

Doktori értekezés

Kovács Ildikó

Szegedi Tudományegyetem
Környezettudományi Doktori Iskola

Szeged

2020

TiO₂-dal módosított polimer membránok
tulajdonságainak és alkalmazhatóságának vizsgálata

PhD értekezés

Kovács Ildikó

Témavezető: Dr. László Zsuzsanna

egyetemi docens

Környezettudományi Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2020

Tartalomjegyzék

JELMAGYARÁZAT.....	4
1. BEVEZETÉS.....	7
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	8
2.1. Olaj a vízben emulziók.....	8
2.2. Membránszűrés	9
2.2.1. A nyomáskülönbségen alapuló membránszűrési eljárások felosztása.....	10
2.3. Membráneltömődés és az ezt befolyásoló tényezők	13
2.3.1. Membrán eltömődési mechanizmusok	14
2.3.2. Membrán tulajdonságai	15
2.3.3. Szennyezőanyagok tulajdonságai	20
2.3.4. Membrán-kolloid DLVO kölcsönhatások	21
2.3.5. Üzemeltetési paraméterek.....	23
2.4. Membrán eltömődés csökkentésének lehetőségei TiO ₂ nanorészecskékkel történő módosítással	23
2.4.1. TiO ₂ -dal bevont membránfelületek előállítása és tulajdonságaik	24
2.4.2. TiO ₂ rögzítése a membrán anyagába, és az így előállított membránok tulajdonságai	26
2.4.3. Fotokatalitikus membránok felhasználásának feltételei és lehetőségei.....	28
3. CÉLKITŰZÉS	30
4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK.....	31
4.1. A kísérletekhez felhasznált modell szennyvizek és oldatok	31
4.2. Felhasznált TiO ₂ katalizátorok.....	32
4.3. Membránszűrő berendezés.....	33
4.4. Membránszűrési kísérletek körülményei, felhasznált membránok.....	34

4.5.	TiO ₂ -dal módosított membránok készítése	35
4.6.	Alkalmazott mérési módszerek	35
4.6.1.	Kémiai oxigénigény mérése.....	35
4.6.2.	Részecskeméret eloszlás és zéta-potenciál mérés.....	35
4.6.3.	Zavarosság, vezetőképesség és pH mérés.....	36
4.6.4.	Kontaktszög mérés.....	36
4.6.5.	Gyengített totálreflexiós Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (ATR-FTIR).....	37
4.6.6.	Röntgendiffraktometria (XRD).....	38
4.6.7.	Fajlagos felület meghatározása N ₂ adszorpcióval.....	38
4.6.8.	Transzmissziós (TEM) és pásztázó (SEM) elektronmikroszkópia.....	38
4.7.	Membránszűrés jellemző mérőszámai és a membráneltömődéshez kapcsolódó számítások	39
4.7.1.	Fluxus, visszatartás	39
4.7.2.	Membrán eltömődési mechanizmusok számítása	41
4.7.3.	Membrán ellenállás számítása	42
5.	EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	43
5.1.	Polimer membránok TiO ₂ -dal történő módosításának hatásainak vizsgálata	43
5.1.1.	Katalizátorok jellemzése	43
5.1.2.	Különböző anyagú polimer membránok foto-stabilitása.....	45
5.1.3.	A membránfelület TiO ₂ lefedettségének mértékének hatása a réteg stabilitására, a membrán fluxusára, és a membrán foto-stabilitására	47
5.1.4.	A polimer membránok felületén létrehozott TiO ₂ réteg stabilitása	52
5.1.5.	A membrán alapanyagának hatása a módosított membránok felületi tulajdonságaira.....	52
5.1.6.	TiO ₂ -dal módosított membránok fotokatalitikus tulajdonságainak vizsgálata ..	54

5.2. TiO ₂ -dal módosított membránok alkalmazhatóságának vizsgálata olaj a vízben emulziók szűrése esetén	55
5.2.1. Olaj a vízben emulziók jellemzése	56
5.2.2. Olaj a vízben emulziók membránszűrése módosított membránfelületeken	57
5.2.3. Sótartalom hatása az olajtartalmú szennyvizek szűrhetőségére módosított membránfelületeken	63
5.3. A TiO ₂ réteg hatása az olajjal eltömődött membránok tisztíthatóságára	65
5.3.1. A megvilágítás idejének hatása az eltömődött membránok tisztításának hatékonyságára	66
5.3.2. A katalizátor mennyiségének hatása az eltömődött membránok tisztításának hatékonyságára	68
5.3.3. A vízmátrix sótartalmának hatása az eltömődött membránok tisztításának hatékonyságára	70
6. ÖSSZEFOGLALÁS	75
7. SUMMARY.....	77
8. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK.....	79
9. IRODALMOJEGYZÉK	82
10. A DOKTORI ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ KÖZLEMÉNYEK	94
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	100
11. Melléklet	101

JELMAGYARÁZAT

A	tapasztalati állandó (-)
A_m	egységnyi membránfelület (cm^2)
ATR-FTIR	gyengített totálreflexiós Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia
CA	Cellulóz acetát
c_{olaj}	Nyers kőolaj koncentrációja az olaj a víz emulzióban (ppm)
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey és Overbeek neveik rövidítése
FT-IR	Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia
$f(ka)$	Henry-függvény
K	anyagátadási együttható (-)
k	eltömődési index (-)
KOI	Kémiai oxigénigény (mg l^{-1})
J	fluxus ($\text{l m}^{-2} \text{h}^{-1}$)
J_c	a szűrés végén mért fluxus érték ($\text{l m}^{-2} \text{h}^{-1}$)
J_w	a tiszta membránon átszűrt víz fluxusa ($\text{l m}^{-2} \text{h}^{-1}$)
J_{wA}	tisztítást követően a membrán víz fluxusa ($\text{l m}^{-2} \text{h}^{-1}$)
J_0	kezdeti fluxus értékek ($\text{l m}^{-2} \text{h}^{-1}$)
MF	mikroszórás (Microfiltration)
NF	nanoszórás (Nanofiltration)
NR	nanorészecskék
PA	Poliamid
PAN	Poliakrilonitril
PE	Polietilén
PES	Poliéter-szulfon
PP	Polipropilén

PSU	Poliszulfon
PVC	Poli vinil-klorid
PVDF	Polivinilidén fluorid
R	membrán visszatartás (%)
RC	Regenerált cellulóz
RO	fordított ozmózis (Reverse osmosis)
R_{irrev}	irreverzibilis ellenállás (m^{-1})
R_{rev}	reverzibilis ellenállás (m^{-1})
R_{M}	membrán ellenállás (m^{-1})
R_{T}	a membránon a szűrés közben kialakuló összes ellenállás (m^{-1})
SEM	Pásztázó elektronmikroszkópia
t	idő (s)
TEM	Transzmissziós elektronmikroszkópia
U_{E}	elektroforetikus mobilitás
UF	ultraszórás (Ultrafiltration)
V	térfogat (dm^3)
V_{b}	betáplált folyadéktérfogat (dm^3)
V_{p}	permeátum térfogat (dm^3)
VRR	térfogat sűrítési arány (Volume Reduction Ratio)
V/V%	térfogatszázalék (%)
XRD	Röntgendiffraktometria
z	zéta-potenciál (mV)
Δp	a membrán két oldala közötti nyomáskülönbség (Pa)
γ_{L}	folyadék kísérleti úton meghatározott felületi feszültsége (N m^{-1})
γ_{s}	szilárd felület (esetünkben a membrán) felületi szabad energiája (mN m^{-1})

γ_{SL}	szilárd/folyadék felületi energia (J)
θ	kontaktszög ($^{\circ}$)
λ	hullámhossz (nm)
ε	dielektromos állandó (-)
η	viszkozitás (Pa s)
η_w	víz viszkozitása (Pa s)
η_{ww}	betáplálási anyagáram viszkozitás (Pa s)

1. BEVEZETÉS

A rohamos népességnövekedés, a közlekedés és az ipar nagy ütemű fejlődésének eredményeként jelentősen megnövekedett a környezetszennyezés. Kiemelten fontos problémakör a vizek minőségének megőrzése, az ivóvíz ellátás biztosítása világszerte, az élővizek tisztítása és tisztántartása. A szennyvízkibocsátásra, az élővizek és az ivóvíz minőségére vonatkozó egyre szigorodó jogszabályok betarthatósága a víztisztítási technológiák folyamatos fejlesztését teszi szükségessé.

