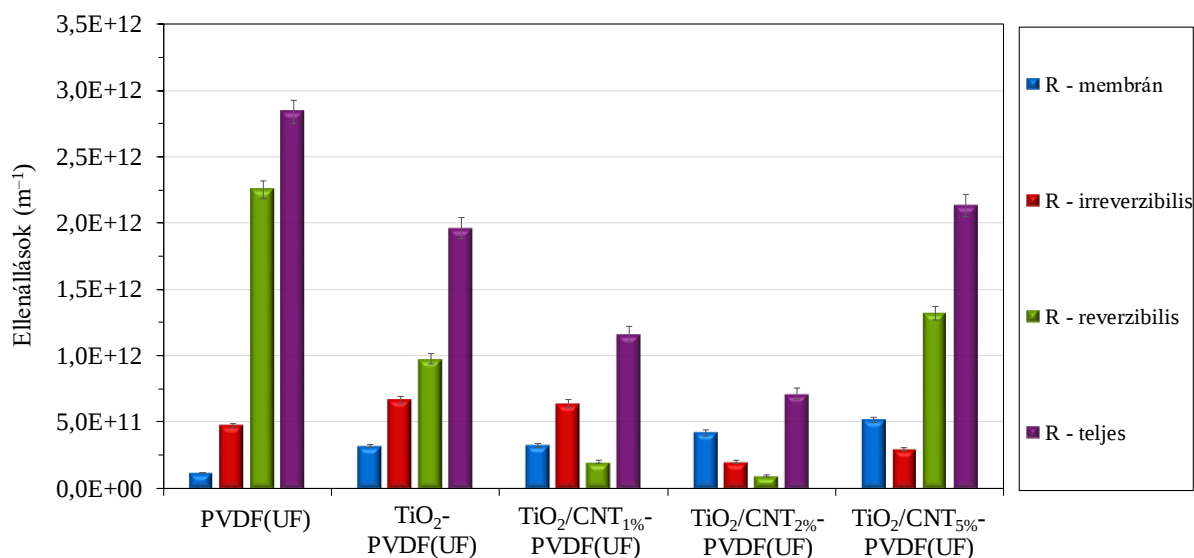
Megállapítható, hogy a kis mennyiségben (1 és 2 m/m%) szén nanocsövet tartalmazó TiO₂/CNT kompozitokkal történő felületmódosítással közel 2,5 és 4-szeres (310 l/(m²h) és 510 l/(m²h)) fluxusnövekedés érhető el a csak TiO₂-dal módosított membránokhoz képest (185 l/(m²h)). A szén nanocsövek fluxusértékekre gyakorolt kedvező hatása kapcsolatba hozható azok zéta-potenciál értékeivel. A 12. ábrán a titán-dioxiddal és szén nanocsővel borított membránfelületek zéta-potenciál értékei láthatók a pH függvényében. Megállapítható, hogy a szűrések során használt olajemulziók pH tartományában (pH = 5,2 ± 0,15) a szén nanocső zéta-potenciál értéke közel kétszer negatívabb a titán-dioxiddal borított felülethez képest (-7,3 ± 2,2 mV, illetve -16,7 ± 2,4 mV).



4. ábra: Titán-dioxiddal és szén nanocsővel borított (100-100 m/m%) PVDF(UF) membránfelületek zéta-potenciál értékei a pH függvényében

Figyelembe véve, hogy az olajcseppek felületi töltése is negatív ($-9,6 \pm 3$ mV) jelentős elektrosztatikus taszítóerő alakulhat ki a membránfelület és az olajcsepp között, melynek eredményeként kevésbé lesz képes a szennyezőanyag a membránfelületen megtapadni, vagyis kisebb mértékben fog a víz számára nehezebben átjárható iszaplepeny felhalmozódni a membránfelületen. Más kutatók eredményei is alátámasztják, hogy a membránfelület és a szennyezőanyag közötti elektrosztatikus taszítóerő növelése hatékonyan csökkentheti a membráneltömődés mértékét [Zhang, J. és mtsi., 2022; Chen, M. és mtsi., 2022]. A folyamat kétféleképpen is megvalósítható: a membránok, vagy a szennyezőanyag felületi töltésének a növelésével is elérhetjük a kívánt hatást. Egy korábbi kutatás során bebizonyították, hogy az olajcseppek negatív felületi töltése is növelhető például ózonos oxidációs előkezeléssel, ami nagyobb taszítóerőt eredményezett az olajcseppek és a membrán felülete között, ami kisebb membráneltömődést és nagyobb fluxust eredményezett [Veréb, G. és mtsi., 2017]. Egy másik publikációban arról is beszámoltak, hogy a membránfelület töltése a CNT-k jelenléte miatt negatívabbá vált (zéta-potenciál: -50 mV, pH = 7), ami csökkentette a membráneltömődést egy 700 ppm koncentrációjú huminsav oldat (zéta-potenciál: -60 mV pH = 7,3) esetében [Esfahani, M. R. és mtsi., 2015].

A membránfelületek olajszennyeződés általi eltömődésének részletesebb jellemzéséhez (a 4.7. fejezetben részletezettek szerint) meghatároztuk a szűrésekre jellemző különböző szűrési ellenállásokat is (13. ábra) beleértve a membránok saját ellenállását, a reverzibilis szűrési ellenállást (amelyet a membránfelületről leöblíthető szennyeződésréteg és a koncentrációs polarizációs réteg okoz), az irreverzibilis szűrési ellenállást (amely a felülethez tartósan tapadó szennyeződésekől és a pórusok eltömődéséből ered), valamint a teljes szűrési ellenállást is, amely az előző három ellenállás összege.



13. ábra: A TiO_2 -dal, illetve a különböző (1, 2, 5 m/m%) CNT tartalmú TiO_2/CNT nanokompozitokkal felületmódosított, valamint a módosítatlan PVDF(UF) membránok alkalmazása esetén számított különböző szűrési ellenállások ($\text{VRR} = 5$; transzmembrán nyomás: 0,1 MPa; 100 mg/l extrahálható olajtartalmú emulziók az 1. típusú kőolajból)

A legalacsonyabb membránellenállást a kezeletlen PVDF membrán eredményezte, ami összhangban van a legmagasabb tiszta vízfluxus értékkel. Továbbá megállapítható, hogy a membránellenállás jelentősen megnőtt a TiO_2 -al bevont membrán esetében, és tovább emelkedett a CNT-tartalom növekedésével.

Megfigyelhető, hogy az összes vizsgált membránmódosítás csökkentette a teljes szűrési ellenállást, elsősorban a reverzibilis ellenállás jelentős csökkentése révén. A legalacsonyabb teljes szűrési ellenállást a 2 m/m% szén nanocső tartalmú TiO_2/CNT kompozitmembrán esetében mértük, mely esetben mind az irreverzibilis, mind a reverzibilis szűrési ellenállás jelentősen lecsökkent (utóbbi elhanyagolható mértékű volt), ráadásul ezek az értékek még a membrán saját ellenállásánál is alacsonyabbak voltak. Ezek az ellenállásértékek bizonyítják, hogy az olajcseppek membránfelületen történő megtapadása csekély mértékű, összehasonlítva a kezeletlen membránnal. Ez a kompozitmembrán azért bizonyulhatott a legkedvezőbbnek, mert a CNT jelenlétében negatívabbá vált a membránfelület zéta-potenciálja (12. ábra), miközben annak hidrofilitása (9. ábra) még nem csökkent jelentősen. Az olajcseppek és a membránok közt kialakuló kölcsönhatást – vagyis a membránok eltömődésre való hajlamát – azok pórusmérete, felületi érdessége, illetve egyéb szerkezeti tulajdonságain túl, elsősorban az elektrosztatikus kölcsönhatások (amelyeket a zéta-potenciál befolyásol) és a van der Waals kölcsönhatások (amelyeket a membránfelület hidrofíli/hidrofób jellege határoz meg)

befolyásolják a Dejaguin–Landau–Verwey–Overbeek (DLVO) elmélet szerint [Agmo Hernández, V., 2023]. Az elektrosztatikus és a van der Waals kölcsönhatások eredője nagymértékben befolyásolja az olajcseppek membránokhoz történő affinitását. Tekintve, hogy a nanokompozitot alkotó titán-dioxid és szén nanocső részecskék hidrofilítása és zéta-potenciál értéke is nagymértékben eltér, a TiO_2/CNT arány változtatása ellentétes hatásokat eredményezhet a szűrési folyamatokat illetően. A TiO_2 nanorészecskék rendkívül hidrofil jellegűek, míg a szén nanocső hidrofób tulajdonságú. Egyrészt azt láthatjuk, hogy bár a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{1\%}$ kompozitmembrán és a csak TiO_2 -dal borított membrán is kissé hidrofilebb (9. ábra), mint a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{2\%}$ kompozitmembrán, azonban az 1 m/m% szén nanocső tartalom valószínűleg nem volt elegendő ahhoz, hogy kellő mértékben fokozza az elektrosztatikus taszítóerőt a kompozit bevonat és az olajcseppek között. Ugyanakkor az is megállapítható, hogy a sorozaton belül tapasztalt legmagasabb membránellenállást és legkisebb tiszta vízfluxust eredményező 5 m/m% szén nanocső tartalmú $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{5\%}$ kompozitmembrán hidrofilítása – melynek értéke a kompozitmembránok közül a legalacsonyabb volt – ellensúlyozhatta a negatív töltésű CNT-k jelenlétéből származó kedvező elektrosztatikus kölcsönhatásokat. A $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{5\%}$ kompozitmembránhoz tartozó fluxusgörbe lefutása (11. ábra) szintén arra utal, hogy az 5 m/m% CNT-tartalom csak a szűrés kezdeti szakaszában ($\text{VRR} = 1\text{--}2$) gátolta az olajcseppek membránfelületen történő megtapadását. A $\text{VRR} = 2$ elérése után a koncentrálnálódó olajos szennyeződések intenzíven megtapadtak a membrán felületén, ami magas reverzibilis és teljes szűrési ellenállásokhoz vezetett (13. ábra), és végül a fluxus kissé alacsonyabb lett, mint a tisztán TiO_2 bevonatú membrán esetében (11. ábra). Egy nemrég publikált tanulmányban hasonló megfigyeléseket tettek Hudaib és munkatársai [Hudaib, B. és mtsi., 2022], akik arról számoltak be, hogy a PVDF/MWCNT/polipirrol membránok esetében a 0,0025%, 0,05% és 0,1% CNT-tartalom mellett csökkenő teljes szűrési ellenállást figyeltek meg, azonban 0,3% CNT-tartalom mellett már a szén nanocső kedvező hatása csökkent, és magasabb szűrési ellenállásokat mértek egy szintetikus finomítói szennyvíz szűrése során. Érdekes ugyanakkor megjegyezni, hogy az általuk használt kompozitmembránok TiO_2 részecskéket nem tartalmaztak.

A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a membránokon alkalmazott felületmódosítás jelentősen képes javítani a fluxusértékeket, és csökkenteni a szűrési ellenállásokat a nanorészecskéket nem tartalmazó membránokhoz viszonyítva olajemulziók szűrését illetően. A legnagyobb fluxusértéket a 2 m/m% szén nanocsövet tartalmazó TiO_2/CNT nanokompozittal felületmódosított membrán biztosította, mely közel négyszer nagyobb

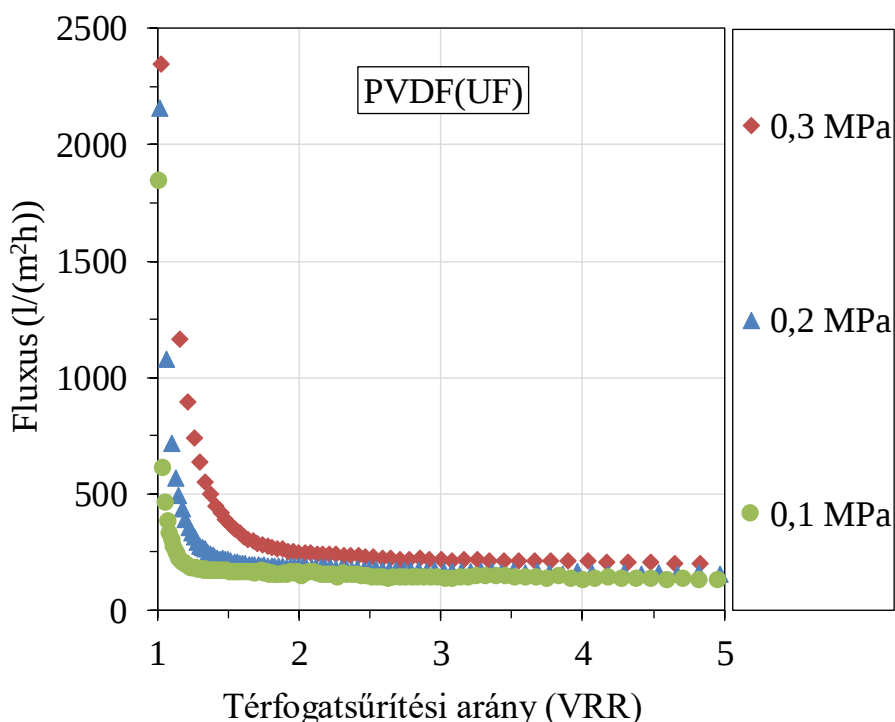
értéknek adódott a módosítatlan membránhoz képest az alkalmazott 0,1 MPa transzmembrán nyomás esetében. A továbbiakban azt vizsgáltam, hogy a transzmembrán nyomás növelésével tovább fokozható-e az elérhető fluxus a 2 m/m% szén nanocsövet tartalmazó kompozitmembrán esetében.

5.1.3. Különböző transzmembrán nyomások hatása a szűrési tulajdonságokra és a tisztítási hatékonyságra

Számos publikáció található a szakirodalomban, amely olajtartalmú szennyvizek membránszűrése során csak korlátozott mértékű fluxusnövekedésről számol be nagyobb transzmembrán nyomás alkalmazása esetén, amelynek oka egyrészt, hogy a nagyobb nyomás hatására egy kompaktabb hidrofób olajréteg alakul ki a membrán felszínén, ami lecsökkenti annak hidraulikus áteresztőképességét. Másrészt a szennyvízben jelenlévő, könnyebben deformálható olajcseppek nagyobb mértékben képesek a pórusokba bejutva a membránt eltömíteni, amely ugyancsak a fluxus csökkenéséhez vezet [Moslehyani, A. és mtsi., 2015; Darvishzadeh, T., és Priezjev, N. V., 2012; Abadikhah, H. és mtsi., 2015]. Hu és munkatársai ultraszűrő PVDF membránok vonatkozásában vizsgálták a különböző transzmembrán nyomások (1-6 bar) hatását a fluxusváltozásra 0,5 és 5 v/v%-os olajemulziók szűrése során (az olajemulzió összetétele motorolaj, felületaktív anyag és desztillált víz volt). Ezen felül vizsgálták a szűrések során alkalmazott különböző hőmérsékleteknek a fluxusokra gyakorolt hatását is. Tanulmányukban megállapították egyrészt, hogy kisebb olajemulzió koncentráció (0,5 v/v%) esetén a fluxus egyenletesen nő a transzmembrán nyomás emelésével egy bizonyos határig (kritikus nyomás). Ezzel szemben nagyobb olajemulzió koncentráció (5 v/v%) esetén már 2 bar transzmembrán nyomás felett a membránfelületen kialakuló hidrofób „gélréteg” kialakulása válik befolyásoló tényezővé a fluxust illetően. Eredményük rámutat továbbá arra is, hogy a hőmérséklet növelése előnyös a szűrés során mind a kisebb, mind a nagyobb olajemulzió koncentráció esetén, illetve, hogy a kémiai oxigénigényre vonatkozó visszatartások csökkentek amikor a transzmembrán nyomás a kritikus érték felett volt [Hu, X. és mtsi., 2004].

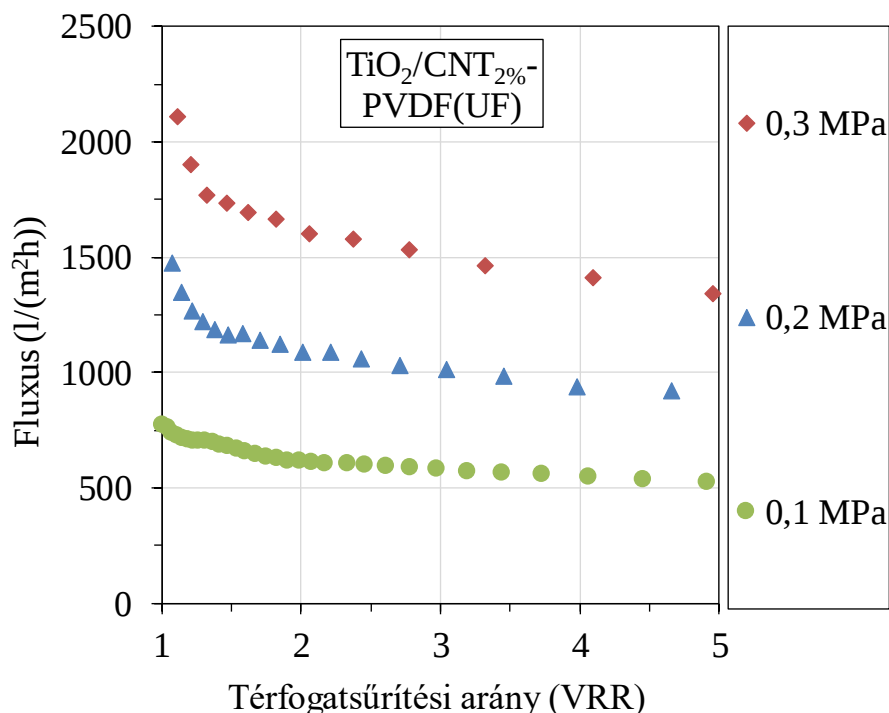
Ebből adódóan érdemesnek tartottuk megvizsgálni és összehasonlítani azt, hogy a kereskedelmi (módosítatlan) PVDF(UF) membrán és TiO₂/CNT₂% kompozittal felületmódosított PVDF(UF) membrán esetében a transzmembrán nyomás emelésével (0,1, 0,2 és 0,3 MPa) hogyan változnak az elérhető fluxusok, a tisztítási hatékonyságok, illetve a szűrési ellenállások az olajemulziók szűrése során. A 14. ábrán a módosítatlan membránokkal, a különböző

transzmembrán nyomásértékek alkalmazása mellett mért fluxusgörbék láthatók a térfogsűrítési arány függvényében.



14. ábra: Módosítatlan PVDF(UF) membrán alkalmazásakor mért fluxusgörbék a térfogsűrítési arány függvényében, különböző (0,1, 0,2 és 0,3 MPa) transzmembrán nyomások esetén (100 mg/l extrahálható olajtartalmú emulziók az 1. típusú kőolajból)

Ahogy az a 14. ábrán látható, a kezeletlen PVDF membrán esetében a fluxus növekedése mérsékelt volt a transzmembrán nyomás emelésének hatására: VRR = 5 mellett, 0,1, 0,2 és 0,3 MPa nyomás esetén 130, 155 és 190 l/(m²h) értékeket mértem. Ezzel szemben a TiO₂/CNT₂% nanokompozit-bevonatú PVDF(UF) membrán esetében a fluxusok (15. ábra) jelentősen növekedtek a transzmembrán nyomás emelésével: 510, 900 és 1340 l/(m²h) fluxusértékeket mértem 0,1, 0,2 és 0,3 MPa nyomások alkalmazásakor (VRR = 5).

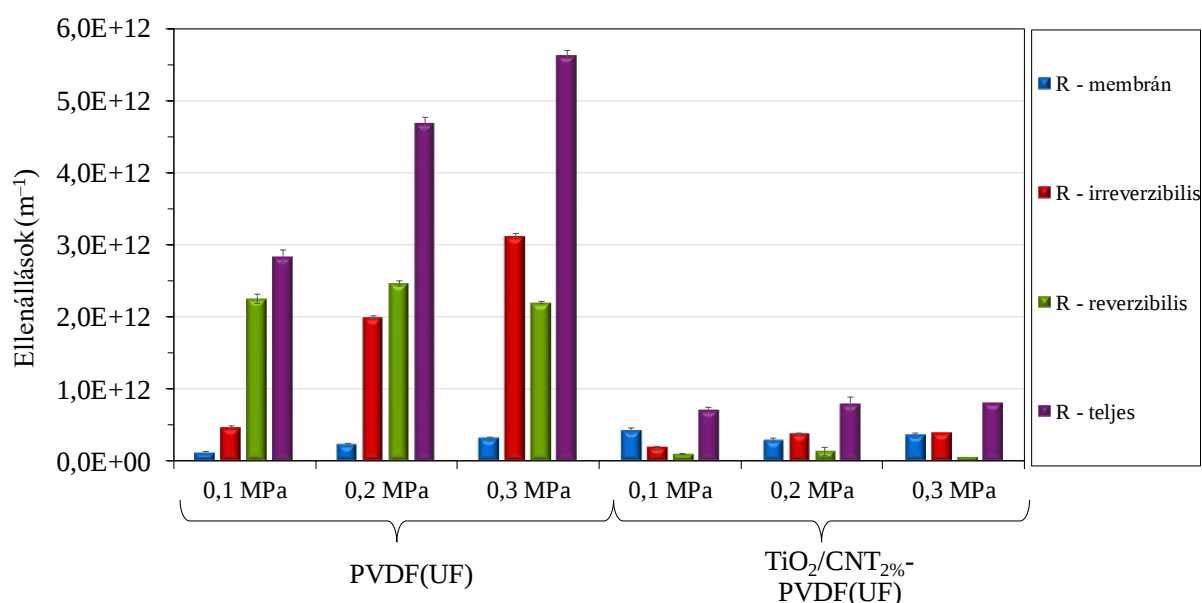


15. ábra: 2 m/m% szén nanocső tartalmú $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{2\%}$ nanokompozittal felületmódosított PVDF(UF) membrán alkalmazásakor mért fluxusgörbék a térfogatsűrítési arány függvényében, különböző (0,1, 0,2 és 0,3 MPa) transzmembrán nyomások esetén (100 mg/l extrahálható olajtartalmú emulziók az 1. típusú kőolajból)

A kezeletlen PVDF membrán esetében a fluxusok már a szűrés kezdetétől intenzíven csökkentek, annak ellenére, hogy a kezdeti értékek viszonylag magasak voltak. VRR = 2-nél a fluxusok 160, 190 és 250 l/(m²h) alá csökkentek 0,1, 0,2 és 0,3 MPa nyomás alkalmazása mellett, ami igazolja, hogy a kezeletlen membrán felületén gyorsan kialakulhat egy hidrofób olajos réteg. Ez arra utal, hogy nagyobb transzmembrán nyomáson fokozottabb membráneltömődés léphet fel. Ezzel szemben a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{2\%}$ kompozittal bevont PVDF(UF) membrán által biztosított fluxusértékek nemcsak a kísérletek kezdetén voltak jelentősen magasabbak, hanem magas értékeken is stabilizálódtak. A szűrési kísérletek végéig a fluxusok 0,2 és 0,3 MPa nyomás mellett a 0,1 MPa nyomáson mért fluxushoz képest közel kétszeres, illetve háromszoros értéken maradtak. A módosítatlan PVDF(UF) membrán és a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{2\%}$ kompozittal bevont membrán fluxusértékeinek összehasonlítása alapján megállapítható, hogy a módosított membránokkal 4–7-szer magasabb fluxusok érhetőek el, a transzmembrán nyomás függvényében (0,1, 0,2 és 0,3 MPa nyomás mellett a mért fluxusértékek 510, 900 és 1340 l/(m²h)-nak adódtak). A kapott eredmények jelentőségének kiemelése érdekében érdemes azokat összevetni egy nemrég megjelent tanulmány eredményeivel, amiben PVDF–MWCNT

membránokkal végeztek olajemulzió-szűrést négy különböző transzmembrán nyomáson (0,1, 0,2, 0,3 és 0,4 MPa). A publikált eredmények szerint, a fluxusértékek 0,1 MPa nyomás mellett ~380 és 665 l/(m²h) között alakultak, attól függően, hogy milyen mennyiségű és milyen felületi tulajdonságú MWCNT-eket alkalmaztak. A transzmembrán nyomás négyszeresére növelése ellenére a fluxusnövekedés mértéke minden esetben <2,5% volt, és a legmagasabb elért fluxus is mindössze ~675 l/(m²h) volt, a legnagyobb (0,4 MPa) nyomás alkalmazása esetén [Hudaib, B. és mtsi., 2022].