A világszerte keletkező szennyvizek egy jelentős részét az olajtartalmú szennyvizek teszik ki, amelyek keletkezéséhez hozzájárul az olaj- és gázipar, a petrokkémia, a gyógyszeripar, a kohászat és az élelmiszeripar. Az így keletkező szennyvizek hatékony kezelése elkerülhetetlen feladat. A probléma megoldásának egyik lehetősége a víz újrafelhasználása, amely fejlett technológiák alkalmazását igényli. A nyomáskülönbségen alapuló membránszűrési eljárások, mint például a mikroszűrés, ultraszűrés, nanoszűrés és fordított ozmózis különböző méretű részecskék elválasztására alkalmasak. Membrán-technológiától függően a szuszpendált szilárd részecskéktől egészen az egyértékű ionok visszatartásáig alkalmazhatók. A membrán-technológia piaca gyors növekedési fázisban van, a folyamatos kutatásnak és fejlesztésnek köszönhetően. A közelmúltban az olaj-víz emulziók elválasztására egyre gyakrabban alkalmazott módszer a membránszűrés a hagyományos eljárásokkal szembeni előnyei miatt. Ezek a hatékonyabb elválasztás, egyszerű kapcsolhatóság meglévő technológiákhoz és viszonylag egyszerű üzemeltethetőség. Azonban még számos probléma vár megoldásra, hogy a jelenleg forgalomban lévő membránoknál jobb visszatartással és stabilitással, valamint kisebb eltömődési hajlammal rendelkező membránok kerüljenek forgalomba (Padaki és mtsai., 2015). A membráneltömődés csökkentésére irányuló kutatás elsősorban a membránok anyagának, kialakításának és üzemeltetési paramétereik fejlesztésével foglalkozik (Rojas-Serrano és mtsai., 2016).

Doktori értekezésem célja mikro- és ultraszűrő polimer membránok TiO_2 fizikai depozícióval történő módosítási lehetőségének vizsgálata a membráneltömődés csökkentése érdekében, illetve a membrán vegyszermentes tisztítási lehetőségének vizsgálata ultraibolya-fény hatására. Munkám során vizsgáltam az így előállított membránok felületi tulajdonságait, a létrehozott réteg fotokatalitikus aktivitását, a módosítás hatását olaj a vízben emulziók szűrése során az eltömődésre és az eltömődés mechanizmusára.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Olaj a vízben emulziók

Az olajipar a termelés, szállítás és finomítás során elkerülhetetlenül nagy mennyiségű olajos és viszkózus hulladékot termel. A nyers kőolajban található szerves vegyületek kémiai összetételüktől függően négy fő csoportba sorolhatók: alifás-, aromás vegyületek, nitrogén-, kén- és oxigéntartalmú vegyületek és aszfaltének (Reddy és mtsai., 2011). Az olajjal szennyezett vizekben található alkánok, cikloalkánok, benzol, toluol, etilén-benzol, xilol (BTEX), naftalin, fenantén, dibenzotiofén (NPD) fenolok és különböző policiklusos aromás szénhidrogének (PAH) (Reddy és mtsai., 2011; Fakhru'l-Razi és mtsai., 2009).

Ennek megfelelően az olajkitermelés során keletkező vizek fő szennyezői

- oldott és diszpergált olaj,
- oldott ásványi anyagok,
- a kitermelés során alkalmazott vegyületek
- a kitermelés során belekerülő szilárd részecskék (beleértve a korróziós termékeket, viaszokat, aszfalténeket és baktériumokat)
- oldott gázok.

A keletkező olaj tartalmú vizek oldott és szuszpendált olaj mennyisége a kezelést megelőzően függ az olaj összetételétől, pH-tól, sótartalomtól, oldott anyag tartalomtól, hőmérséklettől, az olaj/víz arányától és különböző stabil, nehezen lebomló vegyületek (viaszok, aszfaltének, finom szilárd anyagok) jelenlététől és mennyiségétől (Fakhru'l-Razi és mtsai., 2009). Az olajon felül így számos más vegyület is szennyezőként a vizekbe juthat.

A vízi környezetben a normál élet fenntartásához legalább 2 mg dm^{-3} oldott oxigén szükséges. A nagy mennyiségű szerves anyagot tartalmazó szennyvíz élővízbe való kibocsátása a mikroorganizmusok fokozott oxigénfogyasztását eredményezi, ami nemcsak számukra, de magasabb életformákra is végzetes. Ezen felül oxigén jelenlétében nem játszódnak le anaerob folyamatok, amelyek olyan kémiai és biokémiai reakciók sorát jelenthetik, amelyek végtermékei gyakran kellemetlen szín, íz és szag anyagok termelődésével járnak (Attigbe és mtsai., 2007).

Az olajos szennyezés nemcsak a vizek élővilágára van kihatással, a talajok morfológiáját, fizikai és kémiai tulajdonságait is befolyásolhatja. Mindez vezethet kisebb terméshozamhoz, eredményezheti a vetőmag csírázásának gátlását, korlátozhatja a növények fejlődését vagy a

pusztulásukat okozhatja (Robertson és mtsai., 2007; Al-Mutairi és mtsai., 2008). Az olajos iszap nagy viszkozitása miatt tartósan lefedi a talajrészecskéket, bejut a talaj pórusaiba, felszívódik. Hatással van a talaj vízmegkötő képességére, csökkenti a higroszkóposágát és a hidraulikus vezetőképességét (Padaki és mtsai., 2015), továbbá nehezíti a levegő talajba jutását, ezzel is megváltoztatva annak mikrobiális összetételét (Ying és mtsai., 2013).

Az olajos szennyvizek kezelése fontos feladat, amelyre számos módszer létezik, beleértve a hagyományos fizikai és kémiai módszereket. Ezen módszerek közé tartozó fizikai kezelések: az adszorpció (aktív szén, kopolimerek, zeolitok és gyanták), homokszűrő, hidro-ciklonok és bepárlás; a kémiai kezelések közé tartozik az oxidáció, elektrokémiai folyamatok, fotokatalitikus kezelés, Fenton-reakció, ózon kezelés, ionfolyadékok és demulgeálók alkalmazása. A hagyományos módszereknek azonban megvannak a saját hátrányaik, mint például a magas költség, vegyszerek alkalmazása, nagy helyigény és a másodlagos szennyezők keletkezése. Így teret kap a membránszűrés, mint modern, folyamatosan fejlődő eljárás, ami megoldást jelenthet az olajjal szennyezett vizek kezelésére, köszönhetően az elmúlt évtizedben bekövetkezett ugrásszerű fejlesztéseknek (Padaki és mtsai., 2015).

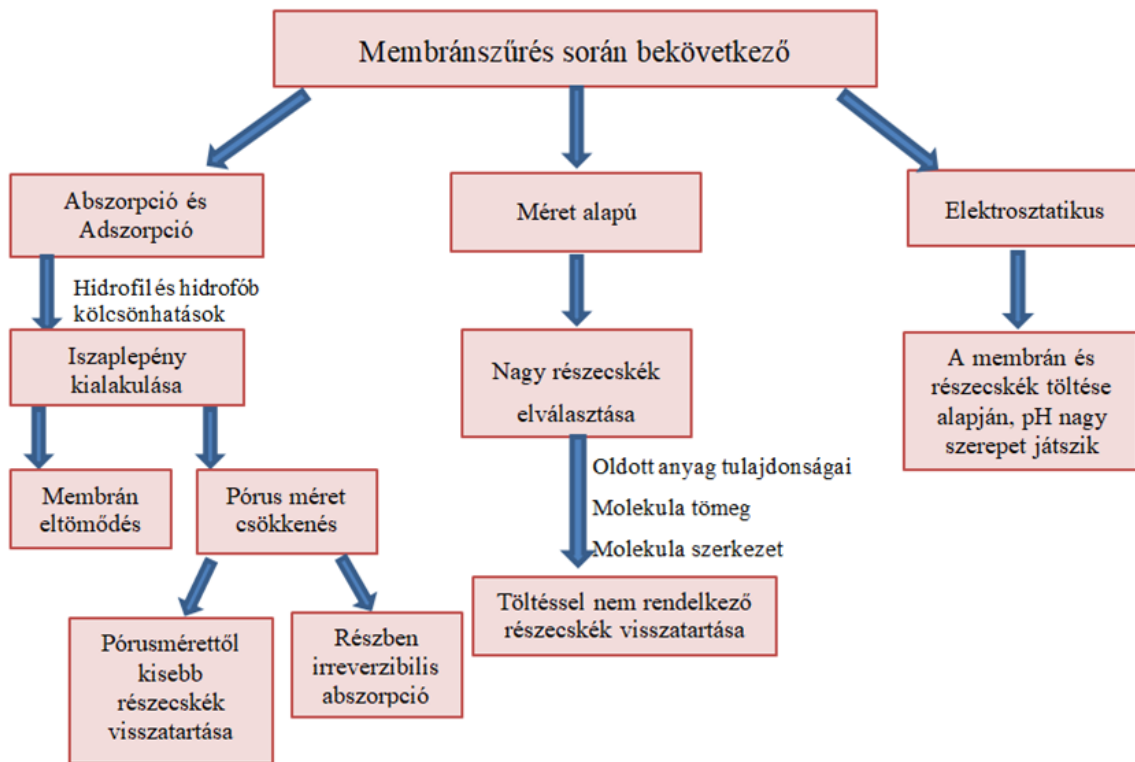
2.2. Membránszűrés

A felszín alatti, felszíni és szennyvizekre vonatkozó jelenlegi előírások és a várható jövőbeni szigorítások megkövetelik a vízminőség gondos ellenőrzését, illetve a szennyvíztisztítási módszerek fejlesztését (Van der Bruggen és mtsai., 2003). Víz és szennyvíz tisztítás során a hagyományos módszereken (koaguláció/flokkuláció, biológiai kezelés, homokszűrés) túl további, hatékonyabb elválasztástechnikákra is szükség van. A legígéretesebb technikák közé tartozik a világszerte elterjedt és egyre szélesebb körben alkalmazott nyomáskülönbségen alapuló membránszűrés (mikroszűrés, ultraszűrés, nanoszűrés, fordított ozmózis). Ezek az eljárások alkalmasak a szennyezőanyagok széles skálájának elválasztására, a szuszpendált szilárd anyagtól (mikroszűrés) a kis szerves vegyületeken át az ionokig (fordított ozmózis). A megfelelő technológia kiválasztása nagyon fontos, mivel nemcsak a vízminőséget határozza meg, hanem a kezelési költségeket is, ezért elengedhetetlen a nyomáskülönbségen alapuló membránszűrés eljárások részletes ismerete (Van der Bruggen és mtsai., 2003; Schlichter és mtsai., 2003). A membránszűrés előnye a megbízható szennyezőanyag elválasztáson felül a rendelkezésre álló membránok és membrán konfigurációk széles skálája, amely rendkívül

szerteágazó elválasztási feladatok megoldására is alkalmassá teszik a technológiát (Rezakazemi és mtsai., 2018). További előnye, hogy a membrántechnológia alkalmazása a mikroorganizmusok mérettartományába eső részecskék visszatartása révén sok esetben kiválthatja a hagyományos kémiai fertőtlenítési eljárásokat (ózon kezelés, klórozás), kiküszöbölve azok káros mellékhatásait (Schlichter és mtsai., 2003).

2.2.1. A nyomáskülönbségen alapuló membránszűrési eljárások felosztása

A membránszűrési folyamatot definiálhatjuk, mint a betáplálási anyagáram membránnal történő elválasztását retentátumra (vagy koncentrátumra) és permeátumra. A membránszűrés során a szétválasztás mechanizmusát a következő folyamatok határozzák meg: adszorpció, méretalapú elválasztás és elektrosztatikus kölcsönhatás (1. ábra).



1. ábra A membránszűrés alapelvei (Padaki és mtsai., 2015)

A nyomáskülönbségen alapuló membránszűrés során a hajtóerő a membrán két oldala között fennálló nyomáskülönbség, amely hatására az oldószer (általában víz) áthalad a membránon. A részecskék és az oldott komponensek részleges vagy teljes visszatartása a tulajdonságaik

(méret, alak, töltés stb.) függvényében történik. A nyomáskülönbségen alapuló membránszűrési módszereket több szempont szerint osztályozhatjuk:

- a membrán jellemzői (pórusméret),
- a visszatartott részecskék vagy molekulák mérete, töltése és funkciócsoportjai,
- valamint a szűréshez szükséges nyomás alapján.

Ez a besorolás megkülönbözteti a mikroszűrést, az ultraszűrést, a nanoszűrést és a fordított ozmózist (2. ábra).

	Mikroszűrés	Ultraszűrés	Nanoszűrés	Fordított ozmózis
	MF	UF	NF	RO
Permeabilitás (1/h m ² bar)	>1000	10-1000	1,5-30	0,05-1,5
Nyomás (bar)	0,1-2	0,1-5	3-20	5-120
Pórusméret (nm)	100-10000	2-100	0,5-2	<0,5

● Szuszpendált részecskék ■ Makromolekulák ✕ Egyértékű ionok
★ Baktériumok ★ Vírusok
■ Kis méretű szerves részecskék
★ Többértékű ionok

2. ábra Nyomáskülönbségen alapuló membránszűrési eljárások áttekintése intése (Rezakazemi és mtsai., 2018; Van der Bruggen és mtsai., 2003)

A nyomáskülönbségen alapuló membránszűrési eljárások során alkalmazott legnagyobb pórusmérettel (0,1-10 μm) rendelkező membránok a **mikroszűrő membránok**, amelyek a szűrés során alacsony nyomás mellett üzemeltetve jó permeátum fluxus értékeket biztosítanak. Az MF membránok pórusmérete a szuszpendált szilárd részecskék, a kolloidok és a baktériumok mérettartományába esik. Az MF membránokat gyakran alkalmazzák hőérzékeny anyagokat tartalmazó oldatok sterilizálására, sejtek kinyerésére, baktériumok visszatartására, italok tükrösre szűrésre, szennyvíztisztításban, valamint nanoszűrés és a fordított ozmózis folyamatok hatékonyságának növelésére, előkezelésként, a nagyobb részecskék eltávolítására, amelyek az RO és NF membránok gyors eltömődését eredményeznék (Van der Bruggen és mtsai., 2003; Rezakazemi és mtsai., 2018; Daufin és mtsai., 2001; Nath és mtsai., 2018).

Az **ultraszűrő** (UF) membránok pórusmérete (2-100 nm) kisebb, mint a mikroszűrő membránoké, illetve a permeabilitásuk is lényegesen alacsonyabb, így nagyobb transzmembrán nyomás biztosítása szükséges az üzemeltetésük során. Az UF membránok a pórusméretüknél nagyobb részecskéket tartják vissza. Az ultraszűrés is egy széles körben alkalmazott elválasztástechnikai eljárás. Az ultraszűrés is alkalmazható előkezelésként a nanoszűrő és a fordított ozmózis folyamatok hatékonyságának növelésére; ízanyagok, vírusok, színezékek és a kolloid szerves anyagok elkülönítésére (Igunnu és mtsai., 2012; Hu és mtsai., 2010). Ezek mellett az élelmiszeriparban is jelentős szerepe van a tej besűrítése, a savó frakcionálása, gyümölcslevek szűrése során (Daufin és mtsai., 2001). Az ultraszűrés alkalmas a TiO_2 fotokatalizátorral történő ivóvíz kezelés után a szuszpendált katalizátor részecskék elválasztására (Lee és mtsai., 2001).

Olajos szennyvizek és emulziók szétválasztására alkalmasak a mikro és az ultraszűrő membránok is. A mikroszűrő membránok alkalmazása mellett szól, hogy alacsonyabb transzmembrán nyomás mellett üzemeltethetők, tehát kisebb energia-befektetéssel nagyobb fluxusértékek érhetők el. A mikroszűrő membránok előnyei mellett azonban hátrányuk, hogy olaj a vízben emulziók szűrése során sokkal gyorsabban eltömődnek az ultraszűrő membránokhoz képest (Chang és mtsai., 2014). Így a leghatékonyabb és a leggyakrabban választott módszer olaj a vízben emulziók elválasztására az ultraszűrés (He és mtsai., 2008).

A **nanoszűrő** membránok pórusmérete jellemzően 1 nm körüli, ami körülbelül 300 g/mol-os molekulatömegű oldott vegyületeknek felel meg. A NF alkalmas a viszonylag kis szerves anyagok visszatartására, például szerves mikroszennyezőket, színezékeket, vagy

mikrobiológiai tisztítás során keletkező bomlástermékeket hatékonyan távolít el felszíni, felszín alatti vizekből és tisztított szennyvizekből (Van der Bruggen és mtsai., 2003). Az élelmiszeriparban egyre elterjedtebb a nanoszűrés; jelentősen csökkentheti az oldott szilárd anyagok, a színyanyagok, a szerves anyagok, a zavarosság, a kétértékű és a többértékű ionok koncentrációját, és megkönnyíti a permeátumok későbbi sóalanítását (Nath és mtsai., 2018).

A **fordított ozmózis** membránok nem pórusos membránok, a visszatartás nem méretalapú. A fordított ozmózis membránok alacsony átteresztőképessége nagy nyomást és következésképpen viszonylag nagy energiát igényel. Az RO során nagy tisztaságú permeátumot kapunk, de a hatékony működtetéshez elengedhetetlen a körütekintő előkezelés (Van der Bruggen és mtsai., 2003).

Jelenleg a membránszűréshez kapcsolódó három fő kutatási terület a membrán anyagok fejlesztése (kerámia, polimer, fém stb.), a membrán konfigurációkra (lapmembrán, spiráltekercses, spagettiszálas stb.) és a működési módokra (szakaszos („dead-end”) vagy keresztáramú („cross-flow”), illetve az állandó nyomáson, vagy állandó fluxussal megvalósított szűrésekre) fókuszál (Rojas-Serrano és mtsai., 2016). A folyamatos fejlesztés lehetővé teszi a membránszűrés egyre szélesebb körű alkalmazását, de a membránszűrés alkalmazhatóságát korlátozó legfőbb problémák még megoldásra várnak. A membránok porózus szerkezetéből adódó eltömődés következtében csökken a membrán hidraulikus átteresztőképessége, vagyis a fluxus, szükség lehet a membrán tisztítására (visszamosatással, esetleg vegyszerek alkalmazásával), amely csökkenti a membrán élettartamát, és (részben a leállások miatt is) növeli az eljárás költségeit.

2.3. Membráneltömődés és az ezt befolyásoló tényezők

A membráneltömődés meghatározott kölcsönhatások eredménye, amelyek a betáplálási anyagáram részecskéi vagy fázisai és a membrán felülete vagy pórusai között alakul ki, valamint a lerakódott és a még oldatban lévő további részecskék közötti kölcsönhatások eredménye, amely hatására a membrán átteresztő képessége (fluxusa) idővel jelentősen csökken. A membráneltömődés mértékére hatással van maga a membrán, a betáplálási anyagáram komponensei, valamint az üzemeltetési paraméterek. Az eltömődést előidéző betáplálási anyagáram komponensei mind különböző módon lépnek kölcsönhatásba a membránnal, ezt befolyásoló tényezők többek között a felületi feszültség, töltés, zéta-

potenciál és a membrán felületének érdeksége. Bizonyos üzemeltetési körülmények is hatással vannak az eltömődésre, például az oldat koncentrációja, áramlási sebessége, nyomás és hőmérséklet. A membráneltömődési folyamat összetettsége ellenére léteznek általánosan elfogadott matematikai modellek, amelyekkel jól közelíthetők a valóságban lejátszódó folyamatok.