A 16. ábrán a különböző transzmembrán nyomások alkalmazása mellett meghatározott szűrési ellenállások láthatók mind a módosítatlan mind a TiO₂/CNT_{2%} kompozittal bevont PVDF(UF) membrán vonatkozásában. Megfigyelhető, hogy a nagyobb transzmembrán nyomás alkalmazásakor a módosítatlan membránok teljes szűrési ellenállása jelentősen növekszik. Ezzel ellentétben a nanokompozittal módosított membránnál csak minimális mértékben nőtt a teljes szűrési ellenállás értéke.

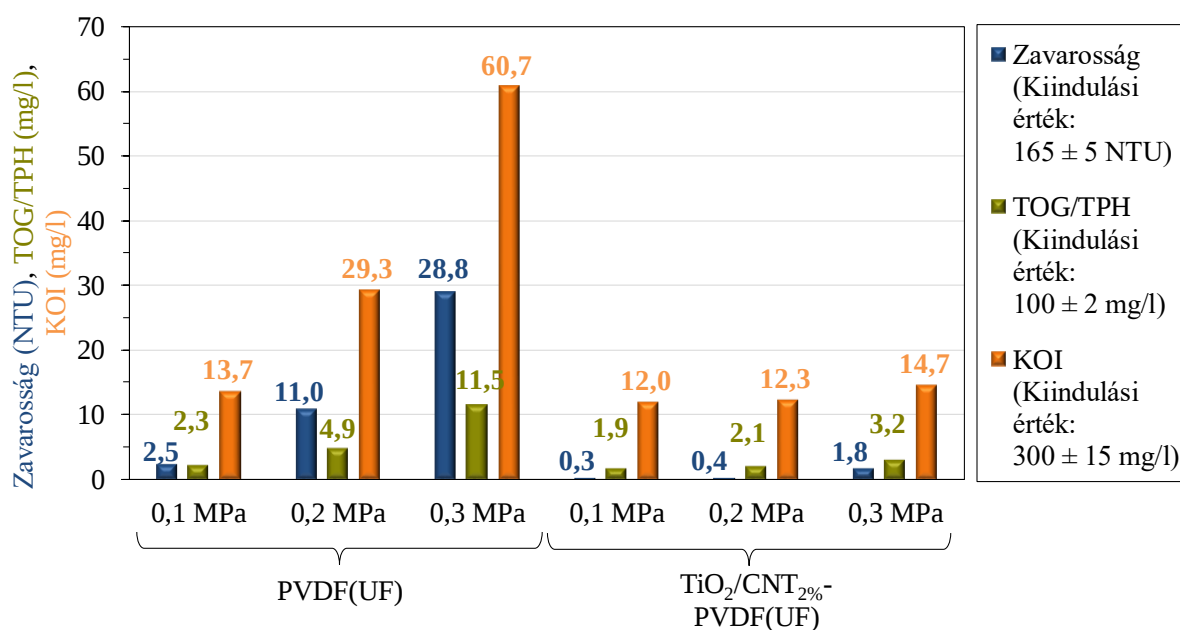


16. ábra: A módosítatlan és a 2 m/m%-ban szén nanocsövet tartalmazó TiO₂/CNT nanokompozittal felületmódosított PVDF(UF) membránok alkalmazásakor meghatározott szűrési ellenállások különböző (0,1, 0,2 és 0,3 MPa) transzmembrán nyomások esetén, 100 mg/l extrahálható olajtartalmú olajemulziók szűrése során

Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a nagyobb nyomásérték nemcsak a kompaktabb hidrofób réteg gyorsabb és nagyobb mértékű kialakulását idézte elő a módosítatlan PVDF membrán esetén, hanem tartósabban megtapadó szennyeződéseket és/vagy intenzívebb póruseltömődést is eredményezett. Megfigyelhető, hogy a teljes szűrési ellenállás növekedése

elsősorban az irreverzibilis ellenállás értékének a csaknem hétszeresére történő emelkedéséből adódik (a 0,1 és 0,3 MPa nyomáson mért értékek összehasonlítása alapján), míg a reverzibilis ellenállás értéke szinte változatlan maradt. A megnövekedett irreverzibilis ellenállások rendkívül alacsony fluxus-visszanyerési arányokat is eredményeztek: 20%, 10% és 9% volt 0,1, 0,2 és 0,3 MPa nyomáson. A $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{2\%}$ kompozitmembrán esetében viszont sikerült megakadályozni az olajcseppek tartós megtapadását a membránfelületen, amelynek eredményeként nemcsak a fluxusok voltak kiemelkedőek, hanem jelentősen nagyobb fluxus-visszanyerési arányokat (FRR) is biztosított a kompozitbevonat: 0,1, 0,2 és 0,3 MPa nyomáson az FRR értékek 68%, 43% és 47% voltak.

A 17. ábrán a módosítatlan és a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{2\%}$ kompozittal felületmódosított membránokkal végzett szűrési kísérletek során keletkező szűrletek szennyezőanyag tartalmát láthatjuk (a zavarosság, a TOG/TPH és a kémiai oxigénigény értékeit), a különböző transzmembrán nyomások alkalmazása esetén.



17. ábra: A módosítatlan és a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{2\%}$ kompozittal felületmódosított PVDF(UF) membránok alkalmazásakor keletkező szűrletek zavarosságértékei, TOG/TPH értékei, illetve KOI értékei, különböző (0,1, 0,2 és 0,3 MPa) transzmembrán nyomások alkalmazása esetén (VRR = 5; 100 mg/l extrahálható olajtartalmú emulziók az 1. típusú kőolajból)

A 0,1 MPa nyomáson végzett szűrés tisztítási hatékonyságának vizsgálata alapján megállapítható, hogy a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{2\%}$ kompozit bevonat mindhárom analitikai módszer szerint kedvezően befolyásolta a szennyezőanyag-eltávolítás mértékét. A legjelentősebb javulás a

zavarosság értékeiben figyelhető meg, ahol a kezdeti 165 ± 5 NTU érték 0,3 NTU-ra csökkent (módosítatlan membrán esetén ez az érték 2,5 NTU volt). Érdekes továbbá megfigyelni, hogy míg a módosítatlan membránnal végzett kísérletek nagyobb transzmembrán nyomásokon lényegesen szennyezettebb permeátumokat eredményeztek, addig a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{2\%}$ -kal bevont membrán esetében még nagyobb transzmembrán nyomások mellett is viszonylag alacsony szennyeződésértékeket mértem. Például 0,3 MPa transzmembrán nyomáson a kezeletlen membrán permeátumának a zavarossága (28,8 NTU) ~16-szor magasabb volt, mint a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{2\%}$ kompozittal bevont membrán szűrletének a zavarossága (1,8 NTU). Érdekes ezen a ponton összehasonlítani a 2.2.2. fejezetben bemutatott különböző ipari tevékenységek során keletkező olajtartalmú szennyvizek kibocsátási határértékeit – amit a 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet rögzít – a membránszűrés során kapott permeátumok szennyezőanyag tartalmával. Látható, hogy míg a rendeletben rögzített összes olajtartalomra (TOG/TPH) vonatkozó határértékek jellemzően 3–10 mg/l tartományba esnek, addig a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{2\%}$ kompozitmembránnal végzett tisztítási folyamat minden transzmembrán nyomáson (0,1/0,2/0,3 MPa) a határértéknek megfelelő vagy az alatti eredményeket szolgáltatott. Az összes olaj- és zsírtartalom a mért értékek alapján 1,9, 2,1 és 3,2 mg/l volt.

Az elért tisztítási hatékonyságok az alábbiak szerint foglalhatók össze. A módosítatlan membrán esetében, a transzmembrán nyomástól függően (0,1/0,2/0,3 MPa), a következő tisztítási hatékonyságokat számítottam:

- Zavarosság: 98,5% / 93,3% / 82,5%
- Kémiai oxigénigény: 95,4% / 90,2% / 79,8%
- Összes olaj és zsírtartalom: 97,7% / 95,1% / 88,5%

míg a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{2\%}$ nanokompozit membrán esetében 0,1/0,2/0,3 MPa transzmembrán nyomás alkalmazásával:

- Zavarosság: 99,8% / 99,7% / 98,9%
- Kémiai oxigénigény: 96,0% / 95,9% / 95,1%
- Összes olaj és zsírtartalom: 98,1% / 97,9% / 96,8%.

Az eredmények igazolják, hogy a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{2\%}$ nanokompozittal módosított membránfelület kedvező hatású az olajtartalmú szennyeződések visszatartását illetően, amely nagyobb transzmembrán nyomások mellett még jelentősebbé válik.

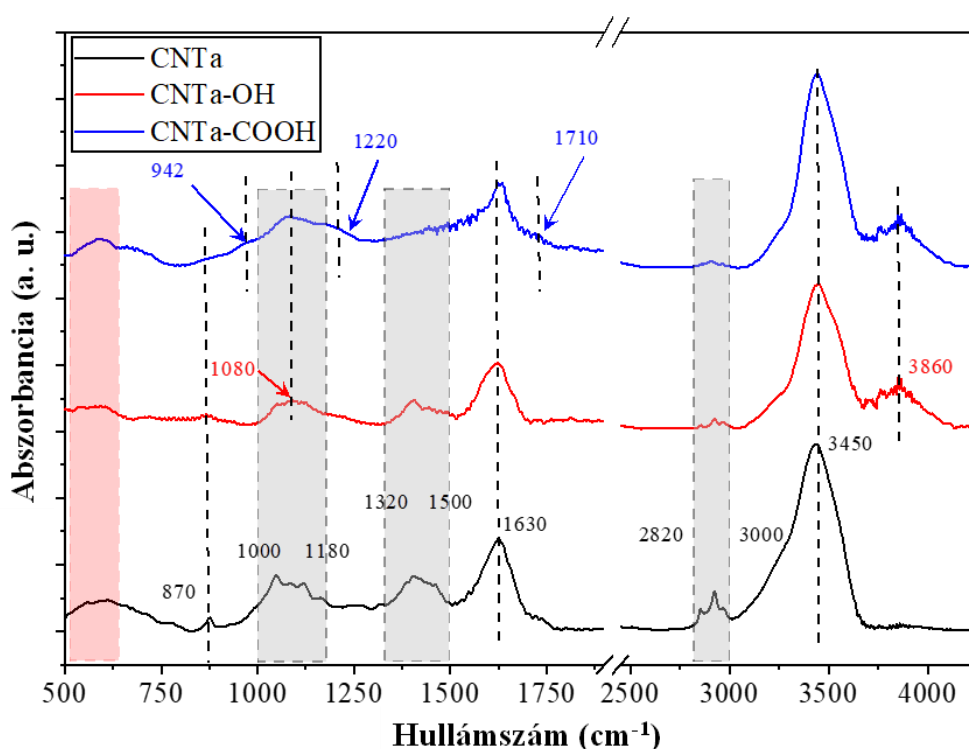
5.2. Különböző, funkcionális szén nanocsöveket tartalmazó TiO₂/CNT kompozitokkal módosított PVDF membránok alkalmazása olajemulziók membránszűrésére

5.2.1. Funkcionális szén nanocsövek FT-IR-rel történő jellemzése

Az előző fejezetben láthattuk, hogy 2 m/m%-ban szén nanocsövet tartalmazó TiO₂/CNT kompozittal módosított membránokkal jelentős fluxusnövekedés érhető el olajemulziók membránszűrése során a módosítatlan és a csak TiO₂-ot tartalmazó membránokhoz képest. Kutatásom következő szakaszában azt vizsgáltam, hogy a szűrés hatékonyság tovább növelhető-e abban az esetben, ha a TiO₂/CNT_{2%} kompozitban lévő szén nanocsövek poláros, oxigéntartalmú funkciós csoportokkal is rendelkeznek, mivel ezek feltételezhetően kevésbé hidrofóbbá (akár hidrofillé), illetve még negatívabbá tehetik a felületet. A membránfelületek TiO₂/CNT kompozittal történő módosításához hat különböző, többfalú „sima” (vagyis nem funkcionális) és funkciós csoportokat is tartalmazó szén nanocsövet használtam fel. Annak érdekében, hogy képet kapjak a szén nanocsövek felületén kialakuló funkciós csoportok kémiai jellegzetességeit illetően, FT-IR mérésekre került sor.

A nem funkcionális CNT_a és CNT_b minták IR spektrumain jól láthatóak a funkcionális változataikhoz képest mutató eltérések, miközben bizonyos hasonlóságok is megfigyelhetők voltak. Az 18. ábrán látható CNT_a minta esetében a 870 cm⁻¹ és 1630 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő, a szén nanocsövekre jellemző jellegzetes rezgési sávok voltak megfigyelhetők, amelyek a funkcionálisítás után is fennmaradtak [Kim, J. Y., 2009]. A 1000–1180 cm⁻¹ közötti tartományban található sávok különböző C–O rezgésekhez köthetők, amelyek a szintézis során használt vegyületekből származó különféle funkciós csoportokhoz (pl. éterek és észterek) kapcsolódhatnak [Kim, U. J. és mtsi., 2005]. Azonban a kezelt CNT_a esetében ezek feltételezhetően dominánsan apoláros funkciós csoportok voltak, amit a keskenyebb O–H sáv (3450 cm⁻¹) és a 3860 cm⁻¹-nél található sáv hiánya is alátámaszt [Efimov, A. M. és mtsi., 2003]. Az utóbbi egyértelmű jele a hidrogénkötések jelenlétének. Ennek ellenére az O–H rezgési sáv jelenléte meglepő a kezelt CNT_a mintában, ami vízádszorpcióra utalhat. A 2820–3000 cm⁻¹ közötti sávok a telített C–H kötések jelenlétét jelzik [Hastings, S. H. és mtsi., 1952], melyek relatív intenzitása csökkent a funkcionálisítási folyamat során (CNT_a–OH, CNT_a–COOH). A 1320–1500 cm⁻¹ közötti, összetett átfedő IR jelek számos funkciós csoporthoz és rezgési módhoz köthetők, amelyeket a szén nanocsövek ujjenyomat-régiójának tekintenek [Kim, U. J. és mtsi., 2005], ezért az említett hullámszám

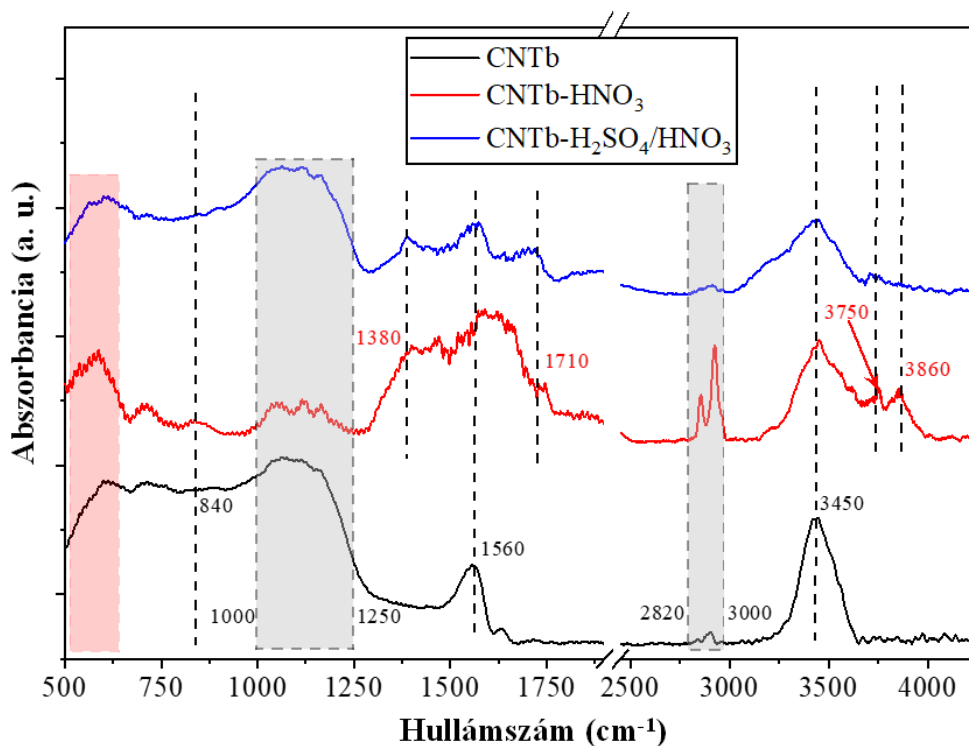
tartomány vizsgálatára nem térek ki részletesen. Azonban egyértelmű, hogy a felület polaritásának növekedésével a jel intenzitása csökkent. Jól megfigyelhető a CNT_a-OH minta esetében, hogy az 1000–1180 cm⁻¹ tartományban a jel erősödött, és egy élesebb csúcs jelent meg 1080 cm⁻¹-nél, amely az alkoholok C–O kötéseinek rezgésére jellemző, igazolva a sikeres funkcionálizálást [De Menezes, B. R. C. és mtsi., 2018], ami a CNT_a-COOH mintánál is megjelent. A CNT_a-COOH nanocsőnél további három új jel is megjelent a spektrumban: a 942 cm⁻¹-es hullámszámnál jelentkező csúcs a karboxil csoporthoz köthető –OH csoport (wagging típusú) rezgéséhez társítható, míg az 1220 cm⁻¹-es hullámszámnál jelentkező a karboxil csoporton belüli –OH (stretching típusú) rezgésre utal, a harmadik pedig egy vállként jelentkező csúcs 1710 cm⁻¹-nél, amely a –COOH csoportokban található C=O kötéshez kapcsolható [De Menezes, B. R. C. és mtsi., 2018]. Fontos megemlíteni, hogy a korábban említett jelek jelenléte nem zárja ki az aldehidek és a ketonok lehetséges előfordulását a nanocsövek felületén.



58. ábra: A CNT_a, CNT_a-OH és CNT_a-COOH szén nanocsövek IR spektrumai

A CNT_b minta (19. ábra) esetében az alapvető spektrális jellemzők hasonlóak voltak a CNT_a mintáéhoz. A 840 cm⁻¹ és 1560 cm⁻¹ hullámszámnál a szén nanocsövekre jellemző alapvető rezgési sávok voltak megfigyelhetők. Emellett egy O–H rezgési sáv (3450 cm⁻¹) is megjelent, valamint az 1000–1250 cm⁻¹ tartományban a C–O kötések jelei is kimutathatók voltak. A CNT_a

sorozat funkcionális mintáihoz hasonlóan, a CNT_b oxidált mintáiban is megfigyelhető volt a 1710 cm⁻¹-nél jelentkező vállcsúcs, ami a nanocső felszínén sikeresen kialakított karboxilcsoportokra utalhat. Az oxidációs folyamat sikerességét a 3750 és 3860 cm⁻¹-nél megjelenő jelek is alátámasztják, amelyek a poláris csoportokból származó hidrogénkötések jelenlétére utalnak.



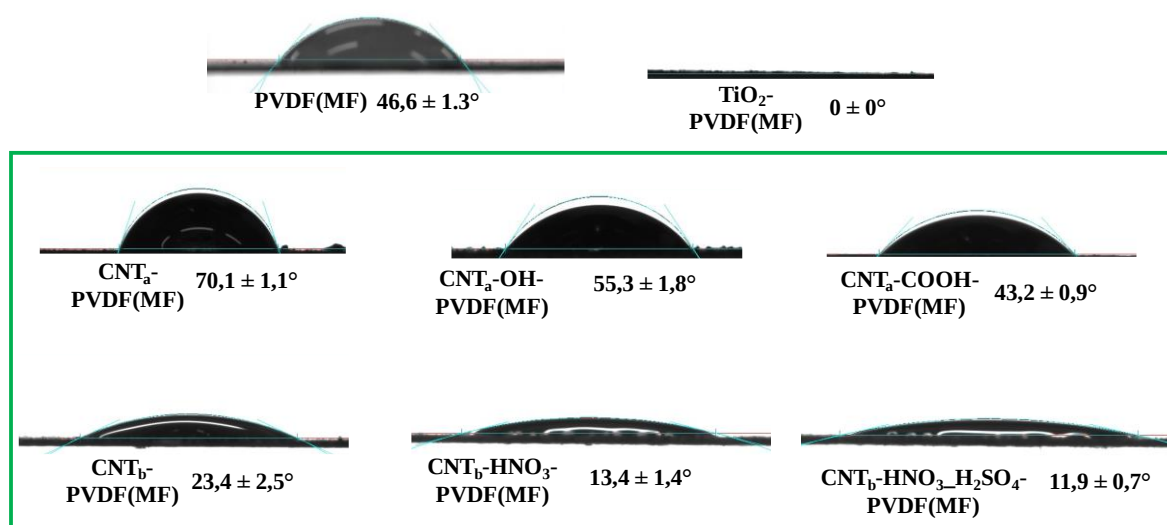
69. ábra: CNT_b, valamint a különböző savas kezelést követően kapott funkcionális szén nanocsövek IR spektrumai

Összeségében megállapítható, hogy mind a kereskedelmi forgalomban vásárolt funkcionális szén nanocsövek (CNT_a-OH, CNT_a-COOH), mind az oxidáción átesett szén nanocsövek (CNT_b-HNO₃ és CNT_b-H₂SO₄/HNO₃) felületei bizonyíthatóan tartalmaznak poláris (-OH, -COOH) funkciós csoportokat.

5.2.2. Az alkalmazott nanorészecskék hidrofilitásának vizsgálata

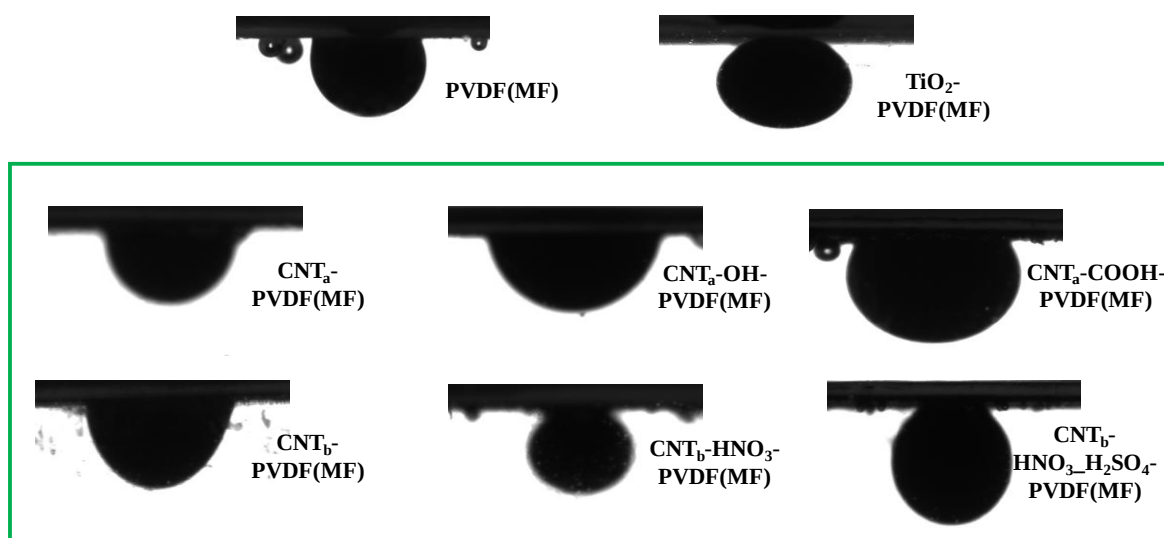
A TiO₂/CNT kompozitmembránok előállításához használt szén nanocsövek, a PVDF referenciamembrán és a TiO₂ nanorészecskék hidrofilitási tulajdonságait mind WCA (water contact angle), mind pedig UWCA (underwater contact angle) módszerrel vizsgáltam. A két

mérési eljárás fő különbsége a környezeti feltételekben rejlik: a WCA esetén a mérés levegőben történik, ahol egy vízcseppet közvetlenül a száraz membránfelületre cseppentünk, így a felület hidofil/hidrofób jellegének mértékéről kapunk információt. Míg az UWCA mérést vízzel telített környezetben végezzük, a vizsgált felületre víz alatt egy olajcseppet juttatunk (a 4.4. fejezetben részletezettek szerint), így a víz alatti olajcsepp és a nedves membránfelület közötti kölcsönhatást (oleofil/oleofób jelleget) tudjuk vizsgálni. A WCA mérések eredményei a 20. ábrán, míg az UWCA felvételek a 21. ábrán láthatók.