A membrán fluxus csökkenését okozhatja a szűrés során a membrán felületén kialakuló koncentráció-polarizációs réteg ellenállása, amely tisztítással, vagy az üzemeltetési paraméterek változtatásával csökkenthető, tehát reverzibilis eltömődést képez. A membrán irreverzibilis eltömődését a betáplálási anyagáram komponenseinek a membrán felületén és/vagy pórusaiban történő lerakódása és felhalmozódása okozza. A betáplálási anyagáram egyes komponensei által okozott eltömődés mértékét nagyban befolyásolják az oldószer, az ebben található komponensek és a membrán fizikai és kémiai tulajdonságai. A membrán felületi tulajdonságainak, a komponensek egymás közötti és a membránnal való kölcsönhatásainak vizsgálata szükséges a membráneltömődés megértéséhez és ezáltal csökkentésére tett lépések tervezéséhez.

2.3.1. Membrán eltömődési mechanizmusok

A membráneltömődés jelenségének leírására a következő négy modellt alkalmazzák elterjedten (3.ábra):

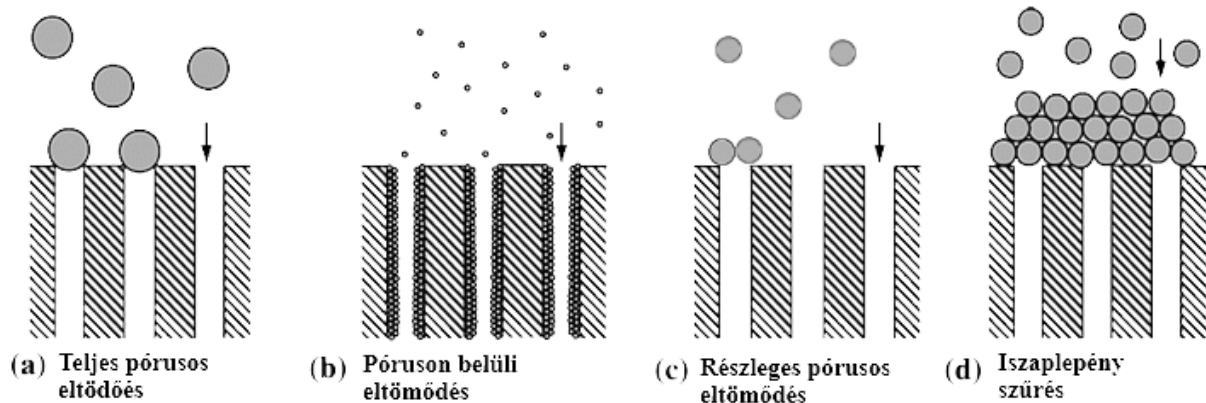
- a *teljes pórusos eltömődést*. Abban az esetben, ha az elválasztott részecskék nagyobb méretűek a membrán pórusainál, feltételezzük, hogy a részecskék a pórusok egy részét teljesen elzárják, meggátolva ezzel a rajtuk keresztül történő további anyagáramot. Az eltömődött pórusok száma arányos a membránon áthaladó permeátum fluxusával.

- a *póruson belüli eltömődést*. Ez esetben a részecskék kisebbek a membrán pórusainál, de adszorbeálódnak és felhalmozódnak a belső falain, így csökkentve a fluxust. Az ilyen jellegű eltömődés jellemzően irreverzibilis.

- a *részleges pórusos eltömődés* során a részecskék egy része részlegesen eltömíti a pórusok bejáratát, más része a membrán inaktív felületén halmozódik fel.

- az *iszaplepleny szűrés* azt feltételezi, hogy a membrán teljes felületét egy iszaplepleny borítja, amely folyamatosan vastagodik, ezzel egyre nagyobb ellenállást képezve, de nem

tömíti el a membrán pórusainak bejáratát, átjárható és reverzibilis, azaz tisztítással eltávolítható.



3.ábra Membráneltömődési mechanizmusok (Iritani, 2013)

2.3.2. Membrán tulajdonságai

A membráneltömődés csökkentése céljából fontos figyelembe venni a membránfelület hidrofilitását, morfológiáját, felületi töltését, valamint a membrán pórusméretét vagy vágási értékét. Mindezek a tényezők a szennyezőanyag tulajdonságainak függvényében különböző mértékben kihatnak a membrán eltömődésre.

A membráneltömődés mechanizmusára hatással van a **membrán anyaga**. Yamato és munkatársai a polimer membrán anyaga és eltömődése közötti összefüggést vizsgálták, PVDF és PE anyagú membránokon, membrán-bioreaktorok félüzemi szintű üzemeltetése során. Eredményeik alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a membrán anyaga kihatással volt az eltömődés jellegére (reverzibilis/irreverzibilis) valamint más-más anyagok okozták az eltömődés jelentős részét a két membrán esetében (Yamato és mtsai., 2006). Jönsson és munkatársai azonban már különböző gyártók azonos anyagból gyártott hasonló vágási értékű membránjaik fluxuscsökkenésében is tapasztaltak eltérést (Jönsson és mtsai., 1995).

A jelenleg forgalomban lévő elterjedt polimer membránok fő jellemzőit az alábbi táblázat foglalja össze (1. táblázat).

1. táblázat Gyakran alkalmazott membrán anyagok és tulajdonságaik (Warsinger és mtsai., 2018)

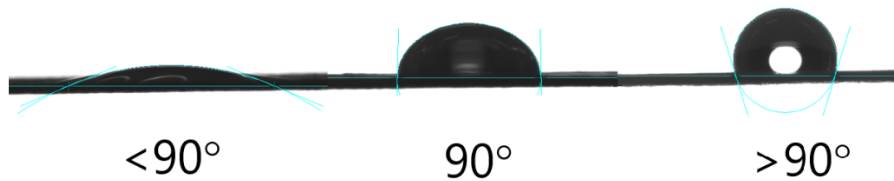
Membrán anyaga		Legelterjedtebb alkalmazási területe	előnyök	hátrányok	Hidrofilitás; kontaktszög érték
Poliszulfon	PSU	MF / UF	Jó mechanikai szilárdság, kémiai ellenálló	Könnyen eltömődik	megfelelő ~75°
Poliéter-sulfon	PES	MF / UF	Merev, tömörödésálló, jó víz áteresztő képesség, oxidálószer	Könnyen eltömődik, UV hatására károsodik	megfelelő ~70°
Poliakrilonitril	PAN	MF / UF	álló, jól meghatározott pórusméret-eloszlás	Könnyen eltömődik	jó ~60°
Polivinilidén fluorid	PVDF	MF / UF	Oxidálószer álló	pórusméret-eloszlás túl széles skálán	kedvezőtlen ~100°
Polietilén	PE	MF / UF (nem gyakori)	Szerves oldószer és oxidálószer álló, viszonylag olcsó	Könnyen eltömődik, nem hőálló	kedvezőtlen
Polipropilén	PP	MF / UF (nem gyakori)	Jó mechanikai szilárdság, szerves oldószer álló	Könnyen eltömődik, nem oxidálószer álló	megfelelő
Poli(vinil-klorid)	PVC	MF / UF (esetenként)	Sav, lúg és oldószer álló	Nem hőálló, nem oxidálószer álló	kedvezőtlen
Cellulóz acetát	CA	RO, MF, UF	Megújuló	RO esetén alacsony vízfluxus	kiváló
Poliamid	PA	RO (TFC aktív réteggel ellátva) NF, MF, UF (esetenként)	Kis pórus méret, kiváló elválasztás és szelektivitás	Alacsony fluxus, nehezen átjárható	jó ~55°

A **membrán pórusmérete** és az elválasztani kívánt komponensek egymáshoz viszonyított mérete nagyban befolyásolja az eltömődés mechanizmusát, a fluxuscsökkenés mértékét és a membrán regenerálhatóságát (Meireles és mtsai., 1991). Általában igaz, hogy azonos üzemeltetési körülmények mellett a nagyobb pórusméretű membránok kezdetben nagyobb fluxussal rendelkeznek, mint a kisebb pórusméretűek, de hosszabb idejű üzemeltetés során jelentősebb a fluxuscsökkenés. Ugyanakkor a fluxuscsökkenés, igen hamar is bekövetkezhet, különösen MF membránok esetén (Cheryan, 1998). Ha az elválasztandó részecskék mérete és a pórusméret egy nagyságrendbe esik, akkor a betáplálási anyagáram kisebb méretű részecskéinek egy része bejuthat a membrán pórusaiba és azok szűkülését vagy teljes elzáródását eredményezheti. Ez a jelenség a működés első néhány percében gyors és drasztikus fluxuscsökkenést eredményezhet (Nghiem és mtsai., 2007; Hwang és mtsai., 2008). Mindezzel ellentétben, ha a szennyező részecskék átlagos mérete tízszer nagyobb a membrán pórusméretétől, a részecskék már csak sokkal kisebb hányada juthat be a pórusokba. Mindezeket figyelembe véve a (szennyezővel összemérhető méretű) nagyobb pórusokkal elérhető magasabb kezdeti fluxus az üzemeltetés során nem feltétlenül térül meg, így célravezetőbb először a szennyezők méretétől tízszer kisebb pórusú membránok hatékonyságát vizsgálni egy módszer optimalizálása során (Cheryan, 1998).