20. ábra: A módosítatlan, a TiO₂-dal, és a CNT_a illetve CNT_b sorozat szén nanocsöveivel módosított PVDF(MF) membránok felületén lévő vízcseppek és a meghatározott kontaktszögértékek

A két mérési módszerrel igazolható volt a TiO₂-al bevont felület nagyfokú hidrofilitása, illetve oleofób jellege. A száraz membránfelületre cseppentett vízcsepp azonnal szétterült (kontaktszög: 0°), míg a vízzel telített környezetben lévő olajcsepp a hidofil felületen gömb alakban megült, erős taszítást mutatva. A CNT_a sorozat szén nanocsöveinek WCA mérései alátámasztják a poláros funkciós csoportok jelenlétét, mivel a hidroxil- és karboxilcsoportokkal funkcionizált szén nanocsövek kisebb kontaktszög értékeket mutatnak ($55,3 \pm 1,8^\circ$ illetve $43,2 \pm 0,9^\circ$) a nem funkcionizált szén nanocsőhöz képest ($70,1 \pm 1,1^\circ$). Hasonló trendet tükröznek az UWCA mérések fényképei is (a funkcionizált CNT-k jellemzően kevésbé voltak oleofilek, mint a nem funkcionizált szén nanocsövek).

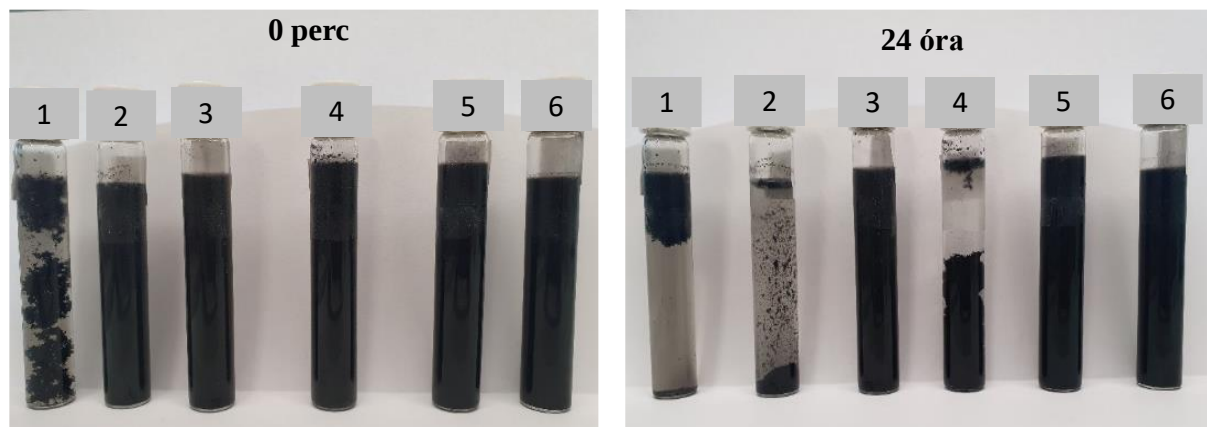


21. ábra: A módosítatlan, a TiO_2 -dal, és a CNT_a illetve CNT_b sorozat szén nanocsöveivel módosított PVDF(MF) membránok felületén lévő olajcseppek vízzel telített környezetben

A CNT_b sorozat esetében a WCA mérések azt mutatják, hogy az oxidáció során kialakult funkcionális csoportok miatt csökkentek a kontaktszögek, de az alap szén nanocső hidrofilitása sem tűnik jelentősen kisebbnek a funkcionális változatokhoz képest. Ezt az ellentmondást részben árnyalja a víz alatti (UWCA) méréssel készült felvétel, ahol a CNT_b -vel borított felületen az olajcsepp hasonló módon terül el, mint a CNT_a esetén, de a $\text{CNT}_b\text{--HNO}_3$ és a $\text{CNT}_b\text{--H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ szén nanocsövek egyaránt jelentős olajtaszítást (oleofób jelleget) mutattak.

Annak érdekében, hogy további információkat szerezzek a szén nanocsövek felületének hidrofilitásáról, a nem funkcionális és a funkcionális szén nanocsövek szuszpenzióinak stabilitását is megvizsgáltam: a magas hidrofilitással rendelkező nanorészecskék hosszabb ideig képesek egyenletesen diszpergálódni, míg a kevésbé hidrofil felületű részecskék gyorsabban aggregálódnak és ülepednek. Ennek érdekében minden szén nanocsőből készítettem egy 400 mg/l-es szuszpenziót ultratiszta vízzel, amelyeket 10 percig ultrahanggal homogenizáltam (*PS 60A, MTechnic GmbH, Németország*). A felvételek a szuszpenziók elkészítésének időpontjában és 24 óra elteltével készültek, ahol az 1-3 sorszámú küvetták jelölik a CNT_a , $\text{CNT}_a\text{--OH}$ és $\text{CNT}_a\text{--COOH}$ mintákat, míg a 4-6-ig sorszámozott küvetták a CNT_b , a $\text{CNT}_b\text{--HNO}_3$ és a $\text{CNT}_b\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ szén nanocső szuszpenziókat (22. ábra). Látható, hogy a CNT_a -val jelölt egyes minta nagyon rövid idő alatt elvesztette stabilitását és gyors aggregálódást mutatott, igazolva ezzel is a csekély mértékű hidrofilitását. 24 óra elteltével hasonló módon szűnt meg a stabilitása a $\text{CNT}_a\text{--OH}$ és CNT_b részecskéknek is, bizonyítva ez utóbbi esetében – összhangban az UWCA

felvételekkel –, hogy ezen részecskék felülete kevésbé hidrofil jellegű, mint a $\text{CNT}_a\text{-COOH}$, a $\text{CNT}_b\text{-HNO}_3$ és a $\text{CNT}_b\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ szén nanocsövek felülete.



22. ábra: A CNT_a (1), $\text{CNT}_a\text{-OH}$ (2), $\text{CNT}_a\text{-COOH}$ (3) és CNT_b (4), $\text{CNT}_b\text{-HNO}_3$ (5), $\text{CNT}_b\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ (6) szén nanocsövek 400 mg/l-es szuszpenziói (ultratiszta vízben) a 10 perces ultrahangos homogenizálás utáni 0. percben és 24 óra elteltével

Az eredmények alapján további kísérleteket végeztem annak vizsgálatára, hogy PVDF membránoknak a polárisabb (hidrofilebb) szén nanocsöveket tartalmazó TiO_2/CNT kompozitokkal történő módosítása milyen hatást gyakorol a membránszeparációs tulajdonságokra az olajemulziók szűrése során.

5.2.3. Olajemulziók membránszűrése, membránfelület-módosítások hatása

A következő fejezetben a membránfelület-módosítások hatását ismertetem az elérhető vízfluxusok, valamint az olajemulzió szűrése során tapasztalt fluxusváltozásokra vonatkozóan.

A vizsgált membránok vízfluxusai (J_w) és az olajemulzió szűrése során kapott fluxusértékek ($J_{\text{emulzió}}^{\text{VRR} = 1,5 \text{ és } \text{VRR} = 5}$) a 9. táblázatban láthatók. Először a membránmódosítások kezdeti vízfluxusra gyakorolt hatásait vizsgáltam. Ahogy várható volt, a legnagyobb fluxusértéket a kezeletlen PVDF(MF) membrán esetében mértem ($5638 \text{ l}/(\text{m}^2\text{h})$), míg a felületmódosítások hatására a fluxusok 22-36%-kal csökkentek, ami abból adódik, hogy a nanorészecskék egy extra ellenállást eredményező réteget képeznek a membránfelületen a víz áramlásával szemben. A TiO_2 -dal és a három különböző $\text{TiO}_2/\text{CNT}_a$ kompozittal felületmódosított membránok viszonylag hasonló vízfluxusokat biztosítottak ($3645 \pm 36 \text{ l}/(\text{m}^2\text{h})$), míg a másik sorozat – 3 különböző $\text{TiO}_2/\text{CNT}_b$ kompozitjával – felületmódosított membránjai jelentősen magasabb vízfluxusokat eredményeztek ($4146\text{--}4419 \text{ l}/(\text{m}^2\text{h})$).

Megállapítható, hogy a két sorozat (a és b) funkcionált szén nanocsövei nem gyakorolnak jelentős hatást az alkalmazott TiO₂/CNT kompozitokkal elérhető vízfluxusokra. Azonban az emulziók szűrése során, a VRR = 1,5 értéknél mért fluxusokat összehasonlítva már megfigyelhető, hogy a funkcionizált szén nanocsöveket tartalmazó membránok (TiO₂/CNT_a-OH-PVDF(MF), TiO₂/CNT_a-COOH-PVDF(MF), TiO₂/CNT_b-HNO₃-PVDF(MF) és TiO₂/CNT_b-HNO₃_H₂SO₄-PVDF(MF)) lényegesen magasabb fluxusértékeket biztosítottak, mint a nem funkcionizált CNT-ket tartalmazó kompozitmembránok (TiO₂/CNT_a-PVDF(MF) és TiO₂/CNT_b-PVDF(MF)), ami egyértelműen jelzi a szén nanocsövek felületmódosításának előnyös hatását.

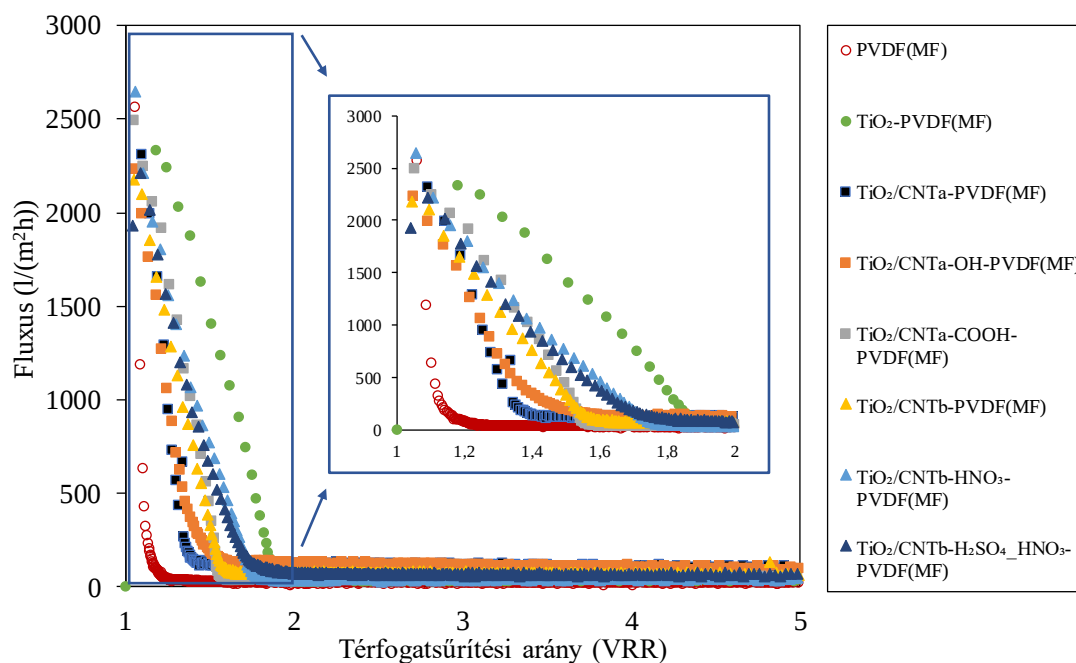
9. táblázat: Az ultratiszta víz fluxusai, valamint az olajemulzió-szűrések során a VRR = 1,5 és VRR = 5 értékeknél mért fluxusértékek a módosított és a módosítatlan PVDF(MF) membránok esetében

Membránok	J _w (l/(m ² h))	J _{emulzió} VRR = 1,5 (l/(m ² h))	J _{emulzió} VRR = 5 (l/(m ² h))
PVDF(MF)	5638	30	24
TiO ₂ - PVDF(MF)	3608	1406	37
TiO ₂ /CNT _a - PVDF(MF)	3626	117	104
TiO ₂ /CNT _a -OH- PVDF(MF)	3681	194	104
TiO ₂ /CNT _a -COOH- PVDF(MF)	3678	455	49
TiO ₂ /CNT _b - PVDF(MF)	4146	333	58
TiO ₂ /CNT _b -HNO ₃ - PVDF(MF)	4419	774	45
TiO ₂ /CNT _b -HNO ₃ _H ₂ SO ₄ - PVDF(MF)	4255	678	69

A kilencedik táblázat az olajemulziók szűrésének a végén (VRR = 5) mért fluxusértékeket is tartalmazza. Kijelenthető, hogy a referencia PVDF(MF) membránhoz képest (24 l/(m²h)) minden nanorészecskével módosított membrán esetében nagyobb végső fluxusértéket kaptunk (37–104 l/(m²h)). A TiO₂ bevonat körülbelül 50%-os fluxusnövekedést eredményezett (37 l/(m²h)), míg az összes vizsgált TiO₂/CNT kompozitbevonat ennél is kedvezőbb hatást mutatott, akár négyszer magasabb fluxusértékeket biztosítva (45–104 l/(m²h)) a bevonat nélküli membránhoz képest. Érdekes ezen a ponton visszautalni az 5.1.2. számú fejezetben bemutatott eredményekre, ahol azonos transzmembrán nyomásérték mellett (0,1 MPa) jelentősen nagyobb, akár 510 l/(m²h)-ás fluxusértékeket is sikerült elérni 2 m/m%-ban szén nanocsövet tartalmazó TiO₂/CNT kompozittal felületmódosított PVDF(UF) membránnal az olajemulzió szűrése során.

Az eltérés magyarázata elsősorban a kísérletekhez használt olaj változásában keresendő, ami később részletes kifejtésre fog kerülni.

Az eredmények további értelmezéséhez összehasonlítottam a referencia (kezeletlen), a TiO_2 -dal és a TiO_2/CNT nanokompozitokkal módosított PVDF(MF) membránok alkalmazáskor rögzített fluxusgörbéket, amiket a 23. ábrán mutatok be (két különböző tartományban: $\text{VRR} = 5$ és $\text{VRR} = 2$ maximális értékeket beállítva az x tengelyen). Általánosságban elmondható, hogy minden membrán esetében egy éles, gyors lefutású fluxuscsökkenés volt tapasztalható, aminek következtében már $\text{VRR} = 2$ térfogat sűrítési aránynál kialakult a közel állandósult fluxusérték. A leggyorsabb és legnagyobb mértékű fluxuscsökkenés a referenciamembránnál volt tapasztalható. Viszonylag magas kezdeti vízfluxus ($5638 \text{ l}/(\text{m}^2\text{h})$) értéke ellenére már $\text{VRR} = 1,1$ -es térfogatsűrítési aránynál a fluxus csökkenési aránya (FDR értéke) elérte a 90%-ot. Ezzel szemben a TiO_2 -al módosított membrán esetében volt a leglassabb a fluxuscsökkenés, ahol a 90%-os FDR értéket csak $\sim 1,8$ -as térfogatsűrítési aránynál értem el. Ezen két membrán esetében a $\text{VRR} = 1,5$ értéknél mért fluxusok rendre 30 és $1406 \text{ l}/(\text{m}^2\text{h})$ voltak. A TiO_2/CNT kompozit membránokkal elért fluxusok pedig – ezen a kezdeti szakaszon – a módosítatlan és a TiO_2 -dal módosított membránok által biztosított fluxusértékek közé estek.



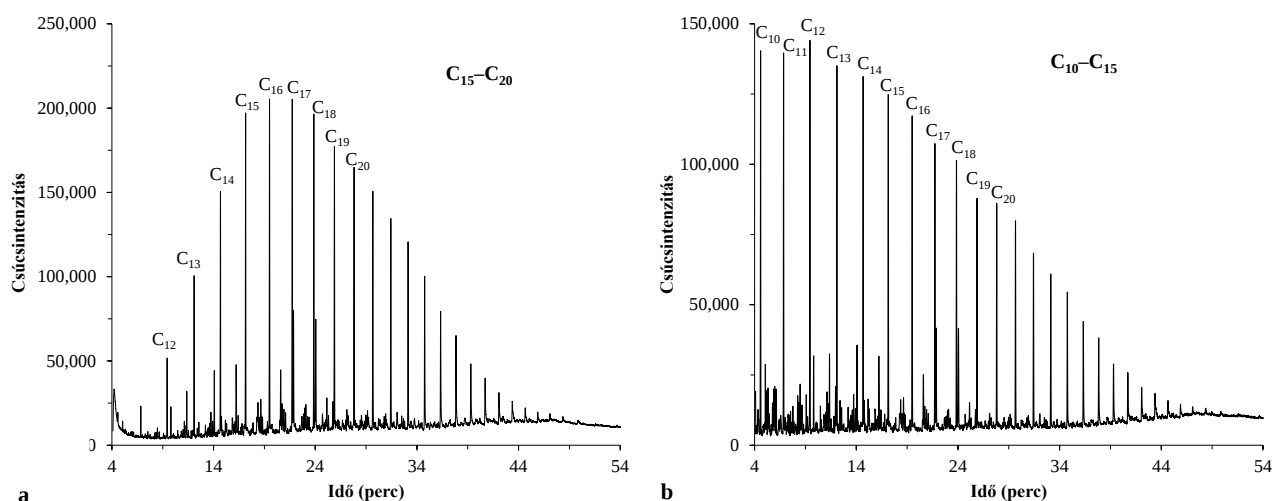
23. ábra: A módosítatlan, a TiO_2 -dal és a különböző szén nanocsöveket 2 m/m%-ban tartalmazó TiO_2/CNT nanokompozitokkal módosított PVDF(MF) membránok alkalmazáskor mért fluxusgörbék a térfogatsűrítési arány függvényében (transzmembrán nyomás: 0,1 MPa; 100 mg/l extrahálható olajtartalmú emulziók a 2. típusú kőolajból)

Az 5.1.2. fejezetben bemutatott eredményekkel összevetve – ahol a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{2\%}$ kompozitmembránnal még $\text{VRR} = 5$ értéknél is viszonylag magas fluxusértéket ($510 \text{ l}/(\text{m}^2\text{h})$) és csupán $\sim 40\%$ -os FDR értéket mértünk – ezek az eredmények bizonyos mértékben ellentmondásosak. Hasonlóság ugyanakkor, hogy a TiO_2/CNT kompozitmembránok mindkét mérési sorozatban körülbelül 2,8–4-szeres fluxusnövekedést eredményeztek a módosítatlan PVDF és a TiO_2 -al felület módosított PVDF membránokhoz képest.

Amint azt a 4.3. módszertani fejezetben már említettem, a második mérési szakasz során a membránszűrésekhez használt olajemulzió előállításához – ugyan azonos forrásból, de – új kőolaj mintát használtam. A két olajminta esetleges összetételbeli különbségének elemzéséhez GC-MS mérést végeztünk, melynek eredménye magyarázatot adhat a TiO_2/CNT kompozit bevonatok kevésbé hatékony fluxusnövelő hatásának okaira a szűrések kezdeti szakaszában, valamint a szűrési kísérletek végén ($\text{VRR} = 5$) mért jelentősen alacsonyabb fluxusértékekre. A kőolajminták összetételének elemzését a következő fejezetben mutatom be.

5.2.4. A kőolajminták összetételének elemzése GC-MS méréssel

Az olajemulziók stabilitása hatással van a membránszűrés során a membránok felületén keletkező iszaplepleny kialakulására, a membránok eltömődésének a mértékére. Irodalmi megállapítások szerint az olajemulziók stabilitását befolyásolhatják egyrészt az adott kőolajban található komponensek kémiai tulajdonságai (poláris jellegű szénhidrogének) valamint a felületaktív anyagok jelenléte vagy hiánya [Zhu, X., és mtsi., 2017; Kokal, S., 2005]. Mivel a nyersolajok nehéz komponensei (például az aszfaltének és a gyanták) amfipatikus tulajdonságúak, ezért természetes felületaktív anyagoknak is tekinthetők [Martínez-Palou, R., és mtsi., 2011; Cao, G., és mtsi., 2021], aminek eredményeként gátolhatják az olajcseppek koaleszcenciáját (vagyis az olajcseppek érintkezése esetén azok egyesülését nagyobb cseppekké) és növelhetik az emulzió stabilitását [Kokal, S., 2005; Cao, G., és mtsi., 2021; Varjani, S. J., 2017]. A 24./a ábrán az 5.1. fejezetben végzett mérésekhez használt első kőolajminta kromatogramja látható, amelyen megfigyelhető, hogy a C_{15} – C_{20} szénatomszámú szénhidrogének vannak túlsúlyban. Ezzel szemben a második kőolajminta (24./b ábra), amelyet az 5.2. és 5.3. fejezetben alkalmaztam az olajemulziók elkészítéséhez, nagy arányban tartalmaz rövidebb, C_{10} – C_{15} szénláncú szénhidrogéneket.



24. ábra: Kőolajok kromatogramjai: az első típusú (a) és a második típusú (b) kőolajminta

A kőolajminták egyedi komponenseit a 4.5-ös fejezetben található 8. táblázat tartalmazza.

Az eltérő arányú szénhidrogén lánc hosszúságok különbségén túl megállapítható továbbá a vizsgált kőolajminták vonatkozásában, hogy az 1. kőolajmintában több olyan vegyület is jelen van, amely poláros funkciós csoportot tartalmaz. Ezek a molekulák potenciálisan amfipatikusak, mivel egyszerre rendelkeznek hidrofób szénhidrogén résszel és poláros (hidrofil) csoporttal. Ilyen vegyület például a 6-amino-hex-2-én-1-ol, ami egy alifás amino-alkohol, amely $-NH$ (amin) és $-OH$ (hidroxil) csoportot is tartalmaz, vagyis a vegyület amfipatikusnak tekinthető. Megemlíthető még a 2-amino-1-(o-metoxifenil) propán aromás származék is, ami amino és metoxi csoport révén polaritást kölcsönöz a molekulának. Továbbá találhatóak még hosszú szénláncú észterek (eikozánsav-hexadecil észtere és oktakozil-acetát) és 4-klór-6-fenil pirimidin-1-oxid is, ami a pirimidin-N-oxid jelenléte miatt szintén poláros jellegű. Poláros jellegű szénhidrogének továbbá az 1-jód-hexadekán, az 1-klór-oktadekán és az 1-jód undekán is. Ezzel szemben a 2. kőolajmintában az egyedileg azonosított komponensek többsége apoláros szénhidrogén: főként alkánok, cikloalkánok és alkil-helyettesített aromások. Például a minta tartalmaz különféle normál és elágazó láncú alkánokat, mint a dekánt és annak metil-származékait, vagy cikloalkánokat (pl. butil- és pentil-ciklohexánok) és metil-naftalinokat, melyek mind poláris funkciós csoport nélküli tiszta szénhidrogének. Az egyetlen jelentősebb kivétel az 1-klór-difluor-metoxi-4-nitrobenzol, amely poláros jellegű aromás vegyület, ami nitro-csoportot és éterkötést is tartalmaz, emellett klór- és fluoratomszubsztituensek is vannak rajta. Tehát az 1. kőolajminta jóval több poláros funkciós csoportot hordozó vegyületet tartalmaz, mint a 2. kőolajminta.

A kőolajban található poláris/amfipatikus molekulák fontos szerepet játszanak az olaj-víz emulziók stabilizálásában. Ezek a vegyületek – mivel egyszerre rendelkeznek olajban oldódó (apoláros) résszel és vízhez kötődni képes (poláros) csoporttal – képesek adszorbeálódni az olaj-víz határfelületre, és ott egyfajta filmréteget képezni a diszpergált cseppek körül, ami a következő hatásokat fejthetik ki az emulzióra és annak tulajdonságaira. Egyrészt az amfipatikus molekulák a cseppek felületén rugalmas „bőrt” vagy filmréteget alkotnak. Ez a film mechanikai és fiziko-kémiai gátat jelent a cseppek összeolvadásával (koaleszcenciájával) szemben. Másrészt a felületaktív természetű anyagok csökkentik az olaj és a víz közötti felületi feszültséget, így kisebb hajtóerő hat a cseppek összeolvadására, vagyis az emulzió termodinamikailag stabilabb (kevésbé hajlamos a fázisokra szétválásra) [Tang, L., és mtsi., 2024]. Szakirodalmi megállapítások szerint az ilyen poláros részeket tartalmazó szénhidrogén komponensek hozzájárulhatnak az olajemulzió stabilitáshoz, mintegy természetes felületaktív anyagként viselkedhetnek [Cao, G., és mtsi., 2021; Koshlaf, E., és Ball, A. S., 2017; Patil, A., és mtsi., 2021].

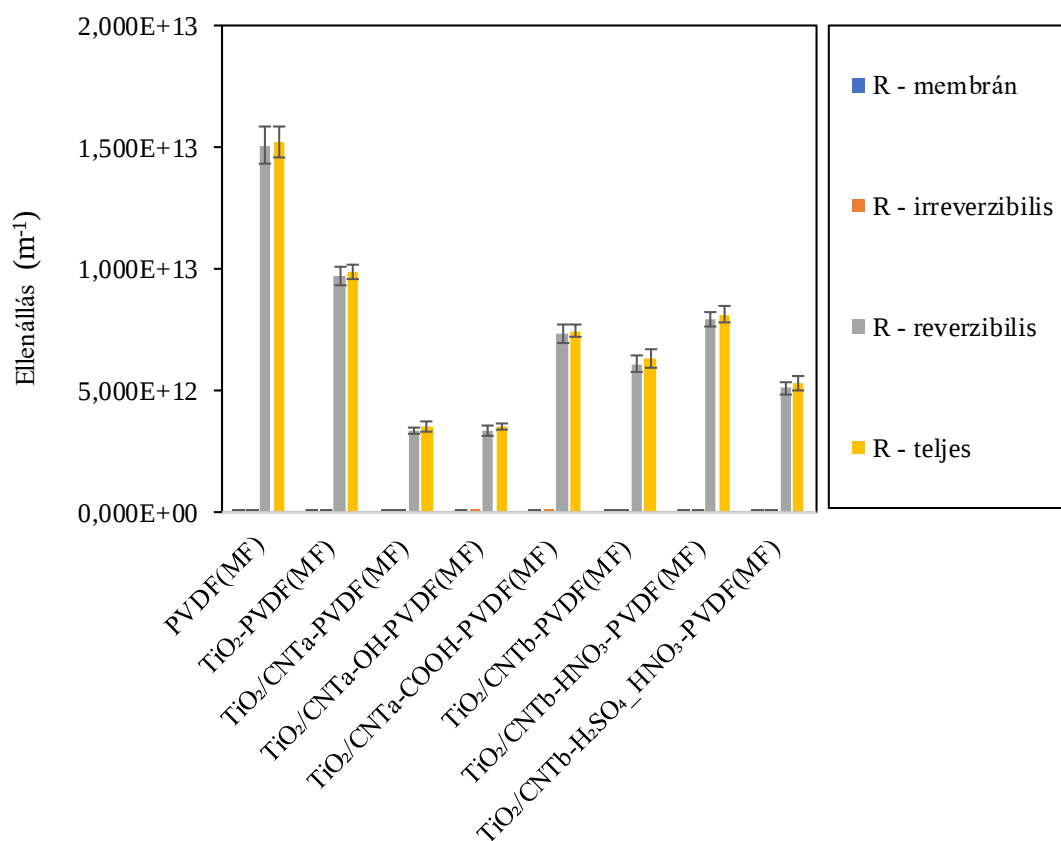
A kőolajokban lévő poláros szénhidrogének jelenléte jelentősen befolyásolhatja az emulziók stabilitását, és ez magyarázatot adhat a 11. és 23. ábrán bemutatott fluxusgörbék eltérő lefutási mintázatára is. A 11. ábrán látható fluxusgörbék, amelyeket a poláros szénhidrogénekben gazdag 1. kőolajmintából készült olajemulziók szűrése során kaptam, azt mutatják, hogy az olajcseppek a felületaktív komponensek jelenléte miatt kevésbé hajlamosak a koaleszcenciára, így hosszabb ideig fennmaradhat a magasabb fluxusérték. Ezzel szemben a 2. kőolajmintából készült olajemulzióban az olajcseppek stabilitása kisebb, ami a szűrés során fokozottabb iszaplepleny-képződéshez vezethet a membránfelületen, és ezáltal gyorsabb fluxuscsökkenést eredményezhet.

A kőolajösszetétel elemzése további megállapításokat tett lehetővé, miszerint a 2. kőolaj minta jelentős mennyiségben tartalmaz π -elektronokkal rendelkező szénhidrogéneket (például benzol, (1,1-dimetilpropil); benzol, (1,2,3,5-tetrametil); benzol, (1,2,3-trimetil); naftalin; naftalin, 1,4,6-trimetil stb.). A szakirodalmi források szerint az ilyen π -elektronokat tartalmazó szénhidrogének képesek π - π kölcsönhatások kialakítására a szén nanocsövek π -elektronjaival [Zhao, J., és mtsi., 2003; Liu, T., és mtsi., 2015; Fard, A. K., és mtsi., 2016]. Ennek eredményeként az olaj aromás szénhidrogén vegyületei a CNT felületéhez tapadhatnak, ami hozzájárulhat a TiO_2 /CNT nanokompozit bevonatú membránoknál tapasztalt jelentősebb fluxuscsökkenéshez a szűrés kezdeti szakaszában, összehasonlítva a kizárólag TiO_2 bevonatú membránok használatakor mért fluxusgörbével (23. ábra).

A membránok és az olajszennyeződések közötti kölcsönhatás, valamint a szűrési teljesítmény átfogóbb megértése érdekében a szűrési folyamat során fellépő szűrési ellenállásokat is meghatároztam, amelyeket a következő fejezetben mutatok be.

5.2.5. A szűrési ellenállások jellemzése

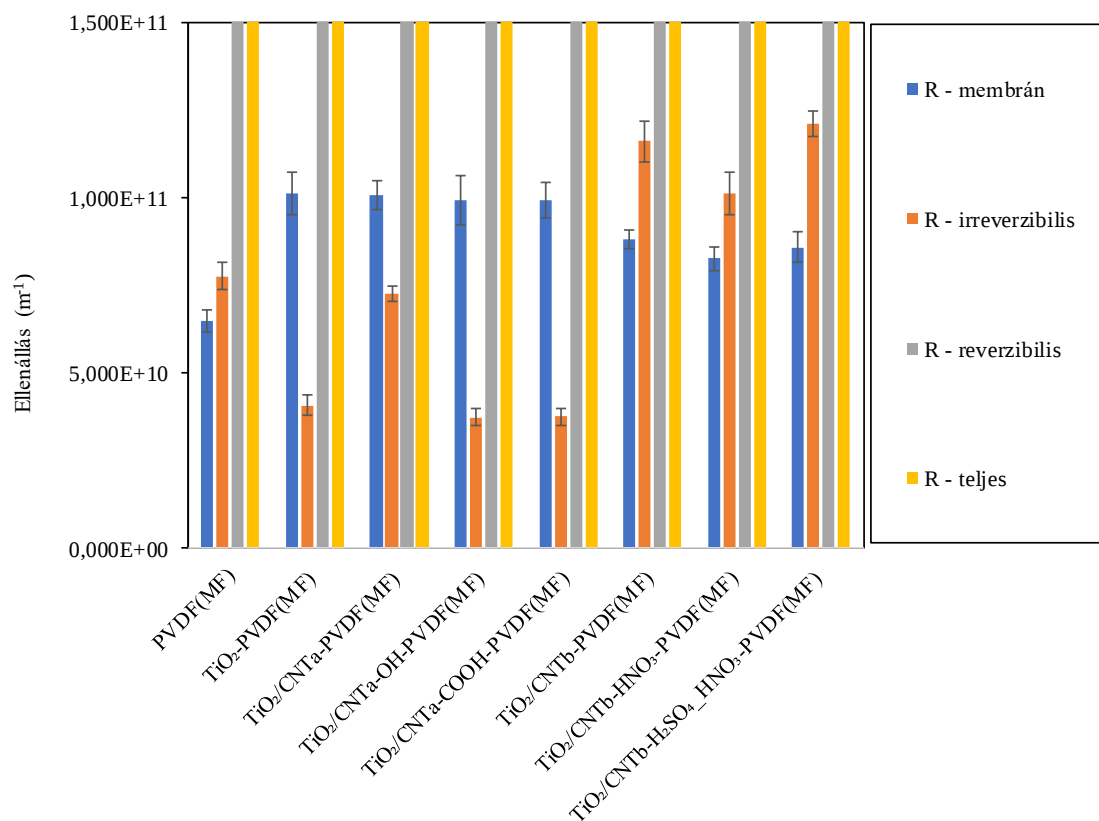
A 25. és 26. ábrán a vizsgált membránokhoz tartozó különböző szűrési ellenállások értékei láthatóak.



25. ábra: A módosítatlan, a TiO_2 -dal és a különböző szén nanocsöveket 2 m/m%-ban tartalmazó TiO_2/CNT nanokompozitokkal módosított PVDF(MF) membránok alkalmazásakor számított különböző szűrési ellenállások ($\text{VRR} = 5$; transzmembrán nyomás: 0,1 MPa; 100 mg/l extrahálható olajtartalmú emulziók a 2. típusú kőolajból)

Egyrészt megállapítható, hogy a jelen kísérletsorozatban alkalmazott 2. kőolajmintából készített emulziók szűrése esetén (ellentétben a korábbi vizsgálataimhoz alkalmazott 1.

kőolajmintával kapott eredményekkel) minden vizsgált membrán esetében a viszonylag magas teljes szűrési ellenállások (*R-teljes*) legnagyobb részét a reverzibilis ellenállás (*R-reverzibilis*) tette ki. Ez arra utal, hogy a szűrés közben a membránfelületeken egy a vízáram számára jelentős gátat jelentő (véltetően kompakt), ám könnyen eltávolítható (lemosható) hidrofób réteg képződött, amely jelentősen lassította a víz membránon való áthaladását. Másrészt jól látható, hogy a membrán saját ellenállása (*R-membrán*), illetve az irreverzibilis szűrési ellenállás (*R-irreverzibilis*) is arányaikat tekintve rendkívül alacsonyak voltak a teljes ellenálláshoz képest (25. ábra). A vártaknak megfelelően a nanorészecskékkel módosított membránok saját ellenállásai kissé magasabbak a referenciamembránhoz képest, ami a membránfelületeken kialakult nanorészecske-réteg által okozott többletellenállásnak tulajdonítható. A rendkívül alacsony irreverzibilis szűrési ellenállások – amelyek a pórusokat eltömítő és a tartósan megtapadó olajcseppekből származnak – jóval kisebbek voltak azokhoz az értékekhez képest, amelyeket a 5.1.2 fejezetben kerültek bemutatásra (a PVDF membrán esetében hatszoros, a TiO₂-al borított membránál tizenötszörös, míg a TiO₂/CNT_{2%}-os kompozitmembránál kétszeres csökkenést mértem). Az eltérés a korábban említett kőolajösszetételbeli különbségekből adódik, mivel a természetes emulgeálószer hiánya kevésbé stabil emulziót eredményezett. Ennek következtében az olajcseppek nagyobb hajlamot mutattak a koaleszcenciára, vagyis kevésbé jutottak be a pórusokba, így kisebb mértékben járultak hozzá az irreverzibilis szűrési ellenállás kialakulásához. Hasonló megállapítást tettek Lu és kutatótársai [Lu, D., és mtsi., 2015] is az olajemulzió stabilitását illetően, akik kimutatták, hogy az olajemulzióban lévő felületaktív anyagok membránon történő adszorpciója jelentősen csökkentette az emulzió stabilitását, mintegy demulzifikáló hatást váltva ki ezzel. Ennek következtében nagyobb olajcseppek alakultak ki, amelyek iszaplepenyréteget képeztek. Ez a folyamat magyarázatot adhat a jelen vizsgálatban tapasztalt magas teljes szűrési ellenállásokra is, amelyeket feltehetően az olaj összetétele miatt létrejött kompaktabb iszaplepeny okozott. Megfigyelhető tovább, hogy a módosított membránok irreverzibilis szűrési ellenállásának mértéke két csoportra tagolható. A három TiO₂/CNT_b-típusú nanokompozittal módosított membrán irreverzibilis szűrési ellenállásai 2,5–3-szor magasabbak voltak, mint a TiO₂ és a három TiO₂/CNT_a-típusú bevonattal ellátott membránokhoz tartozó irreverzibilis szűrési ellenállások. Ez a kompozitmembránok eltérő hidrofilitásának és zéta-potenciáljának tulajdonítható, amelyeket a következő fejezetben tárgyalok.



26. ábra: A módosítatlan, a TiO₂-dal és a különböző szén nanocsöveket 2 m/m%-ban tartalmazó TiO₂/CNT nanokompozitokkal módosított PVDF(MF) membránok alkalmazása esetén számított különböző szűrési ellenállások, kiemelve az irreverzibilis szűrési ellenállás értékeket (VRR = 5; transzmembrán nyomás: 0,1 MPa; 100 mg/l extrahálható olajtartalmú emulziók a 2. típusú kőolajból)

5.2.6. A membránok felületi és szűrési tulajdonságainak elemző összehasonlítása

A 10. táblázat tartalmazza a vizsgált membránok kontaktszög- és zéta-potenciálértékeit, valamint a szűrési folyamatokat jellemző fluxus-visszanyerési arányokat (FRR) és fluxuscsökkenési arányokat (FDR) is.

10. táblázat: A módosított és módosítatlan membránok kontaktszög és zéta-potenciál értékei, illetve az olajemulziók szűrése során kapott fluxus-visszanyerési (FRR) és fluxuscsökkenési (FDR) arányok értékei (VRR = 5-nél)

Membránok	Kontaktszög (°)	Zéta-potenciál pH ~6 (mV)	FRR (%)	FDR (%)
PVDF(MF)	46,6 ± 1,3	-11 ± 0,7	45,5	99,6
TiO ₂ - PVDF(MF)	0 ± 0	-25 ± 3,4	71,3	99,0
TiO ₂ /CNT _a - PVDF(MF)	20,9 ± 1,9	-30 ± 5,3	58,2	97,1
TiO ₂ /CNT _a -OH- PVDF(MF)	13,8 ± 0,8	-22 ± 4,3	72,6	97,2
TiO ₂ /CNT _a -COOH- PVDF(MF)	4,4 ± 0,6	-40 ± 6,8	72,6	98,7
TiO ₂ /CNT _b - PVDF(MF)	0 ± 0	-5,0 ± 2,5	43,1	98,6
TiO ₂ /CNT _b -HNO ₃ - PVDF(MF)	0 ± 0	-4,5 ± 1,3	44,9	99,0
TiO ₂ /CNT _b -HNO ₃ _H ₂ SO ₄ - PVDF(MF)	0 ± 0	-6,5 ± 0,7	42,0	98,4

A kezeletlen PVDF membrán rendelkezett a legnagyobb kontaktszöggel (46,6°), így a sorozaton belül a legalacsonyabb hidrofilitással, valamint enyhén negatív zéta-potenciál értékkel (-11 mV). Ezek a tulajdonságok nagyon alacsony fluxus-visszanyerési arányt (FRR = 45,5%) és rendkívül magas fluxuscsökkenési arányt (FDR = 99,6%) eredményeztek, összhangban a korábban bemutatott – a TiO₂ és TiO₂/CNT_a bevonatú membránokhoz képest – viszonylag magas irreverzibilis, valamint a rendkívül magas teljes szűrési ellenállással.

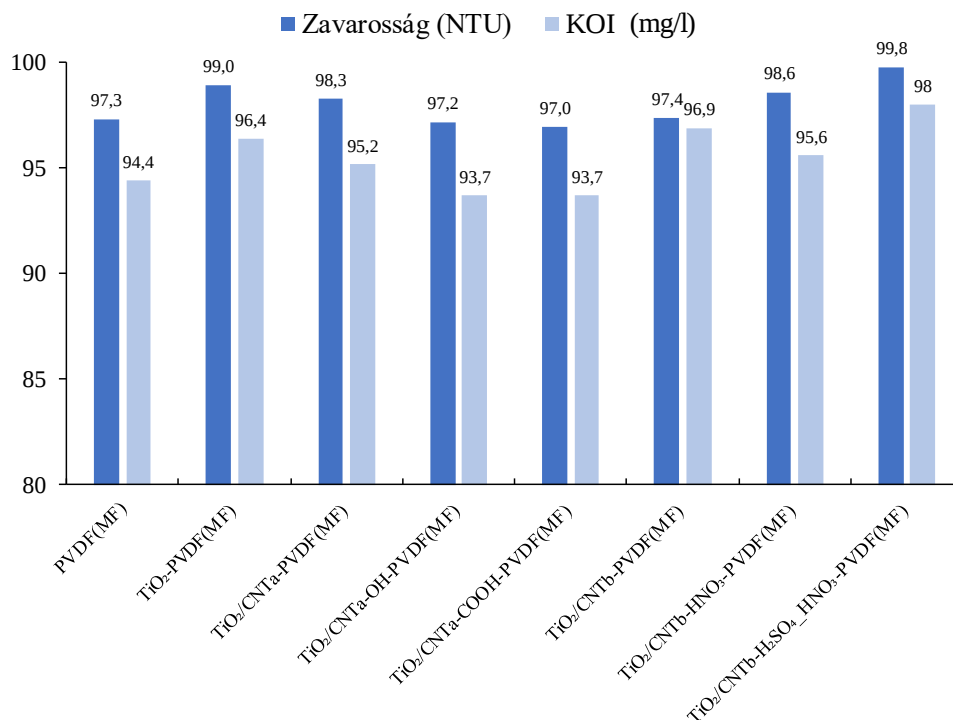
A TiO₂/CNT bevonatú membránok kontaktszög értékei mindkét (CNT_a és CNT_b) sorozatban hidrofíl felületi tulajdonságot igazolnak. A TiO₂/CNT_a sorozat esetében a CNT funkcionálásának hatására a hidrofilitás növekedése megfigyelhető a kontaktszög értékek csökkenésével, ami megmagyarázza a megnövekedett fluxusértékeket (lásd a 9. táblázatban a TiO₂/CNT_a sorozat 117, 194 és 455 l/(m²h) értékeit VRR = 1,5-nél), valamint a fluxus-visszanyerési arányok növekedését is (10. táblázat). A TiO₂/CNT_b sorozat esetében a CNT funkcionálásának a hatását nem lehetett kimutatni a vízzel mért kontaktszögértékek összehasonlításával, mivel minden TiO₂/CNT_b-típusú kompozitmembrán esetében 0°-ot mértem. Ennek ellenére a víz alatti olajcseppek vizsgálata igazolta (21. ábra), hogy a CNT_b-HNO₃ és CNT_b-HNO₃_H₂SO₄ nanocsövek felülete sokkal inkább oleofób volt, mint a CNT_a, és a CNT_b nanocsövek, ami összhangban van a szűrés kezdeti szakaszában (VRR = 1,5) mért rendkívül magas fluxusértékekkel (774 és 678 l/(m²h), lásd 9. táblázat). Meg kell azonban

jegyezni, hogy az összes $\text{TiO}_2/\text{CNT}_b$ -típusú kompozitmembrán hasonlóan alacsony FRR értékeket eredményezett, annak ellenére, hogy jelentős különbségek mutatkoztak a víz alatti oleofóbicitásban. Ennek magyarázatát a felületek zéta-potenciál értékei adhatják.

A TiO_2 bevonatú, valamint a három különböző $\text{TiO}_2/\text{CNT}_a$ -típusú nanokompozittal bevont membránok ($\text{TiO}_2/\text{CNT}_a\text{-PVDF(MF)}$, $\text{TiO}_2/\text{CNT}_a\text{-OH-PVDF(MF)}$ és $\text{TiO}_2/\text{CNT}_a\text{-COOH-PVDF(MF)}$) zéta-potenciál értékei sokkal negatívabbak voltak (-25, -30, -22 és -40 mV), ami a szűrési paramétereket tekintve kedvezőnek bizonyult, mivel az olajcseppek zéta-potenciálja szintén erősen negatív értékű volt (-43 mV). Ez erősebb elektrosztatikus taszító hatást eredményezett az olajcseppek és a membránok között, így csökkentve annak valószínűségét, hogy az olajcseppek a membrán felületéhez vagy pórusaihoz/pórusaiba tapadjanak. Ennek köszönhetően ezek a membránok lényegesen magasabb FRR értékeket (10. táblázat), valamint jelentősen alacsonyabb irreverzibilis szűrési ellenállásokat (26. ábra) és viszonylag alacsonyabb FDR értékeket (10. táblázat) eredményeztek a kezeletlen membránhoz képest. Ezzel szemben a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_b\text{-PVDF(MF)}$, a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_b\text{-HNO}_3\text{-PVDF(MF)}$ és a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_b\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-PVDF(MF)}$ membránok zéta-potenciál értékei rendre mindösszesen -5, -4,5 és -6,5 mV volt. Ennek következtében, bár a mért kontaktszögek alacsonyak voltak (magas hidrofilitás), és ezek a CNT-k oleofób felülettel is rendelkeztek (az UWCA mérések alapján), de az FRR értékek továbbra is alacsonyak maradtak (42,0–44,9%), hasonlóan a kezeletlen membránhoz (45,5%). Ugyanakkor ezeknél a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_b$ -típusú kompozittal bevont membránoknál voltak messze a legmagasabb irreverzibilis ellenállások is. Ezek az eredmények rámutatnak arra, hogy a negatív membránfelület kulcsfontosságú szerepet játszik a membránszennyeződés csökkentésében, különösen magasabb olajkoncentrációk esetén (nagyobb térfogatsűrítési arányok mellett). A kellően negatív membránfelület (negatív zéta-potenciál) hiánya önmagában nem ellensúlyozható fokozott oleofóbicitással/hidrofilitással.

5.2.7. A membránszűrések során elért olajeltávolítási hatékonyságok

A 27. ábrán a membránszűrések során elért tisztítási hatékonyságokat mutatom be a nefelometriás zavarosság mérések és kémiai oxigénigény (KOI) mérések eredményei alapján.