A kolloid részecskék és a polimer membránfelületek között létrejövő kölcsönhatásokat a **membrán felületi morfológiája** (érdessége) is befolyásolja. Hoek és munkatársai arra a megállapításra jutottak, hogy a kolloid részecske és az érdes membrán között a taszító kölcsönhatások energiagátja alacsonyabb, mint a megfelelő energiagát egy sima membránfelület esetén (Hoek és mtsai., 2003). Tehát az érdes membránfelületek hajlamosabbak lehetnek az eltömődésre, ugyanakkor a szennyező anyagok mérete is szerepet játszik az eltömődésben. A membrán felületének érdességéből adódó völgyekben a kisebb méretű kolloid részecskék lerakódnak, így növelve az eltömődést, míg a nagyobb részecskék nem akadnak a membrán egyenetlenségei közé, mert a hidrodinamikai erők elég erősek ahhoz, hogy eltávolítsák őket. Ez utóbbi esetben az eltömődés mértéke a növekvő felületi érdességgel csökken (Oliveira, 1997).

A membránok anyaga attól függően, hogy milyen mértékben nedvesíthető vízzel, lehet hidrofil vagy hidrofób. A **nedvesíthetőség** mértéke goniométer segítségével számszerűsíthető, a membrán és rácseppentett vízcsepp által bezárt szög, azaz a kontaktszög meghatározásával. Hidrofil membránok esetén a vízcsepp szétterül a membrán felületén, 90°-

nál kisebb kontaktszöget zár be a membrán felületével; hidrofób membránok esetén a kontaktszög 90° -nál nagyobb, ugyanis a vízcsepp nem nedvesíti a felületet (4. ábra).



4. ábra A felület nedvesíthetőségének meghatározása kontaktszög méréssel, a folyadék és a szilárd felület által bezárt szög segítségével

Amennyiben a betáplálási anyagáram egy vizes oldat, előnyös a hidrofil membránanyag választása, ugyanis a víz a membrán anyagát nedvesítve könnyen átjárja azt, míg a hidrofób és amfoter anyagok kevésbé tapadnak meg a hidrofil membrán felületén. A membrán nedvesíthetősége így nagy szerepet játszik a membrán felhasználása során a membráneltömődés lejátszódásában.

A kontaktszög mérés hiányossága, hogy a felület érdessége, a víz tisztasága, a felület összetételének homogenitása, a felület duzzadása a rácseppentett víz hatására mind befolyásolja a kapott eredményt. Továbbá a membrán felületi tulajdonságai könnyen háttérbe szorulhatnak nagy koncentráció-polarizáció esetén (Zhao és mtsai., 2005).

Jönsson és munkatársai különböző anyagú (RC, PSu, PES, PS, PVDF, PA), de közel azonos vágási értékű membránok fluxuscsökkenése és kontaktszög értékei közötti összefüggést vizsgálták. Oktánsav szűrése során a hidrofil membránok fluxusa elhanyagolható mértékben csökkent, míg a hidrofób membránok fluxusa jelentősen csökkent. Azonban különböző gyártók azonos anyagú membránjaik fluxuscsökkenésében is tapasztaltak eltéréseket, illetve a szennyezőanyag koncentráció változása is jelentősen befolyásolta az egyes membránok eltömődését, így következtetésként nem tudtak egyértelmű összefüggést levonni a membránfelület nedvesíthetősége és fluxus csökkenése között (Jönsson és mtsai., 1995).

Ezen adatok alátámasztják azt a megállapítást, hogy a membrán eltömődési hajlamának esetleges előrejelzése szempontjából nem elegendő a membrán hidrofil jellegét vizsgálni, többek között a felületi szabadenergia is egy jelentős paraméter (Choo és mtsai., 2000).

Különböző folyadékok a membránnal alkotott kontaktszögei eltérők, mint ahogy egy adott folyadék és különböző membránfelületek között kialakuló kontaktszögek is. A szilárd

felületek különböző folyadékokkal történő nedvesíthetőségén alapul a felületi szabadenergia elmélete. Egy adott membránfelület és különböző folyadékok által bezárt kontaktszög értékekből számítható a membrán **felületi szabadenergiája**. A felületi szabadenergia több módon számítható. Az egyik az ún. Wu szerinti megközelítés, hogy két részből tevődik össze: a diszperziós és a poláros részből. A diszperziós rész a molekulák között ható London-féle erők eredője a poláris rész pedig magába foglalja a nem London-féle erőket. A másik ún. Good és van Oss megközelítés szerint a felületi szabadenergia megegyezik a Lifshitz-van der Waals apoláris és a Lewis sav-bázi komponensek összegével (Zhao és mtsai., 2005). A Young egyenlet alapján:

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (1)$$

ahol γ_L a folyadék kísérleti úton meghatározott felületi feszültsége, θ a kontaktszög, γ_S a szilárd felület (esetünkben a membrán) felületi szabad energiája (mN m^{-1}), γ_{SL} a szilárd/folyadék felületi energia.

A felületi szabadenergia is egyike azon paramétereknek, amelyek szerepet játszanak a membráneltömődés mértékében. Egy szilárd felület és a szennyezőanyagok között kialakuló interakciók összefüggésbe hozhatók a felületi szabadenergiával. Zaho és munkatársai azt találták, hogy baktériumok esetében a sejtmembrán felülethez történő adhézió és a felületi szabadenergia között vizsgált összefüggés szerint meghatározható egy adott tartomány, amelyen belül az adhézió a legalacsonyabb (Zhao és mtsai., 2005). Low és munkatársai polimer membrán módosítása során vizsgálták a módosítás hatására történő felületi szabadenergia változást és a membráneltömődés közötti összefüggését. A PES membránok anyagába kevert TiO_2 módosítás a membrán kontaktszög értékeinek, felületi szabadenergiájának, illetve pórusméretének csökkenését eredményezte, mindez csökkentette a membrán eltömődést marha szérum albumin szűrése során (Low és mtsai., 2015). A membrán hidrofilitásának növelésével és felületi szabadenergiájának csökkentésével járó módosításáról Razmoju és munkatársai is azt találták, hogy a membráneltömődés csökkenéséhez vezet (Razmjou és mtsai., 2011).

A membráneltömődés csökkentése érdekében folytatott vizsgálatok során fontos a szennyezőanyag tükrében megválasztani a megfelelő anyagú és pórusméretű membránt, továbbá, amennyiben a membrán anyagának módosítására kerül sor, fontos vizsgálni az így

kialakuló pórusméretet vagy permeabilitást, nedvesíthetőséget és felületi szabadenergia változást.

2.3.3. Szennyezőanyagok tulajdonságai

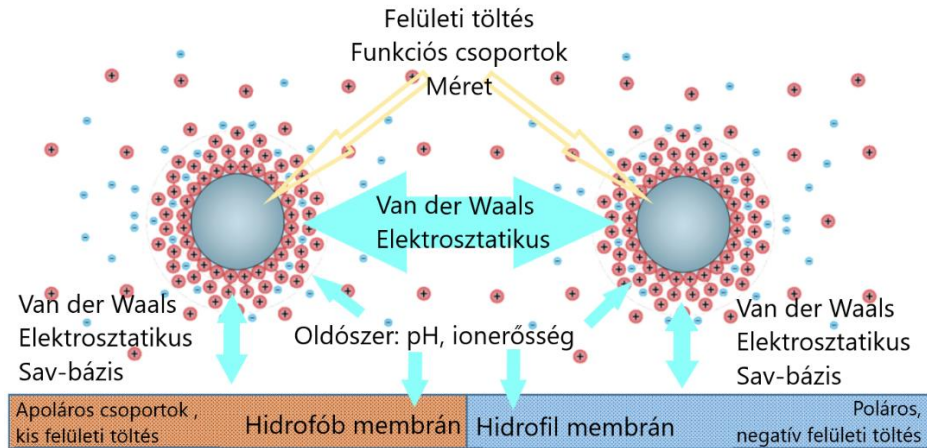
A következőkben a munkám során alkalmazott szennyezők tulajdonságaira térek ki. Mivel a membráneltömődés a szennyezőanyagok egymás és a membrán között kialakuló kölcsönhatásaik összességének az eredménye, fontos figyelembe venni külön a szennyezők viselkedését adott hőmérsékleten, pH-n és több szennyező egymásra gyakorolt hatását is. A szennyezőanyagok egy jelentős csoportját alkotják a fehérjék. A fehérjék által okozott eltömődés igen összetett, és nehezen megakadályozható folyamat, tekintettel a számos funkciós csoportra, a molekulán belüli töltéseloszlásra, változó hidrofilitásra, másodlagos és harmadlagos szerkezetre, amelyek lehetővé teszik, hogy a fehérjemolekula kölcsönhatásba lépjen más szennyezőkkel és a membránnal. A jelenségeket tovább bonyolítja, hogy mindezen kölcsönhatásokra többek között hatással van az oldat pH-ja, ionerőssége és hőmérséklete (Cheryan, 1998). A betáplálási anyagáramban jelenlevő ásványi sók kicsapódhatnak a membrán felületén vagy azért, mert rosszul oldódnak, vagy a felületi töltések közötti kölcsönhatás következtében. A kalcium (30 mM a tejben) a tejtermékek membránszűréssel történő előállításánál az egyik legfőbb okozója a membráneltömődésnek. Nem csak a trikálcium-foszfát formájában történő kicsapódás miatt, hanem azért is, mert ionos formája a membrán és a fehérjék között sóhídként hozzájárul a fehérjék lerakódásához és felhalmozódásához a membrán felületén (Cheryan, 1998), továbbá vezethet a fehérjék aggregálódásához a köztük lévő elektrosztatikus taszító erők csökkentésével (Mo és mtsai., 2008). A fehérjék okozta eltömődés az izoelektromos pontjuk közelében a legkisebb, ezen a ponton a legkisebb a töltésük, így a köztük lévő taszítóerő is. Az izoelektromos ponttól mindkét irányba történő pH változás megnövekedett eltömődést fog eredményezni, mivel a pH változás konformációs és oldhatóságbeni változásokat okozhat (Cheryan, 1998).