27. ábra: A módosítatlan, a TiO₂-dal és a különböző szén nanocsöveket 2 m/m%-ban tartalmazó TiO₂/CNT nanokompozitokkal módosított PVDF(MF) membránok alkalmazásakor mért tisztítási hatékonyságok a zavarosság és a kémiai oxigénigény (KOI) mérések eredményei alapján (VRR = 5; transzmembrán nyomás: 0,1 MPa; 100 mg/l extrahálható olajtartalmú emulziók a 2. típusú kőolajból)

Összességében megállapítható, hogy a membrán felületi borítottságától függetlenül a zavarosságmérések alapján magas tisztítási hatékonyság érhető el (97–99,8%). Ezzel szemben a kémiai oxigénigény (KOI) esetében az értékek valamivel alacsonyabbak voltak (93,7–98%), ami annak tulajdonítható, hogy a mikroszűrő membránon áthaladó, vízdékony szénhidrogén-komponensek is hozzájárulnak a permeátumok KOI értékeihez. Ennek ellenére megfigyelhető, hogy a felületmódosított membránokkal elért tisztítási hatékonyságok a referencia membránhoz képest hasonlóan jók, sőt bizonyos esetekben még jobbak is voltak.

5.3. A PVDF membránok felületének módosítása TiO₂-Ag nanokompozittal

Doktori munkám során célul tűztem ki olyan membránfelületek kialakítását is, amelyek nemcsak a szűrési paraméterek javítására irányulnak olajemulziók tisztítása során, hanem egyúttal lehetővé teszik az olajszennyezők hatékony lebontását is. Ezért a következő fejezetben fém ezüstöt tartalmazó titán-dioxid nanorészecskékkel módosított membránok szűrési paramétereit, illetve fotokatalitikus degradációs potenciálját vizsgáltam olajemulziók vonatkozásában.

5.3.1. Olajemulziók különböző membránokkal történő szűrésének paraméterei

A kereskedelmi (módosítatlan) PVDF membránok, valamint a TiO₂ és TiO₂-Ag bevonatú membránok szűrési paramétereit és főbb jellemzőit a 11. táblázat foglalja össze.

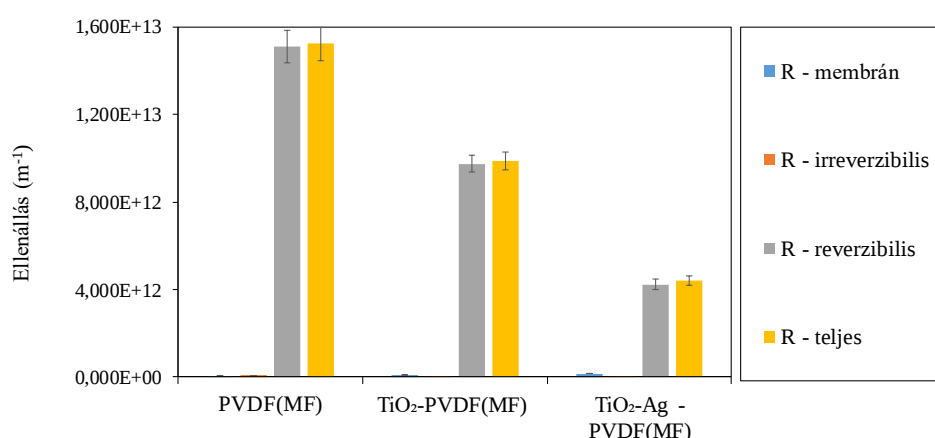
11. táblázat: A módosított és a módosítatlan PVDF(MF) membránok főbb szűrési paraméterei, kontaktszög, illetve zéta-potenciál értékei

	Membránok		
	PVDF(MF)	TiO ₂ -PVDF(MF)	TiO ₂ -Ag-PVDF(MF)
Kontaktszög	46,6 ± 0,9	0 ± 0,3	13,5 ± 0,7
J _w (l/(m ² h))	5638	3608	2285
J _{emulzió} (l/(m ² h))	24	37	83
J _{WA} (l/(m ² h))	2567	2572	2112
FRR (%)	45	71	92
FDR (%)	99	99	96
Zavarosság csökkenés (%)	97,3	99	99,9
KOI csökkenés (%)	94,4	96,4	98,5
Zéta-potenciál pH ~6 (mV)	-11 ± 0,7	-25 ± 3,4	-37,6 ± 1,6

A kontaktszög értékek – amelyek jelentősen befolyásolhatják az olajcseppek membránon történő megtapadását, így a szűrési paramétereket – mindkét felületmódosítás esetén számottevően csökkentek a bevonat nélküli (PVDF(MF)) membránhoz képest (kontaktszög: 46,6 ± 0,9°). A TiO₂ nanorészecskékkel való bevonás szuperhidrofil felületet eredményezett (kontaktszög: 0 ± 0,3°), míg a TiO₂-Ag kompozittal történő membránmódosítás után kissé magasabb értéket mértem (kontaktszög: 13,5 ± 0,7°). Szakirodalmi megállapítások szerint a sima titán-dioxidtól eltérő kevésbé hidrofil felület a fém ezüst felületén kialakuló AgO-nak

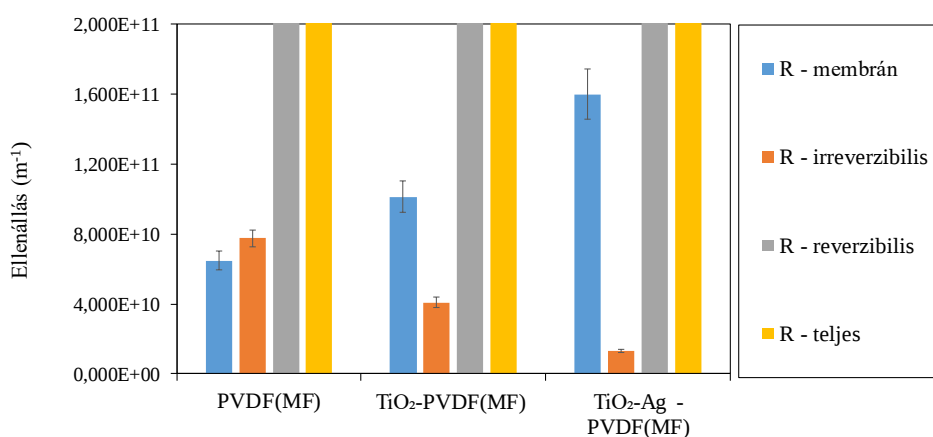
tulajdonítható [Rebelo, R., és mtsi., 2016; Rafieerad, A. R., és mtsi., 2016; Mirzaeian, M., és mtsi., 2017].

A 11. táblázatban látható, hogy a módosított membránok tiszta vízfluxusai (J_w) jelentősen alacsonyabbak a kezeletlen membránhoz képest (5638, 3608 és 2285 l/(m²h) a kezeletlen, a TiO₂-bevonatú és a TiO₂-Ag bevonatú membránok esetében), ami természetes következménye a membrán felületén lévő plusz nanorészecske rétegnek. Továbbá megfigyelhető, hogy a TiO₂-Ag bevonatú membrán vízfluxusa mintegy 37%-kal alacsonyabb, mint a TiO₂-bevonatú membráné, annak ellenére, hogy a hidrofilítása csak kissé alacsonyabb ($0^\circ \pm 0,3^\circ$ és $13,5^\circ \pm 0,7^\circ$). A jelentős különbség arra utal, hogy további befolyásoló tényező is szerepet játszhat, amely később részletes bemutatásra kerül. Ami az olajemulzió szűrésének a végén (VRR = 5) mért fluxusértékeket illeti ($J_{emulzió}$), megállapítható, hogy a TiO₂-al történő felületmódosítás körülbelül 54%-os fluxusnövekedést eredményezett, míg a TiO₂-Ag kompozittal való módosítás ennél jóval jelentősebb, ~246%-os fluxusnövekedést mutatott a referenciamembrán által biztosított fluxushoz viszonyítva. Emellett az FRR értékek is jelentős növekedést mutattak: míg a kezeletlen membrán esetében 45% volt, a TiO₂-bevonatú membránnál 71%-ra, a TiO₂-Ag bevonatú membránnál pedig 92%-ra emelkedett. Ez arra utal, hogy a módosítás hatására csökkent az olajcseppek megtapadása a membrán felületén (nagyobb mértékben lehetett a felületet vizes öblítéssel tisztítani). A 28. és 29. ábrán a membránszűrés során kialakuló szűrési ellenállások láthatók, kétféle nagyításban (a 28. ábrán a reverzibilis és a teljes szűrési ellenállásértékek hasonlíthatók össze, míg a 29. ábrán a nagyságrendekkel kisebb membránellenállások és irreverzibilis szűrési ellenállások értékei hasonlíthatók össze).



28. ábra: A módosítatlan, a TiO₂-dal és a TiO₂-Ag nanorészecskékkel módosított PVDF(MF) membránok alkalmazása esetén számított szűrési ellenállások (VRR = 5; transzmembrán nyomás: 0,1 MPa; 100 mg/l extrahálható olajtartalmú emulziók a 2. típusú kőolajból)

A 28. ábrán láthatjuk, hogy a fluxusnövekedéssel összhangban a teljes és reverzibilis szűrési ellenállások is jelentősen csökkentek a TiO_2 és $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanorészecske rétegeknek köszönhetően. A 29. ábra szerint ugyan a membránellenállás kissé megnőtt a plusz nanorészecske rétegek miatt, de a TiO_2 -dal borított PVDF(MF) membrán esetében ~50%-kal, míg a $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ kompozittal bevont membrán esetén mintegy ~80%-kal csökkentek az irreverzibilis ellenállások a referenciamembránhoz viszonyítva, ami a membránok hosszabb élettartamát és könnyebb tisztíthatóságát jelenti.

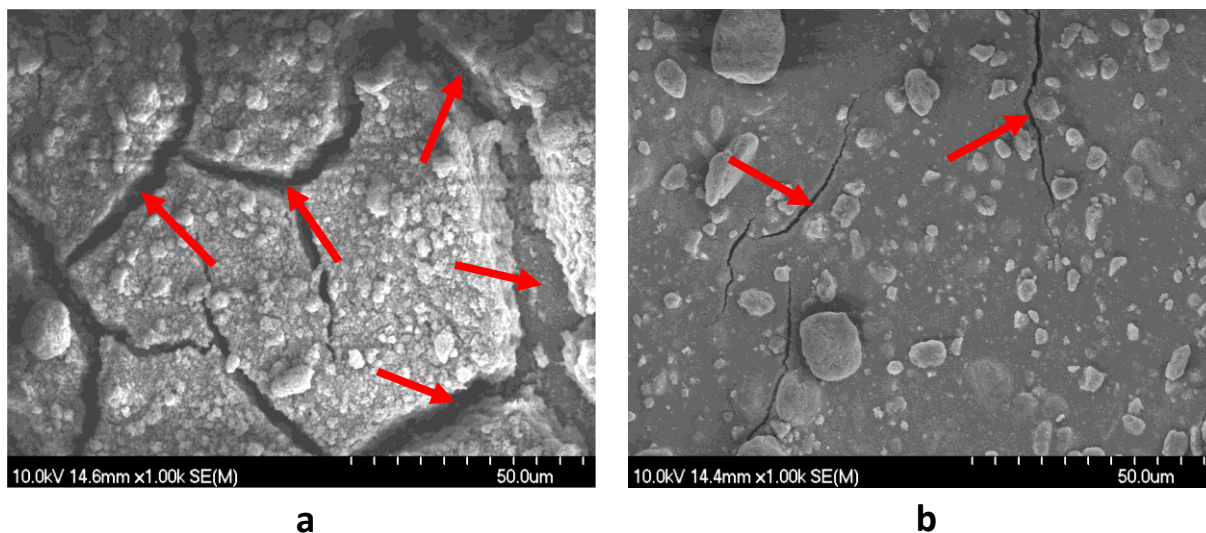


29. ábra: A módosítatlan, a TiO_2 -dal és az $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanorészecskékkel módosított PVDF(MF) membránok alkalmazása esetén számított különböző szűrési ellenállások, kiemelve az irreverzibilis szűrési ellenállás értékeket (VRR = 5; transzmembrán nyomás: 0,1 MPa; 100 mg/l extrahálható olajtartalmú emulziók a 2. típusú kőolajból)

A 11. táblázatban szereplő tisztítási hatékonyságok elemzése alapján megállapítható, hogy a $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ bevonatú PVDF(MF) membrán bizonyult a leghatékonyabbnak, figyelembe véve mind a zavarosság értékeket, mind a kémiai oxigénigény (KOI) eredményeket. Bár a módosítatlan membrán is jó tisztítási hatékonyságot biztosított, 94%-os KOI- és 97%-os zavarosságcsökkentéssel, de a $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ bevonatú membrán esetében ezek az értékek 98,5%-nak és 99,9%-nak adódtak, meghaladva a csak TiO_2 nanorészecskéket tartalmazó membránok értékeit is.

5.3.2. A TiO₂-Ag nanokompozittal módosított PVDF membránok felületi tulajdonságai

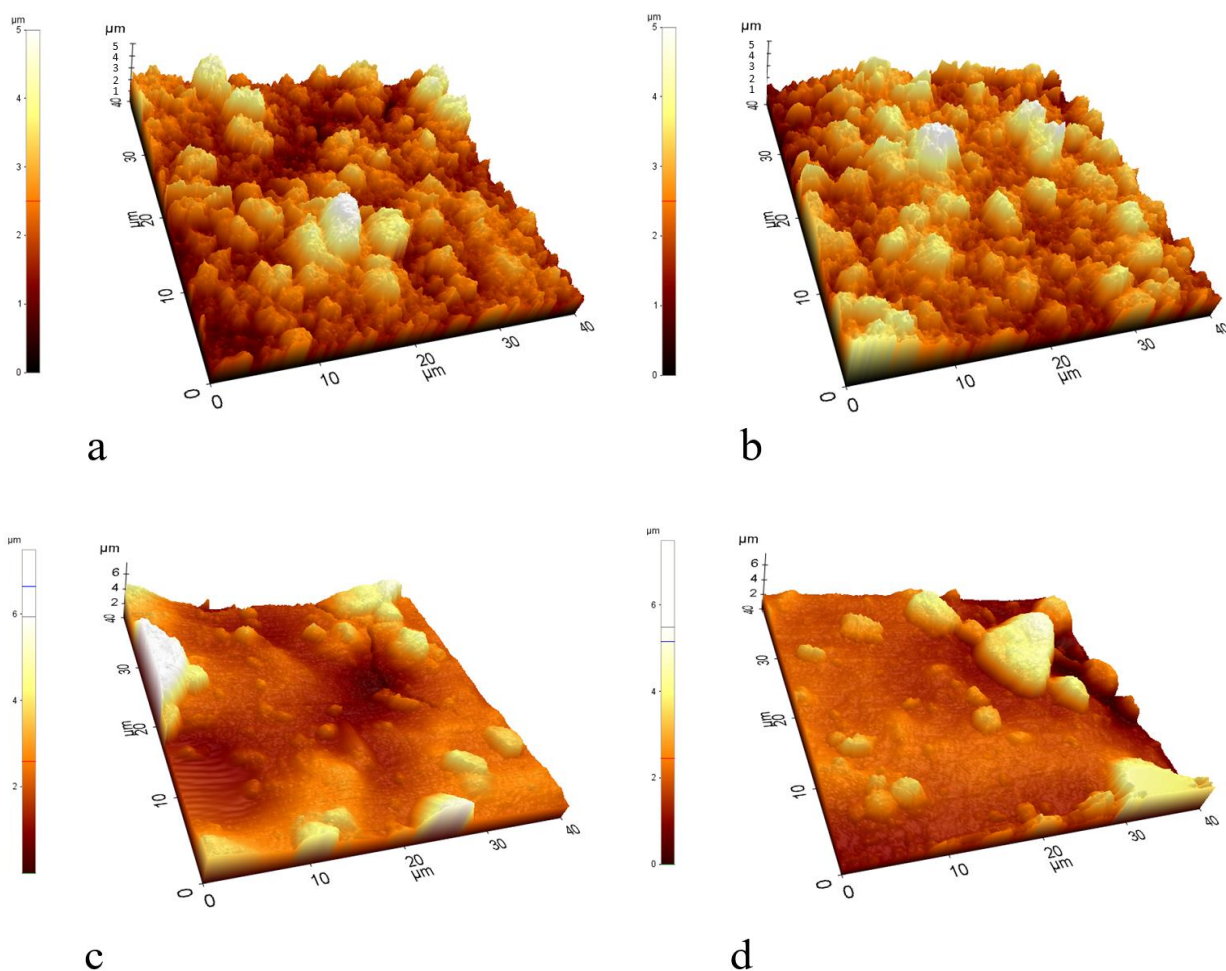
Az eddigi eredmények alapján megállapítható, hogy a TiO₂-Ag nanorészecskékkel módosított PVDF(MF) membránok magasabb olajemulzió-fluxusa, alacsonyabb teljes és reverzibilis szűrési ellenállása, valamint kiemelkedő tisztítási hatékonysága összhangban van a felület viszonylag magas hidrofilitásával és a kiemelkedően negatív zéta-potenciáljával (a TiO₂-dal módosított membránhoz képest is). Ugyanakkor a nagyobb membránellenállás és a viszonylag alacsony vízfluxus érték a TiO₂-Ag nanorészecskékkel módosított membrán esetében arra utal, hogy jelentős morfológiai különbségek lehetnek a tiszta TiO₂- és a TiO₂-Ag bevonatú membránok felülete között. A DLVO-elmélet szerint a szuszpenzióban lévő nanorészecskék (esetünkben a titán-dioxid) egyenletes eloszlását az egymás között ható vonzó és tasztító erők egyensúlya befolyásolja. A részecskék zéta-potenciálja (nagy felületi töltése) tasztító erőként működik, amely elektrosztatikus stabilizációt eredményezhet a részecskék között [Restrepo, C. V., és Villa, C. C., 2021; Quintero-González, C. C., és mtsi., 2011]. Ezért a két titán-dioxid bevonat eltérő zéta-potenciál értéke befolyásolhatja a membránok felületén kialakuló nanorészecske réteg morfológiáját. Ennek a jelenségnek az igazolására pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) és atomerőmikroszkópos (AFM) felvételek készültek a két titán-dioxid bevonatú membrán felületéről, amelyek a 30. és a 31. ábrán láthatók.



30. ábra: A TiO₂-dal (a) és TiO₂-Ag nanokompozittal (b) módosított PVDF(MF) membránfelületek pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

A TiO₂ bevonatú membrán SEM felvételén jól megfigyelhető (30/a ábra), hogy a nanorészecskék nagyobb aggregátumokat képeznek, kevésbé alkotnak egybefüggő, homogén

borítást a membrán felületén. Ezzel szemben a TiO_2 -Ag nanorészecske réteg homogénebb (30/b ábra), kevésbé domináns a nanorészecskék összetapadása a membrán felületén. Hasonló megfigyelés tehető az AFM-képek elemzése során is (31. ábra), ahol a 31/a és 31/b ábrán látható TiO_2 -dal módosított membránfelületek durvább, érdesebb felületet mutatnak, nagyobb számú aggregátummal, míg TiO_2 -Ag részecskék esetében (31/c és 31/d ábra) egy simább, homogénebb állapot tapasztalható.



31. ábra: A TiO_2 -dal (a-b) és TiO_2 -Ag nanokompozittal (c-d) módosított PVDF(MF) membránfelületek atomerőmikroszkópos felvételei

Ezek az eredmények összhangban vannak a TiO_2 - és TiO_2 -Ag bevonatú membránfelületek zéta-potenciál értékeivel, tekintve, hogy az ezüst részecskék jelenléte ~50%-kal nagyobb felületi töltést eredményezett az azt nem tartalmazó TiO_2 nanorészecskékkel összevetve ($-37,6 \pm 1,6$ mV, illetve $25 \pm 3,4$ mV). Ezen felül, a szakirodalmi adatok szerint a nanorészecskék stabilabb és homogénebb szuszpenziót képeznek, ha felületi töltésük $+30$ mV felett vagy -30 mV alatt

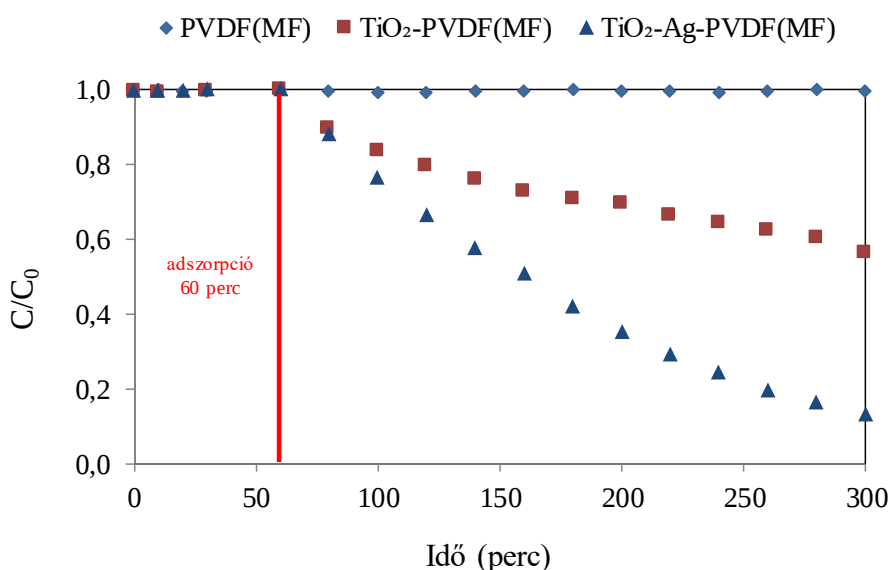
van, köszönhetően a részecskék között kialakuló nagyobb elektrosztatikus taszítóerőnek [Restrepo, C. V., és Villa, C. C., 2021; Quintero-González, C. C., és mtsi., 2011]. Ez az összefüggés magyarázatot adhat a nanorétegek homogenitásában tapasztalt jelentős eltérésekre, mivel a TiO_2 zéta-potenciálja a kritikus -30 mV érték alatt helyezkedik el, míg a TiO_2 -Ag esetében ezt az értéket meghaladja. Ennek következtében a TiO_2 -Ag nanorészecskék stabilabb és egyenletesebb eloszlást mutatnak a membránfelületen, ami egy kompaktabb, homogénebb kompozitréteg kialakulását eredményezi. Ez a szerkezeti sajátosság magyarázza a TiO_2 -Ag bevonatú membrán lényegesen alacsonyabb tiszta vízfluxusát és nagyobb membránellenállását a csak TiO_2 bevonattal rendelkező membránhoz képest. Emellett a csökkent felületi érdesség nemcsak a membrán eltömődésének mérséklésében játszhat szerepet, hanem hozzájárulhat a magasabb olajfluxus eléréséhez, valamint a szennyeződések hatékonyabb eltávolításához is. A simább, kompaktabb réteg csökkentheti az olajcseppek megtapadását, ezáltal javítva a hosszú távú szűrési teljesítményt és a membrán regenerálhatóságát. További előny, hogy a TiO_2 -Ag bevonatú membrán negatív zéta-potenciál értéke kedvező hatást gyakorolt az elektrosztatikus taszító erőkre a membrán és a negatív töltésű olajcseppek között is, aminek eredményeként csökkenhetett az olajcseppek megtapadási képessége a membrán felületéhez, ami szintén hozzájárulhat a mért magasabb fluxushoz, a nagyobb fluxus-visszanyerési arányhoz, valamint az alacsonyabb irreverzibilis szűrési ellenálláshoz egyaránt.

5.3.3. A TiO_2 -Ag nanokompozittal módosított membránok fotokatalitikus aktivitása

Az előző fejezet alapján megállapítható, hogy az ezüst jelenléte a titán-dioxid mellett előnyös a szűrési paraméterek vonatkozásában, tekintve, hogy az olajszennyeződés kevésbé képes megtapadni a membrán felületén. Ugyanakkor érdemes lenne azt is vizsgálni, hogy fotokatalitikus úton milyen mértékben képes a TiO_2 -Ag nanorészecskével módosított membrán az olajszennyeződések degradációjára, amelyből a membránfelületek fotokatalitikus regenerációjára lehet következtetni.