Olaj a vízben keverékek esetében „hasonló a hasonlóval” elv szerint hidrofób membrán használata esetén a membránfelületen egy egységes olajréteg alakul ki, amely jelentősen csökkenti a membrán vízáteresztő képességét. Számos hidrophil polimer membránanyag alkalmazását vizsgálták az olaj elválasztására, mint például a PAN, PSF, PES és CA, de

minden esetben jelentős és gyors eltömődést észleltek, így széles körben kutatott területté vált a membránok hidrofilitásának növelése az eltömődés csökkentése érdekében (Mansourizadeh és mtsai., 2014). A membrán hidrofilitásának növelését például a membrán anyagába kevert TiO_2 -dal vagy a membránfelület TiO_2 -dal történő módosításával lehet elérni (Chang és mtsai., 2014).

2.3.4. Membrán-kolloid DLVO kölcsönhatások

A membrán eltömődésre kihat a betáplálási anyagáramban jelenlevő részecskék és a membrán felülete, illetve az egymás között létrejövő kölcsönhatásai is. Ezen folyamatok jellemzésére alkalmazható a kolloid rendszerek stabilitását leíró DLVO elmélet (Derjaguin, Landau, Verwey és Overbeek neveik rövidítése), amely a részecskék között kialakuló van der Waals és elektrosztatikus erők eredőjét határozza meg. A Van der Waals kölcsönhatások a részecskék poláris/apoláris természetéből adódó vonzó vagy taszító kölcsönhatások, amelyekre kihat a részecskék geometriája, fizikai és kémiai tulajdonságai. Értéke a kolloid részecske membrántól való távolságával csökken, míg a kolloid méretével növekszik. Az elektrosztatikus kölcsönhatásokat a membrán és a részecskék felületi töltése (zéta-potenciálja) határozza meg, emellett pedig függ a közeg elektromos permittivitásától, illetve a részecske méretétől is. Azonban nem kizárólag ezek az kölcsönhatások játszanak közre a membráneltömődés kialakulásában. Kolloid rendszerek esetén a DLVO elmélet nem írja le kellőképpen az eltömődési folyamatokat (Bhattacharjee és mtsai., 1996; Brant és mtsai., 2002), így az elmélet kiegészítésre került a poláros molekulák között kialakuló Lewis sav-bázis (elektron donor-elektron akceptor) kölcsönhatásokkal, amelyet a kiterjesztett-DLVO (XDLVO) elmélet ír le (Brant és mtsai., 2002) (5. ábra). Az eltömődést befolyásoló további kölcsönhatások közé tartoznak a felületi feszültség hatására létrejövő hidrofób kölcsönhatások, a sztérikus erők, a felület érdessége, az oldat pH-ja, ionerőssége, polimer molekulák jelenléte stb. (Oliveira, 1997; Hoek és mtsai., 2003). Mindezen hatások szerepét fontos ismerni, ugyanis ezekből következtethetők a membrán eltömődés csökkentésének lehetőségei.



5. ábra Az XDLVO elmélet által figyelembe vett membrán-oldószer-kolloid rendszerben kialakuló kölcsönhatások (Van der Waals erők, elektrosztatikus kölcsönhatások és Lewis sav-bázis kölcsönhatások) és azokat befolyásoló tényezők vázlatos összefoglalása

Lin és munkatársai humin anyagokat tartalmazó víz ultraszűrése során a pH és a humin anyag összetétel hatását vizsgálták a membrán eltömődésre. Az XDLVO elméletet alkalmazták azon tényezők és mechanizmusok vizsgálatára, amelyek befolyásolják az UF membránok szerves kolloid által történő eltömődését. Az XDLVO elmélet alkalmas volt a kezdeti membráneltömődés előrejelzésére. Az elmélet által figyelembe vett három kölcsönhatás közül az elektrosztatikus hatás szerepe bizonyult a legkisebbnek, membrán felülethez való kötődésének létrejöttében a Van der Waals és a sav-bázis kölcsönhatások voltak a meghatározók. Az oldat pH-jának növekedésével csökkent a kolloidok mérete, illetve az összes kölcsönhatási energia is, összességében csökkentve az eltömődés mértékét. A hatás azzal magyarázható, hogy a nagyobb hidroxidion koncentráció megnöveli a hidrofil membránok és a jellemzően negatív felületi töltéssel rendelkező kolloidok közötti taszítóerőt, akadályozva ezzel a részecskék aggregálódását és a membrán felületéhez való kötődését. Savas közegben a töltésemlegesítés révén a részecskék könnyebben aggregálódnak, emellett a membrán felületének hidrofilitása is csökken, növelve az eltömődési hajlandóságot (Lin és mtsai., 2014). Brant és munkatársai is a XDLVO elmélet alkalmazását találták megfelelőbbnek a DLVO elmülethez képest a membráneltömődés előrejelzésére. Felhívják a figyelmet, hogy a membrán anyagok fejlesztésén és módosításán túlmutatóan nagyon fontos a betáplálási anyagáram tulajdonságait is vizsgálni. A betáplálási anyagáram előkezelésével (oxidáció, pH állítás stb.) is jelentősen csökkenthető a membráneltömődés mértéke (Brant és mtsai., 2002).

2.3.5. Üzemeltetési paraméterek

A betáplálási anyagáram komponensei között létrejövő bonyolult fizikai-kémiai kölcsönhatások mellett a szűrési paraméterek, mint például a hőmérséklet, az áramlási sebesség, a nyomás és a betáplálási anyagáram koncentrációja, valamint a teljes berendezés kialakítása nagymértékben befolyásolják a membrán eltömődését.

A polimer mikro- és ultraszűrő membránok hőállósága 50-110°C között változik, a nanoszűrő membránok többsége 65°C feletti **hőmérséklet** hatására általában roncsolódik, így a betáplálási anyagáram hőmérsékletét a membrán anyaga korlátozza (Mänttari és mtsai., 2002). Általában véve a betáplálási anyagáram hőmérsékletének növelésével csökken a viszkozitása, ezáltal növekszik a fluxusa. Ezt azonban a szennyező kémiai természete befolyásolja, pl. a fehérjék egy bizonyos hőmérséklet felett denaturálódnak, kicsapódnak és ezáltal jelentős fluxuscsökkenést eredményeznek, továbbá a kalcium-foszfát kicsapódása is hozzájárul a hőmérséklet növelésével a fluxuscsökkenéshez (Simmons és mtsai., 2007).

Nagyobb áramlási sebesség és turbulencia (vagy kevertetés) hatására a membrán felületéhez közel nagyobb nyírófeszültség figyelhető meg, amely hatására kevésbé tud kialakulni az eltömődést okozó szennyezőanyag réteg, valamint az anyagáram homogenitását tudja biztosítani, azonban ez a hatás nem érvényesül feltétlenül. Magas **transzmembrán nyomás** esetén gyors fluxuscsökkenés és membráneltömődés tapasztalható. A MF és a nagy fluxusú UF membránok esetén a nagy nyomások jelentős eltömődést okozhatnak, a szennyezőanyagok képezte réteg tömörödésének köszönhetően (Shirazi és mtsai., 2010).

2.4. Membrán eltömődés csökkentésének lehetőségei TiO₂ nanorészecskékkel történő módosítással

Az eltömődés csökkentésére vizes oldatok szűrése esetén, egy általánosan elfogadott módszer a membrán hidrofilitásának növelése. A membrán hidrofilitásának növelése történhet hidrofil nanorészecskékkel (pl. TiO₂) történő módosítással. A TiO₂-dal módosított polimer membránok előállítási módszereit két fő csoportra oszthatjuk. Az első csoportba tartoznak mindazon módszerek, amelyek során a fotokatalizátort a membrán felületére rögzítik. A második csoportba tartoznak azok a módszerek, amelyek során a fotokatalizátort a membrán anyagában rögzítik. A módosítással egyrészt a TiO₂ hidrofilitásával, másrészt a

fotokatalitikus aktivitásával járó előnyök hasznosítását célozzák meg. A TiO_2 -dal módosított membránokkal szemben a következő elvárásokat támasztják és ezek teljesülését vizsgálják:

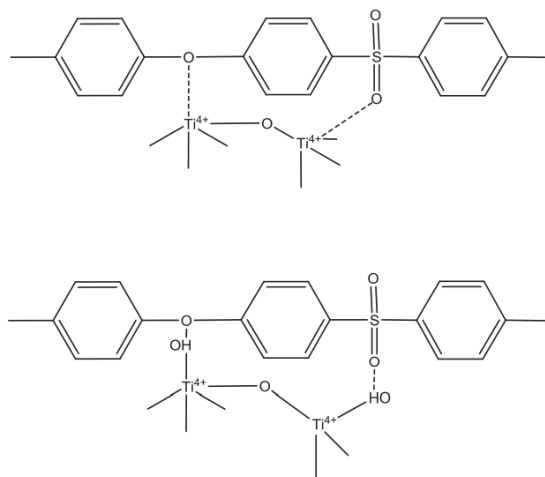
- megnövekedett kezdeti fluxussal,
- csökkent membráneltömődés (hidrofilitás és/ vagy fotokatalitikus aktivitás eredményeként),
- baktericid tulajdonság (biofilm keletkezésének megelőzése),
- eltömődött membránok vegyszermentes tisztítása UV fény hatására.

A továbbiakban kitérek a membránok TiO_2 -dal történő módosításának lehetőségeire és a különböző módon előállított membránok előnyös tulajdonságaira és hiányosságaira.

2.4.1. TiO_2 -dal bevont membránfelületek előállítása és tulajdonságai

TiO_2 -réteg membránfelületen való kialakítását általában **merítéses bevonás módszerével** végzik, amely során egy száraz pórusos membránt merítenek a fotokatalizátort tartalmazó szuszpenzióba, majd ezt követően kiveszik. A bemerítés során a porózus felületet a diszperziós folyadék nedvesíti, a folyadék elpárolgása során egy szilárd réteg keletkezik a felületen. A réteg kialakulásában szerepet játszanak a kapilláris (felületi feszültség) erők és a gravitáció, amelyek hatására a fotokatalizátor részecskéi az anyag/szuszenzió határfelületén koncentrálódnak (Scriven, 1988).

Számos szerző a Choi és munkatársai által leírt módon állítja elő a bemerítéshez használt TiO_2 szuszpenziót, miszerint Ti-izopropoxidot oldanak etanolban, amelyet ezután vízzel elegyítenek és a pH 1,5-re állítják, majd kevertetik mindaddig, amíg egy átlátszó koloid szuszpenzió nem keletkezik (Choi és mtsai., 1994; Luo és mtsai., 2005; Kim és mtsai., 2003; Kim és mtsai., 2010). A bemerítés után a membránt esetenként nyomás alatt tartják, amelyet sűrített N_2 gázzal biztosítanak (Bae és mtsai., 2005). A fotokatalizátor részecskék a polimer membrán felületén jelenlévő funkciós csoportokhoz (például karbonil vagy szulfon) koordinációs kötésekkel vagy a membrán funkciós csoportjai és a TiO_2 felületén lévő csoportok közötti hidrogénkötéssel kapcsolódnak (6. ábra) (Luo és mtsai., 2005). Mindez elősegíthető megfelelő funkciós csoportok rögzítésével a membrán felületén, például szulfonálással (Bae és mtsai., 2005).



6. ábra TiO_2 kötődhet a PES membránhoz, kordiációs kötással a szulfon és éter csoportokhoz (felső ábra) vagy hidrogénkötéssel (alsó ábra) (Luo és mtsai., 2005)

A merítéses bevonással előállított fotokatalitikus membránok esetében előfordulhat, hogy a hosszú távú használat során, vagy a nagy keresztáram okozta nyírófeszültség hatására a TiO_2 -részecskék leválnak a membrán felületről (Bae és mtsai., 2005; Mansourpanah és mtsai., 2009), így az idővel elveszítheti a katalizátornak köszönhető tulajdonságait. Mansourpanah és munkatársai azt tapasztalták, hogy ha az általuk használt poliéter-szulfon és poliimid kompozit (PES/PI) membrán felületén dietil-amin segítségével -OH csoportokat hoznak létre a TiO_2 tartósabban kötődik a membrán felületéhez (Mansourpanah és mtsai., 2009).

A membránok merítéses bevonása során a nanorészecskék nemcsak a membrán felületén, hanem a membrán pórusainak falán is adszorbeálódhatnak. Ezért általában a vízfluxus csökkenése figyelhető meg a nem módosított membránhoz képest. A fluxuscsökkenés mértéke függ a tiszta membrán anyagától és szerkezetétől, valamint TiO_2 részecskeméretétől is. Mindezek ellenére a TiO_2 részecskék jelenléte általában jelentősen javítja a membrán teljesítményét valós víz és szennyvíz minták kezelés során (Bae és mtsai., 2005).

A TiO_2 -dal módosított membránokat **fotokémiai módszerrel** is elő lehet állítani. Az eljárás folyamán a megfelelő monomerek és pre-polimerek meghatározott mennyiségeit, amelyek tartalmazzák immobilizálásra szánt félvezetőt, megfelelő fotoszenzibilizáló anyag hozzáadásával vagy anélkül (általában vanádium szerves fémvegyületekkel), fotokémiai módszerekkel rögzítik a hordozóra (polietilén vagy polipropilén szövet, cellulóz-acetát membrán stb.). A módszert az 1990-es években Bellobono és munkatársai fejlesztették ki (Bellobono és mtsai., 1992). Számos fotokatalitikus membránt készítettek, amelyek közül a

legjobbnek a szabadalmaztatott, 30 m% TiO₂ Degussa P25-öt tartalmazó Photoperm BIT/313 fotokatalitikus membrán bizonyult (Bellobono és mtsai., 1995).

A fotokatalitikus membránok előállításának másik módja a **TiO₂ réteg fizikai depozíciója** a membrán felületén. A módszer a TiO₂ szuszpenzió egy polimer membránon történő átszűrésén alapul (Molinari és mtsai., 2002; Molinari és mtsai., 2004; Bai és mtsai., 2010; Molinari és mtsai., 2000). Ebben az esetben a polimer membrán felületén fotokatalizátor-részecskékből egy, az ún. "dinamikus membrán" szerepét betöltő szűrőlepleny alakul ki. A szűrési paramétereiktől és a szuszpenzióban lévő TiO₂ mennyiségétől függően a membrán felületére a fotokatalizátor részecskék különböző mennyiségeit vihetjük fel. Molinari és munkatársai sík ultraszűrő poliakrilnitril (PAN) membránt módosítottak TiO₂ P25-tel 0,76-6,12 mg TiO₂/cm² tartományban és az általuk optimálisnak tartott katalizátor mennyiség körülbelül 2,04 mg TiO₂/cm² volt. Ennél alacsonyabb értékek esetén a réteg gyenge mechanikai stabilitást mutatott, és a fotokatalizátor részecskék könnyen leváltak a membrán felületéről, míg magasabb értékek esetén a felületen a katalizátor részecskék egyenletlen réteget hoznak létre. A katalizátor mennyisége azonban csak a réteg stabilitására volt jelentős hatással, annak fotokatalitikus aktivitására már kevésbé, a 0,76-4,08 mg cm⁻² tartomány egyaránt eredményes volt a 4-nitrofenol bontásában.

A TiO₂ részecskék immobilizálása vizes szuszpenzió ultraszűrésével egy nagyon egyszerű módszer, azonban a TiO₂ P25-tel módosított membránok esetében a tiszta víz fluxusa szignifikánsan csökkenhet a tiszta membránhoz képest, amely a nyomás növelésével sem javul jelentősen. Ennek oka, hogy a TiO₂ réteg egy nagyon sűrű szerkezetű szűrőleplenyként viselkedik (Bai és mtsai., 2010; Molinari és mtsai., 2002; Molinari és mtsai., 2000). A TiO₂ részecskék geometriájának változtatásával (nano-tüskés szerkezet), a katalizátor réteg szerkezete kevésbé volt kompakt és tömöríthető egy hierarchikus porózus szerkezet alakult ki, így átjárhatóbbá vált az víz számára, fluxusa arányos volt a transzmembrán nyomással. (Bai és mtsai., 2010).

2.4.2. TiO₂ rögzítése a membrán anyagába, és az így előállított membránok tulajdonságai

A polimer fotokatalitikus membránok előállítási eljárásainak második csoportjába azok a technikák tartoznak, amelyek során az előállított membránok anyaga tartalmaz

fotokatalizátort. Leggyakrabban ezeket a membránokat **fázis inverzióval** készítik, amelyek öntőoldata tartalmazza a fotokatalizátort.