Ennek fényében ebben a fejezetben először a TiO_2 -Ag nanorészecskékkel módosított membránok fotokatalitikus degradációs képességét mutatom be, két különböző modellszennyeződés metilnarancs oldat és olajemulzió esetében. A vizsgálatok célja annak meghatározása, hogy az ezüst nanorészecskék jelenléte milyen mértékben befolyásolja a fotokatalitikus aktivitást különböző szennyezőanyagok esetében.

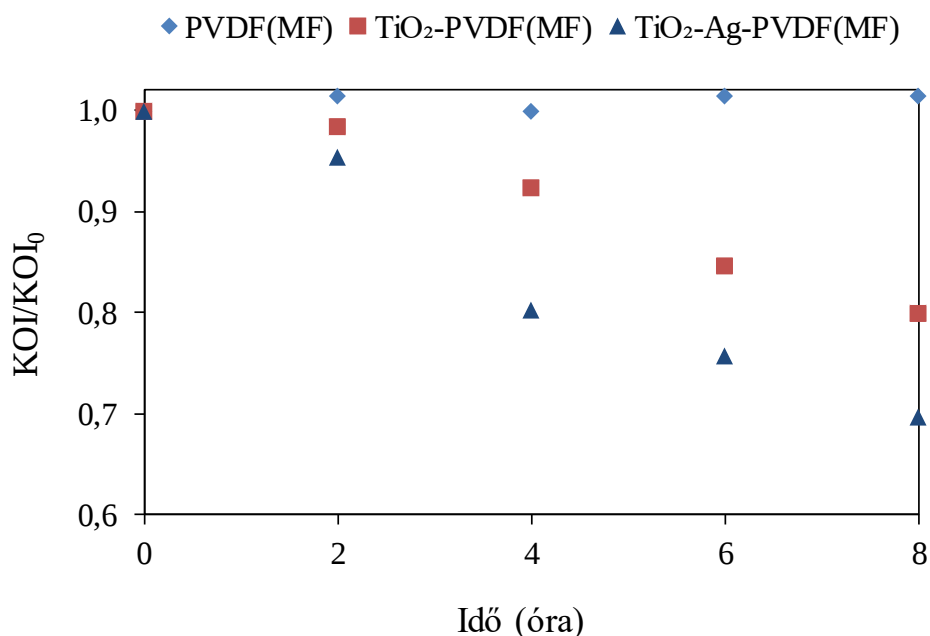
Ahogy az várható volt, a nanorészecskéket nem tartalmazó referenciamembrán sem a metilnarancs festékoldat, sem az olajemulzió esetében nem mutatott fotokatalitikus aktivitást. A felületmódosított membránok azonban fotokatalitikusan aktívnak bizonyultak, mivel mind a festékoldat koncentrációja (abszorbanciája), mind az olajemulzió KOI értéke jelentősen csökkent. A metilnarancs oldat esetében (32. ábra) az ezüst jelenléte a TiO_2 nanorészecskéken kiemelkedően javította a fotokatalitikus aktivitást, 87%-os lebontást eredményezve az 5 órás kísérlet végére. Ezzel szemben a TiO_2 -dal módosított membrán esetében a 300 perces besugárzás után csupán 46%-os koncentráció csökkenést mértem.



32. ábra: Metilnarancs oldat ($c = 10^{-5} \text{ M}$) fotokatalitikus degradációja a TiO_2 és a TiO_2 -Ag nanorészecskékkal módosított és a módosítatlan PVDF(MF) membránok alkalmazása esetén (fényforrás: UV-A kompakt fluoreszcens fénycső, LightTech Kft., $P = 10 \text{ W}$, $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$)

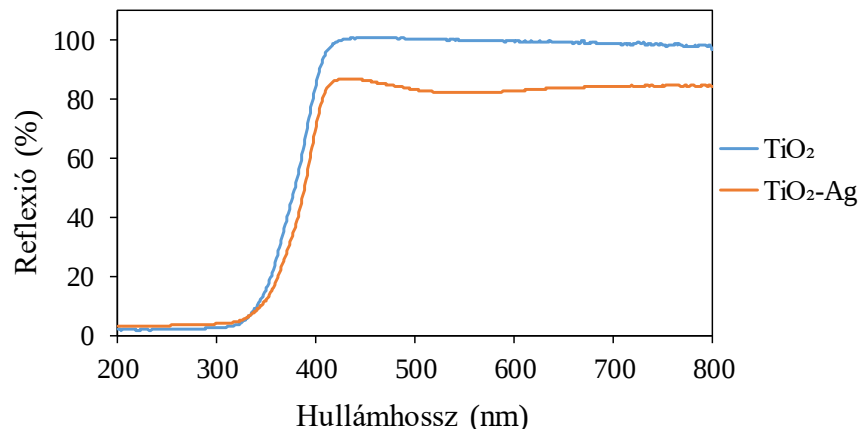
Az ezüsttel módosított TiO_2 fokozott fotokatalitikus aktivitása az olajemulzió lebontása során is egyértelműen igazolódott (33. ábra). Az eredmények alapján a kémiai oxigénigény (KOI) csökkenésének mértéke mintegy 1,5-szer nagyobb volt a tiszta TiO_2 -bevonatú membránhoz képest, ami jelentős hatékonyságnövekedésre utal. Az olajemulzió KOI értéke – a 8 órás fotodegradációt követően – a TiO_2 -Ag bevonatú membránok alkalmazásakor körülbelül 30%-kal csökkent, míg a tiszta TiO_2 -bevonattal rendelkező membránok esetében ez a csökkenés csupán ~20% volt. Ez az eredmény megerősíti, hogy az ezüst nanorészecskék jelenléte nemcsak a festékoldatok szennyezőinek abszorbancia-csökkenését segíti elő, hanem az olajemulziók

kémiai oxigénigényének (KOI) csökkentésében is jelentős szerepet játszik, ezáltal fokozva a fotokatalitikus folyamatok hatékonyságát. Ezáltal lehetőségünk nyílik a membránfelületeken megtapadt olajszennyeződések lebontására is, tehát a membránfelületek fotokatalitikus úton történő regenerálhatóságára is.



33. ábra: Olajemulzió ($c = 50 \text{ mg/l}$, 2. típusú kőolaj) fotokatalitikus degradációja a TiO_2 és a $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanorészecskékkel módosított és a módosítatlan PVDF(MF) membránok alkalmazásakor (fényforrás: UV-A kompakt fluoreszcens fénycső, LightTech Kft., $P = 10 \text{ W}$, $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$)

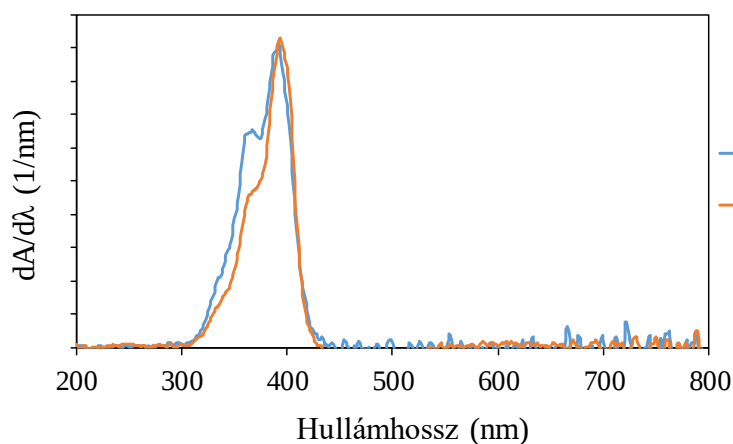
A TiO_2 és $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ fotokatalizátorok optikai tulajdonságainak feltérképezéséhez diffúz reflexiós spektroszkópiás (DRS) és fotolumineszcencia (PL) méréseket végeztünk. Az említett mérésekből nyert információk segítenek értelmezni a minták jelentősen eltérő fotokatalitikus aktivitását. A minták fényelnyelési tulajdonságainak meghatározásához DRS méréseket végeztem (34. ábra), a tiltotsáv energiájának meghatározása érdekében pedig az abszorbancia hullámhossz szerinti elsőrendű deriváltját határoztam meg, az így kapott derivált értékek hullámhossz szerinti függésének maximum helye adja az optikai tiltotsáv szélesség értékét (35. ábra) [Flak, D. és mtsi., 2013].



34. ábra: A TiO_2 és a $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanorészecskék diffúz reflexiós spektrumai a hullámhossz függvényében

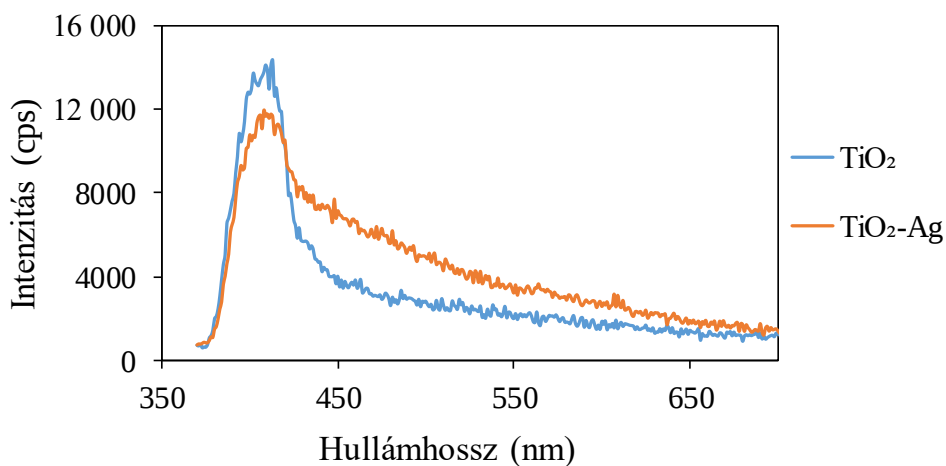
A 34. ábra azt mutatja, hogy az ezüsttel módosított titán-dioxid jelentős mennyiségű fotont nyel el a látható fény hullámhossztartományában, különösen 550 nm körül, ami összhangban van ennek a kompozitnak az enyhén szürkés-lilás színével. Esetünkben a látható tartományban jelentkező, lokálisan fokozott fényelnyelés bizonyos nemesfém nanorészecskék plazmonikus sajátsága, ez bizonyítja, hogy a TiO_2 -ra leválasztott ezüst a nano mérettartományban van.

A 35. ábrán láthatók az abszorbancia-spektrumok elsőrendű deriváltjai, ahol a maximum helyek alapján – amelyek megegyeznek a fotokatalizátorok tiltotsáv szélességével [Flak, D. és mtsi., 2013] – nem figyelhető meg jelentős különbség a titán-dioxid és az ezüstözött titán-dioxid között, tehát az ezüst jelenléte a szürkés-lila szín kialakulásának ellenére nem növelte a titán-dioxid gerjeszthetőségi tartományát.



35. ábra: A TiO_2 és a $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanorészecskék diffúz reflexiós spektrumainak elsőrendű derivált értékei a hullámhossz függvényében

A fotolumineszcencia mérésével értékes információt kaphatunk a fotogenerált töltéshordozók fotonemisszióval történő rekombinációjának mértékéről, statisztikailag minél kevesebb fotogenerált töltéspár relaxálódik fotonemisszióval (relatív összehasonlítás), annál nagyobb eséllyel vesz részt a fotokatalízis szempontjából hasznos folyamatokban az adott töltéspár (elektron és lyuk). A minták gerjesztés hatására történő fotonemissziójának az intenzitás változása (36. ábra) az egyes minták közötti eltérő fotonemisszióval történő rekombináció mértékét mutatja [Xie, W., és mtsi., 2010]. Látható, hogy a TiO_2 -Ag minta emissziós intenzitása alacsonyabb a TiO_2 -hoz képest. Feltételezve, hogy azonos körülmények között a besugárzás hatására megközelítőleg ugyanannyi töltéspár keletkezik, ez azt jelenti, hogy a TiO_2 -Ag esetében a fotonemisszióval történő rekombináció mértéke csökkent. Ennek eredményeként a gerjesztett töltéshordozók nagyobb arányban vesznek részt a fotokatalízis szempontjából előnyös redox folyamatokban, például a szerves anyagok közvetlen oxidációjában vagy redukciójában, de elsősorban oxidatív szabad gyökök képződésében. Ezeket az eredményeket a szakirodalmi adatok is alátámasztják, amelyek szerint a TiO_2 felületén lévő ezüst az elektronok felhalmozódási helyeként szolgál, ezáltal csökkenti a nemkívánatos, fotonemisszióval történő rekombinációt. Ennek köszönhetően kokatalizátorként működik, növelve a TiO_2 felületének aktív helyeinek kihasználhatóságát, és ezáltal fokozva a redoxireakciók hatékonyságát. [Liu, S. X., és mtsi., 2004].



36. ábra: A TiO_2 és a TiO_2 -Ag nanorészecskék gerjesztés hatására történő fotonemissziójának intenzitásváltozásai a hullámhossz függvényében

Összességében tehát megállapítható, hogy az ezüstöt is tartalmazó, TiO_2 -Ag nanokompozitok kedvezően befolyásolják a PVDF(MF) membránnal elérhető szűrés paramétereit az olajemulziók membránszeparációja során, csökkenthető a membránok felületén megtapadó olajszennyeződések mértéke, és tisztább szűrletet is eredményez az ilyen kompozitbevonat. Mindemellett fotokatalitikus tesztekkel igazoltam, hogy az ezüst jelenléte a fotokatalitikus aktivitást is képes növelni (olajszennyeződések vonatkozásában is), ami lehetőséget szolgáltat a membránfelületek fotokatalitikus úton történő hatékonyabb regenerációjára is.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A víz nélkülözhetetlen természeti erőforrás, ezért mennyiségi és minőségi védelme napjaink egyik legfontosabb kihívása. A szennyvizekben megjelenő új, nehezen eltávolítható szennyeződések hatékony kezelése környezetvédelmi és gazdasági szempontból is kiemelkedő jelentőségű. Különösen nagy problémát jelentenek a kis cseppméretű olajemulziók, amelyek eltávolítása a hagyományos vízkezelési eljárásokkal – például ülepítéssel, flotálással vagy olajleválasztással – csupán korlátozott hatékonysággal valósítható meg. A membrántechnológia ígéretes lehetőséget kínál az olajszennyezett vizek tisztítására, azonban gyakorlati alkalmazását jelentősen korlátozza a szennyezőanyagok által kiváltott gyors membráneltömődés („fouling”), amely a fluxuscsökkenés révén a szűrési hatékonyság, valamint a membrán élettartamának a csökkenéséhez vezet. Az eltömődés mérséklése ezért kulcsfontosságú a membrántechnológia gazdaságos, fenntartható és széles körű alkalmazhatóságának biztosításához.

Disszertációs munkám fő fókuszpontja ezért az volt, hogy az olajszennyezett vizek membránszűrése során tapasztalható jelentős eltömődésnek (fluxuscsökkenésnek) a visszaszorítására hidrophil, akár fotokatalitikus regenerálhatóságot is biztosító, nanokompozitokkal módosított membránfelületek alakítsak ki, illetve részletesen vizsgáljam a különböző felületmódosítások szűrési paraméterekre gyakorolt hatásait, különös tekintettel az elérhető fluxusértékekre, fluxuscsökkenési- és fluxusvisszanyerési arányokra, a szűrési ellenállásokra és tisztítási hatékonyságokra.

Munkám első részében különböző tömegarányban (1, 2, 5 m/m%) szén nanocsövet tartalmazó TiO_2/CNT nanokompozitokkal felületmódosított ultraszűrő PVDF membránok szűrési paramétereit hasonlítottam össze a módosítatlan, illetve a csak titán-dioxidot tartalmazó membránokkal olajemulziók tisztítása során. Megállapítottam, hogy a TiO_2/CNT nanokompozittal felületmódosított ultraszűrő PVDF membránok esetében a 2 m/m% szén nanocső tartalom eredményezi a legkedvezőbb tulajdonságokat a szűrési paraméterek vonatkozásában (közel négyszeres fluxusnövekedés érhető el a módosítatlan membránhoz képest). Az olajszennyeződések membránfelületen történő megtapadását elsősorban a membránfelületek hidrophilitása, valamint negatív felületi töltése együttesen határozzák meg. Továbbá megállapítottam, hogy a 2 m/m% szén nanocső tartalmú TiO_2/CNT nanokompozitoknak a módosított ultraszűrő PVDF membránok szűrési paramétereire gyakorolt pozitív hatása a transzmembrán nyomás emelésével egyre jelentősebbé válik. A transzmembrán nyomás 0,1-ről 0,3 MPa-ra történő emelésével közel 4-7-szer nagyobb

fluxusértékek érhetőek el a felületmódosítás hatására (a módosítatlan membránokkal mért fluxusértékekhez képest), amellet, hogy a tisztítási hatékonyságok is kiváló értékeket eredményeztek.

Kutatómunkám folytatásaként azt vizsgáltam, hogyan befolyásolják a szűrési paramétereket az olyan TiO_2/CNT nanokompozit membránok, amelyekben a szén nanocsövek poláros, oxigéntartalmú funkciós csoportokkal is rendelkeznek. Eredményeim rámutattak, hogy a funkcionizált szén nanocsövek alkalmazása a TiO_2/CNT nanokompozitokban kedvező az olajemulziók szűrése során, illetve, hogy az olajszennyeződések felületen történő megtapadásának, és a fluxusvisszanyerhetőségnek a szempontjából (különös tekintettel magasabb térfogatsűrítési arány esetén) a negatívabb felületi töltésnek kiemeltebb jelentősége van a felületek szuperhidrofilitásánál. A kísérleti munka folyamán kiderült, hogy nemcsak a membránfelületek egyes fizikai tulajdonságai, hanem a vízszennyező olaj összetétele is jelentős befolyással van a szűrési paraméterekre. Abban az esetben, ha az olajemulzióban poláros, amfipatikus funkciós csoportokat tartalmazó szénhidrogén komponensek találhatók, azok felületaktív anyagként viselkedve stabilizálhatják az olajcseppeket, így kisebb reverzibilis szűrési ellenállást, illetve ugyancsak kisebb fluxuscsökkenési arányt eredményeznek. Azoknál az olajemulzióknál viszont, amelyek ilyen típusú komponensekben szegények, az emulzió stabilitása is kisebb lesz, így nagyobb mértékben alakul ki iszaplepleny a membrán felületén, amely magasabb reverzibilis ellenállást és fluxuscsökkenési arányt eredményez.

Számos kutatás igazolta, hogy fém ezüst nanorészecskék TiO_2 felületére történő leválasztása jelentősen fokozza a fotodegradáció hatékonyságát különféle szennyezőanyagok esetében, ráadásul a felületi töltése is kellően nagy lehet, ami kedvezően befolyásolhatja a membráneltömődési folyamatot. Így, a TiO_2/CNT nanokompozit mellett ezüst tartalmú titán-dioxid nanorészecskékkel ($\text{TiO}_2\text{-Ag}$) módosított membránfelületeket is kialakítottam. Kísérleti eredményeim igazolták, hogy az $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozittal felületmódosított PVDF mikroszűrő membránok mind metilnarancs oldat, mind olajemulzió fotodegradációja esetén nagyobb fotokatalitikus aktivitást mutatnak, mint az ezüstöt nem tartalmazó, csak TiO_2 -dal módosított membránfelületek. Az ezüst jelenléte a szűrési paraméterekre is kedvező hatású volt azáltal, hogy jelentősen negatív felületi töltése csökkenthette a nanorészecskék aggregációját a felületmódosításhoz használt szuszpenziókban, ezáltal egy homogénebb és egységesebb membránfelület alakult ki, csökkentve ezzel az olajcseppek megtapadását a membránfelületen.

Összeségében, az elért eredmények alapján elmondható, hogy megfelelő nanokompozitok megválasztásával, illetve kellően hidrofil és negatív felületi tulajdonságú membránfelületek

kialakításával csökkenthető az olajszennyeződések megtapadása azok felületén, ezáltal gazdaságosabban, hosszabb távon is alkalmazhatóak lehetnek.

7. SUMMARY

Water is an indispensable natural resource, therefore protecting its quantity and quality is currently one of the most important challenges. The effective treatment of new, difficult-to-remove pollutants in wastewater is of paramount importance from both environmental and economic points of view. A particular problem is the purification of small-droplet oil emulsions, which can only be removed with limited efficiency using conventional water treatment processes such as sedimentation, flotation, or oil separation. Membrane technology offers a promising option for the treatment of oil-contaminated water; however, its practical application is severely limited by the rapid membrane fouling caused by contaminants, which leads to a reduction in filtration efficiency through flux loss and a reduction in membrane lifetime. Therefore, reducing fouling is key to ensuring that the membrane technology is economical, sustainable, and widely applicable.

Therefore, the main focus of my dissertation work was to develop hydrophilic membrane surfaces modified by nanocomposites (with the potential for photocatalytic regeneration), to reduce significant fouling (flux reduction) during membrane filtration of oil-contaminated water, and to investigate in detail the effects of different surface modifications on filtration parameters, particularly on the achievable flux values, flux decay and flux recovery ratios, filtration resistances, and purification efficiencies.

In the first part of my work, I compared the filtration parameters of PVDF membrane surfaces modified with TiO_2/CNT nanocomposites containing different mass ratios (0, 1, 2, and 5 w/w%) of carbon nanotubes with unmodified membranes and membranes containing only titanium dioxide for the purification of oil emulsions. I found that in the membrane filtration of oil emulsions, the $\text{TiO}_2/\text{CNT}_{2\%}$ composite PVDF membrane resulted in the most favorable properties in terms of filtration parameters (almost a fourfold flux increase compared to unmodified membranes). The adhesion of oil contaminants on the membrane surface is mainly determined by the combination of hydrophilicity and the negative surface charge of the membrane surfaces. Furthermore, the positive effect of the 2 w/w% carbon-nanotube-containing TiO_2/CNT composites on the filtration parameters became more significant with increasing transmembrane pressure. By increasing the transmembrane pressure from 0.1 to 0.3 MPa, nearly 4-7 times higher fluxes can be achieved as a result of the surface modification (compared to the flux values of the unmodified membranes), in addition to excellent values of the purification efficiencies.

As a continuation of my research, I investigated how filtration parameters are affected by TiO_2/CNT composite membranes in which the carbon nanotubes also have polar oxygen-containing functional groups. My results have shown that the use of functionalized carbon nanotubes in TiO_2/CNT composites has a beneficial effect on the filtration of oil emulsions. In terms of surface adhesion of oil contaminants and flux recovery ratio (especially at higher volume filtration rates), a more negative surface charge is more important than the superhydrophilicity of the surfaces. During the experimental work, it was found that not only some physical properties of the membrane surfaces but also the composition of the water-contaminated oil had a significant influence on the filtration parameters. When polar hydrocarbon components containing amphiphilic functional groups are present in an oil emulsion, they can act as natural surfactants to stabilize the oil droplets, resulting in lower reversible resistance and flux decay ratios. However, oil emulsions that are poor in these types of components have lower emulsion stability, resulting in a higher formation of cake-layer film on the membrane surface, which leads to higher reversible resistance and flux decay ratio.

Several studies have demonstrated that the deposition of metallic silver nanoparticles on the TiO_2 surface can significantly enhance the photodegradation efficiency of various contaminants, and in addition, the surface charge can be sufficiently high, which can have a positive influence on the membrane fouling process. Thus, in addition to TiO_2/CNT nanocomposite, I also designed membrane surfaces modified with silver-containing titanium dioxide nanoparticles ($\text{TiO}_2\text{-Ag}$). My experimental results have demonstrated that PVDF microfiltration membrane surfaces modified with $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanocomposites exhibit higher photocatalytic activity than silver-free membrane surfaces modified only with TiO_2 , both in the photodegradation of methyl orange model solution and oil emulsion. The presence of silver also had a beneficial effect on the filtration parameters by significantly reducing the aggregation of nanoparticles in the surface modification suspensions due to its negative surface charge, resulting in a more homogeneous and uniform membrane surface, thus reducing the adhesion of oil droplets on the membrane surface.

Overall, the results obtained suggest that by choosing the right nanocomposites and creating membrane surfaces with sufficiently hydrophilic and negative surface properties, the adhesion of oil droplets on their surface can be reduced, thus making them more economical to use in longer term.

8. TÉZISPONTOK

1. tézispont: Megállapítottam, hogy (100 mg/l extrahálható olajtartalmú) olajemulziók membránszűrése során, az 1 mg/cm² felületi borítottságú TiO₂/CNT kompozittal felületmódosított (250 kDa vágási értékű) PVDF membránok esetében a 2 m/m% szén nanocső tartalom eredményezi a legkedvezőbb tulajdonságokat a szűrési paraméterek, így az elérhető fluxusok, a kialakuló szűrési ellenállások és a tisztítási hatékonyságok vonatkozásában egyaránt.

- A 2 m/m% szén nanocső tartalmú TiO₂/CNT kompozittal módosított PVDF membrán 0,1 MPa transzmembrán nyomás alkalmazása mellett, 100 mg/l koncentrációjú olajemulzió szűrése során, közel négyszeres fluxusnövekedést eredményezett a módosítatlan PVDF membránhoz képest (510 l/(m²h), illetve 130 l/(m²h)), míg az 1 és 5 m/m% szén nanocső tartalmú kompozitok alkalmazása esetében 310 és 170 l/(m²h) fluxusértékeket mértem. A teljes ellenállás értéke 75%-kal, az irreverzibilis ellenállásé 60%-kal, valamint a reverzibilis ellenállásé több, mint 90%-kal csökkent a TiO₂/CNT_{2%} nanokompozittal történő felületmódosítás hatására, melyek a legnagyobb mértékű csökkenések a vizsgált (0, 1, 2 és 5 m/m%) szén nanocső tartalmak vonatkozásában.
- Az olajszennyeződéseknek a TiO₂/CNT kompozitmembránokon való megtapadását a membránfelületek hidrofilitásából, valamint a negatív felületi töltésből adódó taszító erők együttes hatása határozza meg. Míg kisebb CNT tartalom esetén (1 ill. 2 m/m%) jelentősen nagyobb fluxusokat (310 és 510 l/(m²h)) mértem a módosítatlan és a titán-dioxiddal felületmódosított membránok által biztosított (130 és 185 l/(m²h)) fluxusoknál, addig az 5 m/m% CNT tartalmú TiO₂/CNT nanokompozittal módosított membrán esetében már viszonylag kisebb (170 l/(m²h)) fluxust mértem, ugyanis az 5 m/m% szén nanocső tartalmú TiO₂/CNT_{5%} kompozitmembrán kisebb hidrofilitása – melynek értéke a kompozitmembránok közül a legalacsonyabb volt – ellensúlyozta a negatív töltésű CNT-k jelenlétéből származó kedvező elektrosztatikus kölcsönhatásokat.
- A 2 m/m% szén nanocső-tartalmú TiO₂/CNT nanokompozittal felületmódosított PVDF membránnal magasabb szennyezőanyag-eltávolítás érhető el a zavarosság, a kémiai oxigénigény, valamint az extrahálható olajtartalom tekintetében egyaránt (99,8; 96,0; 98,1%) a módosítatlan membránhoz képest (98,5; 95,4; 97,7%).

A tézispont alapját képző közlemény: Fekete, L.; Fazekas, Á.F.; Hodúr, C.; László, Z.; Ágoston, Á.; Janovák, L.; Gyulavári, T.; Pap, Z.; Hernadi, K.; Veréb, G. Outstanding Separation Performance of Oil-in-Water Emulsions with TiO₂/CNT Nanocomposite-Modified PVDF Membranes. Membranes 2023, 13, 209.

2. tézispont: Megállapítottam, hogy a 2 m/m% szén nanocső tartalmú TiO₂/CNT kompozitnak a 250 kDa vágási értékű PVDF membrán szűrési paramétereire gyakorolt pozitív hatása a transzmembrán nyomás emelésével egyre jelentősebbé válik 100 mg/l extrahálható olajtartalmú olajemulziók szűrése során.

- A módosítatlan PVDF membrán esetében az ötszörös térfogatsűrítési arány elérésekor (VRR = 5), 0,1, 0,2 és 0,3 MPa transzmembrán nyomás esetén 130, 155 és 190 l/(m²h) fluxusokat, míg 2 m/m% szén nanocső tartalmú TiO₂/CNT kompozittal módosított membrán esetén 510, 900 és 1340 l/(m²h) fluxusértékeket mértem, vagyis közel 4-szer, 6-szor, illetve 7-szer magasabb fluxusok érhetőek el a felületmódosítás hatására 0,1, 0,2 és 0,3 MPa transzmembrán nyomások esetén.
- A módosítatlan membránok irreverzibilis szűrési ellenállása a transzmembrán nyomás 0,1-ről 0,3 MPa-ra történő emelésével közel hétszeresére emelkedett, ami rendkívül alacsony fluxus-visszanyerési arányokat (FRR) is eredményezett: 20%-os és 9%-os értékeket 0,1 és 0,3 MPa nyomásokon. Ezzel szemben a TiO₂/CNT_{2%} kompozittal módosított membránok esetében, az irreverzibilis ellenállás csak kétszeresére nőtt a 0,3 MPa transzmembrán nyomás hatására, ami 68 és 47%-os fluxusvisszanyerési arányokat jelent 0,1 és 0,3 MPa transzmembrán nyomások esetén.
- Míg a módosítatlan PVDF membrán esetében a nagyobb (0,3 MPa) transzmembrán nyomás alkalmazásával a tisztítási hatékonyság jelentősen lecsökkent, 82,5, 79,8, illetve 88,5%-ra (a zavarosság, a KOI és az extrahálható olajtartalom tekintetében), addig a TiO₂/CNT_{2%} kompozittal módosított membrán a nagyobb (0,3 MPa) transzmembrán nyomás alkalmazásakor is kiváló tisztítási hatékonyságot eredményezett (98,9, 95,1 és 96,8%, ismét a zavarosság, a KOI és az extrahálható olajtartalom értékekre vonatkozóan).

A tézispont alapját képző közlemény: Fekete, L.; Fazekas, Á.F.; Hodúr, C.; László, Z.; Ágoston, Á.; Janovák, L.; Gyulavári, T.; Pap, Z.; Hernadi, K.; Veréb, G. Outstanding Separation Performance of Oil-in-Water Emulsions with TiO₂/CNT Nanocomposite-Modified PVDF Membranes. Membranes 2023, 13, 209.

3. tézispont: Igazoltam, hogy a funkcionizált szén nanocsövek alkalmazása a PVDF(MF) membránok felületmódosítására használt TiO_2/CNT kompozitokban kedvező hatású a (100 mg/l extrahálható olajtartalmú) olajemulziók szűrése során, ami a membránfelület megnövekedett hidrofilitásának és/vagy a negatívabb felületi töltésének köszönhető, illetve, hogy az olajszennyezések felületen való megtapadásának, és a fluxus-visszanyerhetőségének a szempontjából kiemeltebb jelentősége van a negatív felületi töltésnek, mint a szuperhidrofilitásnak (különösen magasabb olajkoncentráció, illetve térfogatsűrítési arány esetén).

- A poláris funkciós csoportokkal felületmódosított (CNT_a sorozat: kereskedelmi forgalomban kapható nem funkcionizált, $-\text{COOH}$ és $-\text{OH}$ funkcionizált; CNT_b sorozat: saját előállítású nem funkcionizált, HNO_3 vagy $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -al funkcionizált) szén nanocsövet tartalmazó TiO_2/CNT nanokompozittal módosított PVDF(MF) membránok alkalmazásával az olajemulziók szűrésének kezdeti szakaszában ($\text{VRR} = 1,5$) 1,6–3,8-szor magasabb fluxusértékeket mértem ($\text{TiO}_2/\text{CNT}_a$ sorozat esetén: 194 és 455 l/(m²h); $\text{TiO}_2/\text{CNT}_b$ sorozat esetén: 774 és 678 l/(m²h)), mint a funkciós csoportokat nem tartalmazó TiO_2/CNT nanokompozittal módosított PVDF(MF) membránok esetében ($\text{TiO}_2/\text{CNT}_a$: 117 l/(m²h); $\text{TiO}_2/\text{CNT}_b$: 333 l/(m²h)).
- Elmondható, hogy számottevően magasabb fluxus-visszanyerési arány (58–72%) érhető el azokkal a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_a$ nanokompozit membránokkal, amelyek bár jelentős hidrofilitást mutatnak (5–20° közötti kontaktszög-értékekkel rendelkeznek), viszont ehhez nagy felületi töltés, magas zéta-potenciál (-20 -40 mV) társul. Ezzel szemben a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_b$ sorozat membránjai esetén az FRR-értékek csupán 42–44%-osak voltak annak ellenére, hogy ezen membránok még a $\text{TiO}_2/\text{CNT}_a$ sorozat membránjainál is hidrofilebbek (a kontaktszög mindhárom membrán esetében 0°), azonban a zéta-potenciál értékük alacsony (mindössze -4 – -5 mV).

A tézispont alapját képező közlemény: Á. F. Fazekas, T. Gyulavári, Zs. Pap, A. Bodor, K. Laczi, K. Perei, E. Illés, Zs. László, G. Veréb: Effects of Different TiO_2/CNT Coatings of PVDF Membranes on the Filtration of Oil-Contaminated Wastewaters, Membranes 2023, 13, 812.

4. tézispont: Megállapítottam, hogy a vízszennyező olaj összetétele – különös tekintettel a poláros/amfipatikus szénhidrogének jelenlétére vagy hiányára – jelentősen befolyásolja a PVDF membránok felületén kialakuló iszapleplenyt, és végső soron a fluxuscsökkenés mértékét is abból adódóan, hogy a szénhidrogén összetevők – szakirodalmi adatok alapján – alapvetően meghatározzák az emulziók stabilitását és/vagy koaleszcenciára való hajlamát.

- Megállapítottam, hogy az olajemulzióban található poláros, amfipatikus funkciós csoportokat tartalmazó komponensek természetes felületaktív anyagként viselkedve stabilizálják az olajcseppeket és magasabb térfogatsűrítési arányok mellett is alacsonyabb reverzibilis szűrési ellenállást és fluxuscsökkenési arányt eredményeznek ($R\text{-reverzibilis}_{\text{TiO}_2/\text{CNT}2\%} = 9,4 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$, $\text{FDR}_{\text{TiO}_2/\text{CNT}2\%} = 41\%$). Ugyanakkor a poláris/amfipatikus tulajdonságú szénhidrogénekben szegény olajemulzió stabilitása kisebb, így jelentősebb koaleszcencia léphet fel az olajcseppek között, ezáltal – főleg magasabb térfogatsűrítési arányoknál – jelentősebb iszaplepleny alakulhat ki a membrán felületén, amely magasabb reverzibilis ellenállást és fluxuscsökkenési arányt eredményez a poláros komponenseket tartalmazó olajemulziókhoz képest ($R\text{-reverzibilis}_{\text{TiO}_2/\text{CNT}2\%} = 3,3 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, $\text{FDR}_{\text{TiO}_2/\text{CNT}2\%} = 97\%$).

A tézispont alapját képező közlemény: Á. F. Fazekas, T. Gyulavári, Zs. Pap, A. Bodor, K. Laczi, K. Perei, E. Illés, Zs. László, G. Veréb: Effects of Different TiO₂/CNT Coatings of PVDF Membranes on the Filtration of Oil-Contaminated Wastewaters, Membranes 2023, 13, 812.

5. tézispont: Megállapítottam, hogy a fizikai immobilizálással készített, 0,2 m/m% ezüstöt is tartalmazó (1 mg/cm² felületi borítottságú) TiO₂-Ag nanokompozittal felületmódosított, 0,2 µm pórusátmérőjű PVDF mikroszűrő membránfelületnek számottevően (~1,9 illetve ~1,5-ször) nagyobb a fotokatalitikus aktivitása, nemcsak ($c = 10^{-5} \text{ M}$) metilnarancs modelloldat, de nyers ásványi olajból készült (50 mg/l extrahálható olajtartalmú) olajemulzió fotokatalitikus degradációja esetén is, mint a csak TiO₂-dal felületmódosított membránfelületnek.

- Kísérleti eredményeim alapján az 50 mg/l koncentrációjú olajemulzió kémiai oxigénigénye 30%-kal volt csökkenthető egy 10 W teljesítményű, 360 nm-es intenzitásmaximummal rendelkező UV-lámpával történő 8 órás besugárzás során, két 36 cm² felületű, 1 mg/cm² TiO₂-Ag nanokompozittal felületmódosított PVDF membrán alkalmazásával, ami 1,5-szeres hatékonyságot jelent a csak TiO₂-ot tartalmazó membránfelületek alkalmazása esetén mért 20%-os KOI csökkenéshez képest. Hasonló

kísérleti paraméterek mellett, 300 perces besugárzást követően az ezüsttartalmú titándioxiddal módosított membránok 87%-os fotodegradációs koncentráció csökkenést mutattak a metilnarancs oldat ($c = 10^{-5}$ M) lebontásában, míg a kizárólag titándioxiddal felületmódosított membránok esetében ez az érték mindössze 46% volt (ami 1,9-szeres növekedést jelent az ezüsttel történő módosítás hatására).

A tézispont alapját képező közlemény: Fazekas, Á.F.; Gyulavári, T.; Ágoston, Á.; Janovák, L.; Kopniczky, J.; László, Z.; Veréb, G. Enhanced Photocatalytic and Filtration Performance of TiO₂-Ag Composite-Coated Membrane Used for the Separation of Oil Emulsions. Separations 2024, 11, 112

6. tézispont: Megállapítottam, hogy a 0,2 m/m% ezüstöt is tartalmazó, TiO₂-Ag nanokompozitok egységesebb és homogénebb morfológiájú nanorészecske bevonatot képeznek a (0,2 μ m pórusátmérőjű) PVDF membrán felületén az ezüstmentes TiO₂ nanorészecskékhez képest, ami kedvezően befolyásolja a membránnal elérhető szűrés paramétereket a (100 mg/l extrahálható olajtartalmú) olajemulziók membránszeparációja során.

- A hidrofil TiO₂-Ag nanorészecskék jelentősen negatív felületi töltése (-37,6 mV) csökkenthette a nanorészecskék aggregációját a membránok felületmódosításához felhasznált szuszpenziókban, melynek révén kevésbé érdes, illetve homogénebb felületek alakultak ki, illetve a negatív felületi töltés fokozta az elektrosztatikus taszító erőket a membrán és az ugyancsak negatív töltésű olajcseppek között is, csökkentve az olajcseppek megtapadását a membránfelületen. Ennek eredményeként a fluxus több, mint háromszorosára nőtt a referencia (nanorészecske-mentes) membránhoz és több, mint másfélszeresére a TiO₂ bevonatú membránhoz képest. A fluxus visszanyerési arányok, vagyis az FRR értékek is jelentősen javultak: a referencia membrán 45%-os értékéhez képest a TiO₂ bevonatú membrán esetében 71%, míg a TiO₂-Ag bevonatú membrán esetében 92% volt, ami az irreverzibilis ellenállás csökkenését és a membrán hatékonyabb vízzel történő lemoshatóságát jelzi.

A tézispont alapját képező közlemény: Fazekas, Á.F.; Gyulavári, T.; Ágoston, Á.; Janovák, L.; Kopniczky, J.; László, Z.; Veréb, G. Enhanced Photocatalytic and Filtration Performance of TiO₂-Ag Composite-Coated Membrane Used for the Separation of Oil Emulsions. Separations 2024, 11, 112

9. IRODALOMJEGYZÉK

- Abadikhah, H., Ashtiani, F. Z., & Fouladitajar, A. (2015). Nanofiltration of oily wastewater containing salt; experimental studies and optimization using response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, 56(11), 2783-2796.
- Adeyeye, S. A. (2020). Polycyclic aromatic hydrocarbons in foods: A critical review. *Current Nutrition & Food Science*, 16(6), 866-873.
- Affandi, I. E., Suratman, N. H., Abdullah, S., Ahmad, W. A., & Zakaria, Z. A. (2014). Degradation of oil and grease from high-strength industrial effluents using locally isolated aerobic biosurfactant-producing bacteria. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 95, 33-40.
- Agmo Hernández, V. (2023). An overview of surface forces and the DLVO theory. *ChemTexts*, 9(4), 10.
- Ahmad, H. B. (2020). Ceramic membranes: new trends and prospects (short review). *Water and water purification technologies. Scientific and technical news*, 27(2), 4-31.
- Albiter, E., Valenzuela, M. A., Alfaro, S., Valverde-Aguilar, G., & Martínez-Pallares, F. M. (2015). Photocatalytic deposition of Ag nanoparticles on TiO₂: Metal precursor effect on the structural and photoactivity properties. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5), 563-573.
- Aoudjit, L., Salazar, H., Zioui, D., Sebti, A., Martins, P. M., & Lanceros-Mendez, S. (2021). Reusable Ag@ TiO₂-based photocatalytic nanocomposite membranes for solar degradation of contaminants of emerging concern. *Polymers*, 13(21), 3718.
- Azevedo, A., Etchepare, R., Calgaroto, S., & Rubio, J. (2016). Aqueous dispersions of nanobubbles: Generation, properties and features. *Minerals Engineering*, 94, 29-37.
- Bai, Z. S., Wang, H. L., & Tu, S. T. (2011). Oil–water separation using hydrocyclones enhanced by air bubbles. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(1), 55-59.
- Barótfi I. (2000): *Környezettechnika*, Mezőgazda Kiadó, Budapest 309.
- Bélafiné B.K. & Nemestóthy N. (2020), *Membrános Műveletek*, Pannon Egyetem
- Blais, H. N., Schroën, K., & Tobin, J. T. (2022). A review of multistage membrane filtration approaches for enhanced efficiency during concentration and fractionation of milk and whey. *International Journal of Dairy Technology*, 75(4), 749-760.
- Boebert, E., & Blossom, J. M. (2016). *Deepwater Horizon: a systems analysis of the Macondo disaster*. Harvard University Press.
- Simándi P. (2011): *Szennyvíztisztítási technológiák I.*, Szent István Egyetem, Budapest
- Bora, U., & Purkait, M. K. (2021). Promising integrated technique for the treatment of highly saline nanofiltration rejected stream of steel industry. *Journal of Environmental Management*, 300, 113781.
- Brekke, C., & Solberg, A. H. (2005). Oil spill detection by satellite remote sensing. *Remote sensing of environment*, 95(1), 1-13.
- Broje, V., & Keller, A. A. (2006). Improved mechanical oil spill recovery using an optimized geometry for the skimmer surface. *Environmental science & technology*, 40(24), 7914-7918.

- Cao, G., Du, T., Bai, Y., Yang, T., & Zuo, J. (2021). Effects of surfactant molecular structure on the stability of water in oil emulsion. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196, 107695.
- Chanthamalee, J., Wongchitphimon, T., & Luepromchai, E. (2013). Treatment of oily bilge water from small fishing vessels by PUF-immobilized *Gordonia* sp. JC11. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224, 1-13.
- Chen, M., Heijman, S. G., Luiten-Olieman, M. W., & Rietveld, L. C. (2022). Oil-in-water emulsion separation: Fouling of alumina membranes with and without a silicon carbide deposition in constant flux filtration mode. *Water research*, 216, 118267.
- Chinni, S. V., Gopinath, S. C., Anbu, P., Fuloria, N. K., Fuloria, S., Mariappan, P., ... & Samuggam, S. (2021). Characterization and antibacterial response of silver nanoparticles biosynthesized using an ethanolic extract of *Coccinia indica* leaves. *Crystals*, 11(2), 97.
- Chunyan, X., Qaria, M. A., Qi, X., & Daochen, Z. (2023). The role of microorganisms in petroleum degradation: Current development and prospects. *Science of the Total Environment*, 865, 161112.
- Coca, J., Gutiérrez, G., & Benito, J. (2010). Treatment of oily wastewater. In *Water purification and management* (pp. 1-55). Dordrecht: Springer Netherlands.
- 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.
- Darvishzadeh, T., & Priezjev, N. V. (2012). Effects of crossflow velocity and transmembrane pressure on microfiltration of oil-in-water emulsions. *Journal of Membrane Science*, 423, 468-476.
- De Menezes, B. R. C., Ferreira, F. V., Silva, B. C., Simonetti, E. A. N., Bastos, T. M., Cividanes, L. S., & Thim, G. P. (2018). Effects of octadecylamine functionalization of carbon nanotubes on dispersion, polarity, and mechanical properties of CNT/HDPE nanocomposites. *Journal of materials science*, 53(20), 14311-14327.
- Dmitrieva, E. S., Anokhina, T. S., Novitsky, E. G., Volkov, V. V., Borisov, I. L., & Volkov, A. V. (2022). Polymeric membranes for oil-water separation: a review. *Polymers*, 14(5), 980.
- Ebrahimi, M., Ashaghi, K. S., 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.
- Efimov, A. M., Pogareva, V. G., & Shashkin, A. V. (2003). Water-related bands in the IR absorption spectra of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 332(1-3), 93-114.
- Esfahani, M. R., Tyler, J. L., Stretz, H. A., & Wells, M. J. (2015). Effects of a dual nanofiller, nano-TiO₂ and MWCNT, for polysulfone-based nanocomposite membranes for water purification. *Desalination*, 372, 47-56.
- Fard, A. K., McKay, G., Manawi, Y., Malaibari, Z., & Hussien, M. A. (2016). Outstanding adsorption performance of high aspect ratio and super-hydrophobic carbon nanotubes for oil removal. *Chemosphere*, 164, 142-155.
- Fazekas, Á. F., Gyulavári, T., Pap, Z., Bodor, A., Laczi, K., Perei, K., ... & Veréb, G. (2023). Effects of Different TiO₂/CNT Coatings of PVDF Membranes on the Filtration of Oil-Contaminated Wastewaters. *Membranes*, 13(10), 812.

- Fekete, L., Fazekas, Á. F., Hodúr, C., László, Z., Ágoston, Á., Janovák, L., ... & Veréb, G. (2023). Outstanding separation performance of oil-in-water emulsions with TiO₂/CNT nanocomposite-modified PVDF membranes. *Membranes*, 13(2), 209.
- Flak, D., Braun, A., Mun, B. S., Park, J. B., Parlinska-Wojtan, M., Graule, T., & Rekas, M. (2013). Spectroscopic assessment of the role of hydrogen in surface defects, in the electronic structure and transport properties of TiO₂, ZnO and SnO₂ nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(5), 1417-1430.
- Ghafoori, S., Omar, M., Koutahzadeh, N., Zendehboudi, S., Malhas, R. N., Mohamed, M., ... & Mehrvar, M. (2022). New advancements, challenges, and future needs on treatment of oilfield produced water: A state-of-the-art review. *Separation and Purification Technology*, 289, 120652.
- Halász J., Hannus I., Kiricsi I. (2012): *Környezetvédelmi technológia*, JATE Press, Szeged
- Hastings, S. H., Watson, A. T., Williams, R. B., & Anderson Jr, J. A. (1952). Determination of hydrocarbon functional groups by infrared spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 24(4), 612-618.
- Hedberg, J., Lundin, M., Lowe, T., Blomberg, E., Wold, S., & Wallinder, I. O. (2012). Interactions between surfactants and silver nanoparticles of varying charge. *Journal of colloid and interface science*, 369(1), 193-201.
- Honda, M., & Suzuki, N. (2020). Toxicities of polycyclic aromatic hydrocarbons for aquatic animals. *International journal of environmental research and public health*, 17(4), 1363.
- Hudaib, B., Abu-Zurayk, R., Waleed, H., & Ibrahim, A. A. (2022). Fabrication of a novel (PVDF/MWCNT/Polypyrrole) antifouling high flux ultrafiltration membrane for crude oil wastewater treatment. *Membranes*, 12(8), 751.
- Hu, X., Bekassy-Molnar, E., & Koris, A. (2004). Study of modelling transmembrane pressure and gel resistance in ultrafiltration of oily emulsion. *Desalination*, 163(1-3), 355-360.
- Ibrahim, I., Belessiotis, G. V., Antoniadou, M., Kaltzoglou, A., Sakellis, E., Katsaros, F., ... & Falaras, P. (2022). Silver decorated TiO₂/g-C₃N₄ bifunctional nanocomposites for photocatalytic elimination of water pollutants under UV and artificial solar light. *Results in Engineering*, 14, 100470.
- Jurík, J., Jankovičová, B., Zakhar, R., Šoltýsová, N., & Derco, J. (2024). Quaternary Treatment of Urban Wastewater for Its Reuse. *Processes*, 12(9), 1905.
- Barótfi I. (2000): *Környezettechnika*, Mezőgazda Kiadó, Budapest 309.
- Kang, G. D., & Cao, Y. M. (2012). Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review. *Water research*, 46(3), 584-600.
- Kang, G. D., & Cao, Y. M. (2014). Application and modification of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membranes—a review. *Journal of membrane science*, 463, 145-165.
- Kim, J. Y. (2009). Carbon nanotube-reinforced thermotropic liquid crystal polymer nanocomposites. *Materials*, 2(4), 1955-1974.
- Kim, J., & Van der Bruggen, B. (2010). The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environmental Pollution*, 158(7), 2335-2349.

- Kim, U. J., Furtado, C. A., Liu, X., Chen, G., & Eklund, P. C. (2005). Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 127(44), 15437-15445.
- Kiran, S. A., Arthanareeswaran, G., Thuyavan, Y. L., & Ismail, A. F. (2015). Influence of bentonite in polymer membranes for effective treatment of car wash effluent to protect the ecosystem. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121, 186-192.
- Kolouchová, I., Schreiberová, O., Masák, J., Sigler, K., & Řezanka, T. (2012). Structural analysis of mycolic acids from phenol-degrading strain of *Rhodococcus erythropolis* by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Folia microbiologica*, 57, 473-483.
- Konvensional, B. T. (2017). A review of oilfield wastewater treatment using membrane filtration over conventional technology. *Malays. J. Anal. Sci*, 21, 643-658.
- Kordbacheh, F., & Heidari, G. (2023). Water pollutants and approaches for their removal. *Materials Chemistry Horizons*, 2(2), 139-153.
- Koshlaf, E., & Ball, A. S. (2017). Soil bioremediation approaches for petroleum hydrocarbon polluted environments. *AIMS microbiology*, 3(1), 25.
- Kotrikla, A. M., Zavantias, A., & Kaloupi, M. (2021). Waste generation and management onboard a cruise ship: A case study. *Ocean & Coastal Management*, 212, 105850.
- Kujawinski, E. B., Reddy, C. M., Rodgers, R. P., Thrash, J. C., Valentine, D. L., & White, H. K. (2020). The first decade of scientific insights from the Deepwater Horizon oil release. *Nature Reviews Earth & Environment*, 1(5), 237-250.
- Leong, K. H., Gan, B. L., Ibrahim, S., & Saravanan, P. (2014). Synthesis of surface plasmon resonance (SPR) triggered Ag/TiO₂ photocatalyst for degradation of endocrine disturbing compounds. *Applied Surface Science*, 319, 128-135.
- Liu, F., Hashim, N. A., Liu, Y., Abed, M. M., & Li, K. (2011). Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of membrane science*, 375(1-2), 1-27.
- Liu, S. X., Qu, Z. P., Han, X. W., & Sun, C. L. (2004). A mechanism for enhanced photocatalytic activity of silver-loaded titanium dioxide. *Catalysis Today*, 93, 877-884.
- Liu, T., Chen, S., & Liu, H. (2015). Oil adsorption and reuse performance of multi-walled carbon nanotubes. *Procedia Engineering*, 102, 1896-1902.
- Lu, D., Zhang, T., & Ma, J. (2015). Ceramic membrane fouling during ultrafiltration of oil/water emulsions: roles played by stabilization surfactants of oil droplets. *Environmental science & technology*, 49(7), 4235-4244.
- Ma, D., Zou, X., Zhao, Z., Zhou, J., Li, S., Yin, H., & Wang, J. (2022). Hydrophilic PAA-g-MWCNT/TiO₂@ PES nano-matrix composite membranes: Anti-fouling, antibacterial and photocatalytic. *European Polymer Journal*, 168, 111006.
- Madichie, C., Greenway, G. M., & McCreedy, T. (1999). The effects of surfactants on the analysis of organic pollutants in natural waters. *Analytica chimica acta*, 392(1), 39-46.
- Mahdi, N., Kumar, P., Goswami, A., Perdicakis, B., Shankar, K., & Sadrzadeh, M. (2019). Robust polymer nanocomposite membranes incorporating discrete TiO₂ nanotubes for water treatment. *Nanomaterials*, 9(9), 1186.

- Martínez-Palou, R., de Lourdes Mosqueira, M., Zapata-Rendón, B., Mar-Juárez, E., Bernal-Huicochea, C., de la Cruz Clavel-López, J., & Aburto, J. (2011). Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. *Journal of petroleum science and engineering*, 75(3-4), 274-282.
- Mirzaeian, M., Ogwu, A. A., Jirandehi, H. F., Aidarova, S., Ospanova, Z., & Tsendzughul, N. (2017). Surface characteristics of silver oxide thin film electrodes for supercapacitor applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 519, 223-230.
- Moslehyani, A., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Matsuura, T. (2015). Design and performance study of hybrid photocatalytic reactor-PVDF/MWCNT nanocomposite membrane system for treatment of petroleum refinery wastewater. *Desalination*, 363, 99-111.
- Muthukumar, H., Palanirajan, S. K., Shanmugam, M. K., Arivalagan, P., & Gummadi, S. N. (2022). Photocatalytic degradation of caffeine and *E. coli* inactivation using silver oxide nanoparticles obtained by a facile green co-reduction method. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 24(4), 1087-1098.
- Nadzirah, Z., Nor Haslina, H., & Rafidah, H. (2015). Removal of important parameter from car wash wastewater-a review. *Applied Mechanics and Materials*, 773, 1153-1157.
- Nascimben Santos, E., Fazekas, Á., Hodúr, C., László, Z., Beszédes, S., Scheres Firak, D., ... & Veréb, G. (2021). Statistical analysis of synthesis parameters to fabricate PVDF/PVP/TiO₂ membranes via phase-inversion with enhanced filtration performance and photocatalytic properties. *Polymers*, 14(1), 113.
- Nascimben Santos, E., László, Z., Hodúr, C., Arthanareeswaran, G., & Veréb, G. (2020). Photocatalytic membrane filtration and its advantages over conventional approaches in the treatment of oily wastewater: A review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 15(5), e2533.
- Neff, J. M., Cox, B. A., Dixit, D., & Anderson, J. W. (1976). Accumulation and release of petroleum-derived aromatic hydrocarbons by four species of marine animals. *Marine Biology*, 38, 279-289.
- Park, H., Lim, S. I., Lee, H., & Woo, D. S. (2016). Water blending effects on coagulation-flocculation using aluminum sulfate (alum), polyaluminum chloride (PAC), and ferric chloride (FeCl₃) using multiple water sources. *Desalination and Water Treatment*, 57(16), 7511-7521.
- Patil, A., Arnesen, K., Holte, A., Farooq, U., Brunsvik, A., Størseth, T., & Johansen, S. T. (2021). Crude oil characterization with a new dynamic emulsion stability technique. *Fuel*, 290, 120070.
- Pinto, A. C. S., de Barros Grossi, L., de Melo, R. A. C., de Assis, T. M., Ribeiro, V. M., Amaral, M. C. S., & de Souza Figueiredo, K. C. (2017). Carwash wastewater treatment by micro and ultrafiltration membranes: Effects of geometry, pore size, pressure difference and feed flow rate in transport properties. *Journal of water process engineering*, 17, 143-148.
- Polak, J., & Lu, B. C. Y. (1973). Mutual solubilities of hydrocarbons and water at 0 and 25 C. *Canadian Journal of Chemistry*, 51(24), 4018-4023.
- Quintero-González, C. C., Morales-Sánchez, J. E., Guajardo-Pacheco, J. M., Comeán-Jasso, M. E., & Ruiz, F. (2011). Aggregation Study of Ag-TiO₂ Composites. *Materials Sciences and Applications*, 2(12), 1719.

- Rafieerad, A. R., Bushroa, A. R., Nasiri-Tabrizi, B., Vadivelu, J., & Basirun, W. J. (2016). Silver/silver oxide nanorod arrays from physical vapor deposition and subsequent anodization processes. *Surface and Coatings Technology*, 302, 275-283.
- Rana, D., & Matsuura, T. (2010). Surface modifications for antifouling membranes. *Chemical reviews*, 110(4), 2448-2471.
- Rawat, A., Srivastava, A., Bhatnagar, A., & Gupta, A. K. (2023). Technological advancements for the treatment of steel industry wastewater: Effluent management and sustainable treatment strategies. *Journal of Cleaner Production*, 383, 135382.
- Rebelo, R., Manninen, N. K., Fialho, L., Henriques, M., & Carvalho, S. (2016). Morphology and oxygen incorporation effect on antimicrobial activity of silver thin films. *Applied Surface Science*, 371, 1-8.
- Remanan, S., Sharma, M., Bose, S., & Das, N. C. (2018). Recent advances in preparation of porous polymeric membranes by unique techniques and mitigation of fouling through surface modification. *ChemistrySelect*, 3(2), 609-633.
- Restrepo, C. V., & Villa, C. C. (2021). Synthesis of silver nanoparticles, influence of capping agents, and dependence on size and shape: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 15, 100428.
- Samer, M. (2015). Biological and Chemical Wastewater Treatment. *Wastewater treatment engineering*, 1-50.
- Sanghamitra, P., Mazumder, D., & Mukherjee, S. (2021). Treatment of wastewater containing oil and grease by biological method-a review. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 56(4), 394-412.
- Sezer, N., & Koç, M. (2019). Oxidative acid treatment of carbon nanotubes. *Surfaces and Interfaces*, 14, 1-8.
- Shiohara, A., Prieto-Simon, B., & Voelcker, N. H. (2021). Porous polymeric membranes: Fabrication techniques and biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 9(9), 2129-2154.
- Shokri, A., & Fard, M. S. (2022). A critical review in electrocoagulation technology applied for oil removal in industrial wastewater. *Chemosphere*, 288, 132355.
- Simándi P. (2011): Szennyvíztisztítási technológiák I., Szent István Egyetem, Budapest
- Srivastav, A. L., & Ranjan, M. (2020). Inorganic water pollutants. In *Inorganic pollutants in water* (pp. 1-15). Elsevier.
- Strathmann, H. (1981). Membrane separation processes. *Journal of membrane science*, 9(1-2), 121-189.
- Sujatha, V., Kaviyasri, G., Venkatesan, A., Thirunavukkarasu, C., Acharya, S., Dayel, S. B., ... & Ramesh, T. (2023). Biomimetic formation of silver oxide nanoparticles through *Diospyros montana* bark extract: Its application in dye degradation, antibacterial and anticancer effect in human hepatocellular carcinoma cells. *Journal of King Saud University-Science*, 35(3), 102563.

- Sun, Y., Zhao, R., Wang, Q., Zheng, Y., Li, G., Sun, D., & Li, Y. (2020). Superwetting TiO₂-decorated single-walled carbon nanotube composite membrane for highly efficient oil-in-water emulsion separation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37, 2054-2063.
- Tang, L., Wang, T., Xu, Y., He, X., Yan, A., Zhang, Z., ... & Chen, G. (2024). Research and Application Progress of Crude Oil Demulsification Technology. *Processes*, 12(10), 2292.
- Tiwari, A., Shukla, A., Tiwari, D., & Lee, S. M. (2018). Nanocomposite thin films Ag₀ (NP)/TiO₂ in the efficient removal of micro-pollutants from aqueous solutions: A case study of tetracycline and sulfamethoxazole removal. *Journal of Environmental Management*, 220, 96-108.
- Tungler, A., Szabados, E., & Hosseini, A. M. (2015). Wet air oxidation of aqueous wastes. *Wastewater Treatment Engineering*, 153.
- Urai, M., Yoshizaki, H., Anzai, H., Ogihara, J., Iwabuchi, N., Harayama, S., ... & Nakajima, M. (2007). Structural analysis of mucoidan, an acidic extracellular polysaccharide produced by a pristane-assimilating marine bacterium, *Rhodococcus erythropolis* PR4. *Carbohydrate research*, 342(7), 927-932.
- Varga, A., Bihari-Lucena, E., Ladanyi, M., Szabo-Notin, B., Galambos, I., & Koris, A. (2023). Experimental study and modeling of beer dealcoholization via reverse osmosis. *Membranes*, 13(3), 329.
- Varjani, S. J. (2017). Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. *Bioresource technology*, 223, 277-286.
- Veréb, G., Kálmán, V., Gyulavári, T., Kertész, S., Beszédes, S., Kovács, G., ... & 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.
- Veréb, G., Kassai, P., Nascimben Santos, E., Arthanareeswaran, G., Hodúr, C., & László, Z. (2020). Intensification of the ultrafiltration of real oil-contaminated (produced) water with pre-ozonation and/or with TiO₂, TiO₂/CNT nanomaterial-coated membrane surfaces. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 22195-22205.
- Veréb, G., Zakar, M., Kovács, I., Sziládi, K. P., Kertész, S., Hodúr, C., & László, Z. (2017). Effects of pre-ozonation in case of microfiltration of oil contaminated waters using polyethersulfone membrane at various filtration conditions. *Desalination and Water Treatment*, 73, 409-414.
- Vrijenhoek, E. M., Hong, S., & Elimelech, M. (2001). Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of membrane science*, 188(1), 115-128.
- Xie, W., Li, Y., Sun, W., Huang, J., Xie, H., & Zhao, X. (2010). Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry*, 216(2-3), 149-155.
- Xing, Y., Gui, X., Pan, L., Pinchasik, B. E., Cao, Y., Liu, J., ... & Butt, H. J. (2017). Recent experimental advances for understanding bubble-particle attachment in flotation. *Advances in colloid and interface science*, 246, 105-132.
- Xu, X., Liu, W., Tian, S., Wang, W., Qi, Q., Jiang, P., ... & Yu, H. (2018). Petroleum hydrocarbon-degrading bacteria for the remediation of oil pollution under aerobic conditions: a perspective analysis. *Frontiers in microbiology*, 9, 2885.

Zhang, J., Li, G., Yuan, X., Li, P., Yu, Y., Yang, W., & Zhao, S. (2023). Reduction of ultrafiltration membrane fouling by the pretreatment removal of emerging pollutants: a review. *Membranes*, 13(1), 77.

Zhang, J., Zheng, M., Zhou, Y., Yang, L., Zhang, Y., Wu, Z., ... & Zheng, J. (2022). Preparation of nano-TiO₂-modified PVDF membranes with enhanced antifouling behaviors via phase inversion: implications of nanoparticle dispersion status in casting solutions. *Membranes*, 12(4), 386.

Zhao, D., & Yu, S. (2015). A review of recent advance in fouling mitigation of NF/RO membranes in water treatment: pretreatment, membrane modification, and chemical cleaning. *Desalination and Water Treatment*, 55(4), 870-891.

Zhao, J., Lu, J. P., Han, J., & Yang, C. K. (2003). Noncovalent functionalization of carbon nanotubes by aromatic organic molecules. *Applied physics letters*, 82(21), 3746-3748.

Zhu, X., Dudchenko, A., Gu, X., & Jassby, D. (2017). Surfactant-stabilized oil separation from water using ultrafiltration and nanofiltration. *Journal of membrane science*, 529, 159-169.

Internetes források (utolsó letöltés 2025. 05. 19.)

1. link: <https://www.worldometers.info/water/>
2. link: <https://worldoceanreview.com/en/wor-3/oil-and-gas/oiling-the-oceans>
3. link: <https://www.thedrive.com/guides-and-gear/how-many-cars-are-there-in-the-world>
4. link: <https://www.fuelfreedom.org/cars-in-2050>
5. link: <https://www.maine.gov/dep/spills/petroleum/documents/vphephexplanationforhomeowners.pdf>
6. link: <https://www.nnk.gov.hu/attachments/article/1703/Szerves%20mikroszennyez%C5%91k%20megjelen%C3%A9se%20iv%C3%B3v%C3%ADzokban%202023.pdf>
7. link: <https://net.jogtar.hu/jogszabaly?docid=a0400028.kvv>

10. TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK LISTÁJA

(MTMT-azonosító: 10062260)

Az értekezés alapját képző tudományos publikációk

- Fekete, L.; **Fazekas, Á.F.**; Hodúr, C.; László, Z.; Ágoston, Á.; Janovák, L.; Gyulavári, T.; Pap, Z.; Hernadi, K.; Veréb, G. *Outstanding Separation Performance of Oil-in-Water Emulsions with TiO₂/CNT Nanocomposite-Modified PVDF Membranes*. Membranes 2023, 13, 209.
Q2; IF=4,2
- **Á. F. Fazekas**, T. Gyulavári, Zs.Pap, A.Bodor, K.Laczi, K.Perei, E. Illés, Zs. László, G.Veréb: *Effects of Different TiO₂/CNT Coatings of PVDF Membranes on the Filtration of Oil-Contaminated Wastewaters*. Membranes 2023, 13, 812.
Q2; IF=4,2
- **Fazekas, Á.F.**; Gyulavári, T.; Ágoston, Á.; Janovák, L.; Kopniczky, J.; László, Z.; Veréb, G. *Enhanced Photocatalytic and Filtration Performance of TiO₂-Ag Composite-Coated Membrane Used for the Separation of Oil Emulsions*. Separations 2024, 11, 112.
Q3; IF=2,6

Σ IF = 11,0

Egyéb, az értekezés témájához szorosan nem kapcsolódó tudományos publikációk

- E. Nascimben Santos, **Á. F. Fazekas**, L. Fekete, T. Miklós, T. Gyulavári, S. A. Gokulakrishnan, G. Arthanareeswaran, C. Hodúr, Zs. László, G. Veréb: *Enhancing membrane performance for oily wastewater treatment: comparison of PVDF composite membranes prepared by coating, blending, and grafting methods using TiO₂, BiVO₄, CNT, and PVP*. Environmental Science and Pollution Research 2024, 31
Q1; IF=5,8
- K. Sebők-Nagy, Z. Kóta, A. Kincses, **Á. F. Fazekas**, A. Dér, Zs. László, T. Páli: *Spin Label Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy Reveals Effects of Wastewater Filter Membrane Coated with Titanium-Dioxide Nanoparticles on Bovine Serum Albumin*. Molecules, 2023, 28, 6750.
Q1; IF=4,6
- A. N. Al-Tayawi, N. Sz. Gulyás, G. Gergely, **Á. F. Fazekas**, B. Szegedi, C. Hodúr, J. R. Lennert, Sz. Kertész: *Enhancing ultrafiltration performance for dairy wastewater treatment using a 3D printed turbulence promoter*. Environmental Science and Pollution Research 2023, 30.
Q1; IF=5,8
- E. J. Sisay, **Á. Fazekas**, T. Gyulavári, J. Kopniczky, B. Hopp, G. Veréb, Zs. László: *Investigation of Photocatalytic PVDF Membranes Containing Inorganic Nanoparticles for Model Dairy Wastewater Treatment*. Membranes, 2023, 14, 656.
Q2; IF=4,2

- E. Zs. Kedves, C. Fodor, **Á. F. Fazekas**, I. Székely, Á. Szamosvölgyi, A. Sápi, Z. Kónya, L. C. Pop, L. Baia, Zs. Pap: *α -MoO₃ with inhibitive properties in Fenton reactions and insights on its general impact on OH radical based advanced oxidation processes*. Applied Surface Science, 2023, 624, 1569.
Q1; IF=6,7
- J. E. Sisay, Sz. Kertész, **Á. F. Fazekas**, Jákói Z., Zs. Kedves, G. Veréb, Zs. László: *Application of BiVO₄/TiO₂/CNT composite photocatalysts for membrane fouling control and photocatalytic membrane regeneration during dairy wastewater treatment*. Catalyst, 2023, 13, 315.
Q2; IF=3,9
- E. N. Santos, **Á. F. Fazekas**, C. Hodúr, Zs. László, S. Beszédes, D. S. Firak, T. Gyulavári, K. Hernádi, G. Arthanareeswaran, G. Veréb: *Statistical Analysis of Synthesis Parameters to Fabricate PVDF/PVP/TiO₂ Membranes via Phase-Inversion with Enhanced Filtration Performance and Photocatalytic Properties*. Polymers 2022, 14, 113.
Q1; IF=5,0
- C. Hodúr, V. Nagypál, **Á. Fazekas**, E. Mikó: *Blue and grey water footprint of some Hungarian milking parlors*. Water Practice and Technology, 2022, 17,7.
Q3; IF=1,6
- Zs. László, **Á. Fazekas**, C. Hodúr, G. Arthanareeswaran, G. Veréb: *Cost estimation of combined membrane separation and different advanced oxidation processes pre-treatment of oily wastewater*. Geosciences and Engineering: A publication of the University of Miskolc, 2021, 8, 12
- J. Elias, K. Bagi, **Á. Fazekas**, Sz. Kertész, G. Veréb, Zs. László: *Filtration of BSA through TiO₂ photocatalyst modified PVDF membranes*. Desalination and Water Treatment, 2020
Q3; IF=1,4
- G. Rózsa, **Á. Fazekas**, M. Náfrádi, T. Alapi, K. Schrantz, E. Takács, L. Wojnárovics, A. Fath, T. Oppenlander: *Transformation of atrazine by photolysis and radiolysis: kinetic parameters, intermediates and economic consideration*. Environmental Science and Pollution Research, 2019
Q2; IF=3,0
- G. Veréb, V.E. Gayir, E. Nascimben Santos, **Á. Fazekas**, Sz. Kertész, C. Hodúr, Zs. László: *Purification of real car wash wastewater with complex coagulation/flocculation methods using polyaluminum chloride, polyelectrolyte, clay mineral and cationic surfactant*. Water Science and Technology, 2018, 80, 10
Q2; IF=1,9

Σ IF = 43,9

11. KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik szakmai támogatásukkal, bátorításukkal és emberi hozzáállásukkal hozzájárultak doktori dolgozatom elkészítéséhez.

Mindenekelőtt hálás köszönettel tartozom témavezetőimnek, Prof. Dr. László Zsuzsannának és Dr. Veréb Gábornak, akik értékes szakmai iránymutatásukkal, türelmükkel és támogató hozzáállásukkal meghatározó szerepet játszottak a kutatómunkám során. Szakértelmük, elhivatottságuk és következetes segítségük nélkül e munka nem jöhetett volna létre.

Köszönöm a Mérnöki Karnak, illetve a Biológiai Rendszerek Műszaki Intézetben dolgozó kollégáimnak, doktorandusz társaimnak a közös gondolkodást, a technikai és szakmai támogatást, valamint az inspiráló, segítőkész légkört. Köszönöm továbbá Fekete Laurának, Ágoston Áronnak, Dr. Gyulavári Tamásnak, Dr. Pap Zsoltank, Dercze Dávidnak, Dr. Laczi Krisztiánnak, illetve Dr. Bodor Attilának a szakmai segítségnyújtásukat.

Külön köszönet illeti családomat, barátaimat, akik türelemmel, megértéssel és szeretettel segítettek az elmúlt évek során, és bátorítottak a nehezebb időszakokban is.

A kutatás a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal – NKFIH támogatásával készült a „Nanorészecskékkel módosított membránok fejlesztése és alkalmazása olajszennyezett vizek hatékony kezelésére” című projekt (FK_20_135202) keretében.