A fázis inverzióval készített, TiO_2 -ot tartalmazó membránokat különböző polimerekből állították elő, például poliszulfonból (PSU), poli(vinilidén fluoridból) (PVDF), poliakrilnitrilből (PAN) (Bae és mtsai., 2005), poliéterszulfonból (PES) (Li és mtsai., 2009), cellulóz acetátból (CA) (Molinari és mtsai., 2004) és még más anyagokból. Ezen membránok előállításához nedves és száraz fázis inverziós módszert is alkalmaztak. Nedves eljárás esetén a polimerből, megfelelő oldószerből és TiO_2 nanorészecskékből álló öntőoldatot öntőkessel oszlatják szét egy üveglapon, amelyről a membránt a gélesedés után eltávolítják. Egy másik megoldás, amikor az oldatot egy hordozóra viszik fel. A bevonás után a membránt egy koaguláló fürdőbe merítik a bementést megelőző oldószer-elpárolgatással vagy anélkül. A száraz eljárás során a kiöntött membránból levegőn hagyják elpárologni az oldószert a film gélesedésének befejeződéséig (Mozia és mtsai., 2013).

A membrán anyagához adott TiO_2 mennyisége jelentősen kihat a membrán szerkezetére, hőállóképességére, felületi morfológiájára, áteresztőképességére és mechanikai tulajdonságaira, azonban nehéz előre jelezni ezek alakulását, így a kedvező mennyiséget kísérleti úton határozzák meg (Bae és mtsai., 2005). A hozzáadott TiO_2 megnövelheti a membrán porozitását, mivel a TiO_2 -nak a polimerhez képest nagyobb a vízhez való affinitása és így a fázis inverziós folyamat koagulációs lépése során a víz membránba való behatolási sebessége növekedhet a TiO_2 -tartalommal. Ennek eredményeként porózusabb membrán keletkezik. Másrészt, a TiO_2 jelenléte a membrán porozitásának csökkenését eredményezheti a membrán pórusainak TiO_2 részecskékkal történő eltömődése következtében (Damodar és mtsai., 2009). Az anyagukban TiO_2 -ot tartalmazó membránok nedvesíthetősége jobb a nem módosított membránokéhoz képest (Li és mtsai., 2009; Damodar és mtsai., 2009). A legtöbb esetben, amikor a membrán anyaga kis mennyiségű TiO_2 -ot tartalmaz, a nem módosított membránhoz képest megnövekedett vízfluxust figyeltek meg. Az anyagukban nagyobb mennyiségű TiO_2 -ot tartalmazó membránok vízfluxusa általában enyhén csökken az azonos körülmények között készített, de fotokatalizátort nem tartalmazó membránokéhoz képest (Yang és mtsai., 2007). Ez annak az eredménye lehet, hogy a fázis inverzió során a membrán pórusait a nanorészecskék eltömik (Bae és mtsai., 2005).

2.4.3. Fotokatalitikus membránok felhasználásának feltételei és lehetőségei

A polimer fotokatalitikus membránok előállításától függetlenül a felhasználásukat jelentősen befolyásolja a membrán anyagának ellenállása UV-fénnyel és reaktív gyökökkel való reakcióval szemben, ugyanis ennek hiányában a TiO_2 -nak csak a hidrofil tulajdonsága hasznosítható (Molinari és mtsai., 2000). A fotokatalitikus membránok alkalmazása során a szennyező anyagok lebontása érdekében szükséges a módosított membránfelület besugárzása, így fontos, hogy a membrán polimer anyaga ellenálló legyen az UV-fénynek, illetve a fotokatalízis során keletkező reaktív gyökökkel se lépjen reakcióba. Az UV-vel szemben a legkevésbé ellenállóak a PES és PSU membránok (Chin és mtsai., 2006; Molinari és mtsai., 2000), ami azzal magyarázható, hogy a PES és a PSU az UV fényre nagyon érzékeny szulfon-csoportokat tartalmaznak. Alacsony UV fénnyel szembeni ellenállással rendelkeznek még a polipropilénből (PP), poliakrilnitrilből (PAN) és CA-ból készült membránok, amelyek esetében az UV fénnyel való besugárzás a metilén-csoport (- CH_2 -) kémiai kötéseinek felszakításához vezet. Az UV fény és az oxidatív környezet legkevésbé a politetrafluor-etilén (PTFE) és polivinilidén-fluorid (PVDF) membránok stabilitását befolyásolta (Chin és mtsai., 2006). A membránok UV-ellenálló képessége azonban nem adható meg általánosságban a polimer anyaga alapján, ugyanis az azonos polimerből készült, de különböző cégek által gyártott membránok UV stabilitása eltérő lehet. Ennek eredményeként, található azonos membrán anyagokról eltérő UV rezisztenciára utaló eredmények, pl. Chin és mtsai. nem találták UV ellenállónak az általuk alkalmazott PAN membránt míg Molinari és mtsai. ennek ellenkezőjéről számoltak be (Chin és mtsai., 2006; Molinari és mtsai., 2002). Chin és mtsai. továbbá arról is beszámoltak, hogy az UV fénynek nem ellenálló polimer membránok felületén létrehozott TiO_2 réteg - amennyiben teljes befedettséget biztosít megfelelő rétegvastagság és sűrűség mellett - képes csökkenteni vagy akár kizárni az UV fény okozta membrán roncsoló hatást (Chin és mtsai., 2006).

A TiO_2 -dal való módosítás hatására a membránok eltömődési hajlama jelentősen csökkent víz és szennyvíztisztítás során (Bae és mtsai., 2005; Kim és mtsai., 2003). Az így módosított membránok fotokatalitikus baktericid tulajdonságokkal rendelkeznek (Kim és mtsai., 2003), és jelentős fotokatalitikus aktivitást mutattak, például metilénkék, huminsav és 4-nitro-fenol lebomlása esetében (Bai és mtsai., 2010; Molinari és mtsai., 2002).

Összehasonlítva azokat a membránokat, amelyek a felületükön vagy az anyagukban tartalmazzák a TiO_2 -ot, elmondható, hogy a membrán felületén kialakított katalizátor réteg

előnyösebb az eltömődés csökkentése szempontjából. Ebben az elrendezésben nagyobb felületen jut kifejeződésre a részecskék hidrofilitása és UV-besugárzás esetén nagyobb az érintkezési felület a szennyezőkkel és gyorsabb a fotokatalízis hatására lejátszódó szennyezőanyag bontás. Azonban a tiszta membránokhoz képest, tekintet nélkül azok anyagára, bármelyik eljárással megfelelő TiO_2 mennyiséggel történő módosítás javulást jelent a membrán eltömődési tulajdonságai szempontjából (Bae és mtsai., 2005; Rahimpour és mtsai., 2008).

Az olajtartalmú szennyvizek (pl. az olajkitermelés során keletkező termelési vizek, üvegházak fűtésére használt termálvizek) olaj-a-vízben emulzió formájában oldott szerves anyagokat és különböző mennyiségű oldott sókat tartalmaznak. Olaj a vízben emulziók elválasztására is számos esetben alkalmaztak TiO_2 -dal módosított membránokat. Az eddigi TiO_2 -dal történő membránmódosítás hatásának vizsgálata olaj a vízben emulziók kezelése során a nanorészecskék hidrofil tulajdonságuk kihasználására összpontosított a membráneltömődés csökkentése céljából. A membránszűrés során a következő módon TiO_2 -dal módosított membránok/tartórétegek segítségével csökkenthető volt a membráneltömődés:

- polimer membrán anyagába kevert $\text{TiO}_2/\text{AlO}_3$ nano-részecskékkel (Yi és mtsai, 2011),
- a kerámia membrán felületére in situ kicsapódó TiO_2 részecskék képezte réteggel (Chang és mtsai., 2014),
- merítéses bevonás módszerével PVDF membrán felületére kopolimerizációval a membrán felületre rögzített TiO_2 részecskékkel (Heng és mtsai., 2016),
- Szén nanocső tartórétegen létrehozott dinamikus TiO_2 membránnal (Yanqiu és mtsai., 2012),
- rozsdamentes acélháló tartórétegen szórófejjel létrehozott TiO_2 bevonattal (Gondal és mtsai., 2014)
- rozsdamentes acélháló tartórétegen létrehozott TiO_2 nano-részecske háló képezte szűrőréteg (Yutang és mtsai., 2019).

Eddigi ismereteim szerint a fizikai depozíció módszerével módosított TiO_2 -dal módosított membránok olaj a vízben emulziók szűrésére és az így eltömődött membránok fotokatalitikus tisztíthatóságára egy eddig még nem vizsgált terület.

3. CÉLKITŰZÉS

A membránszeparációs eljárások alkalmazása során rendkívül fontos a membráneltömődés csökkentése és a membránok regenerálhatósága, ezért olyan fotokatalizátor nanorészecskékkel történő membránmódosítási eljárás hatásait vizsgáltam, amely lehetővé teheti mindkét szempont megvalósulását. A vizsgálatokhoz olajtartalmú szennyvizet modelleztem, annak érdekében, hogy a fotokatalizátor nanorészecskékkel módosított membránok olaj a vízben emulziók szűréséhez történő alkalmazhatóságát és a tisztítást követő ismételt felhasználhatóságát bizonyíthassam.

Kutatási munkám során célul tűztem ki:

- Alkalmazott fotokatalizátor nanorészecskék jellemzését
- Az alkalmazott polimer membránok fotostabilitásának vizsgálatát
- Fotokatalizátor nanorészecskék fizikai depozíciójával módosított membránok elkészítését, felületi jellemzését, fotokatalitikus aktivitásának igazolását
- Polimer membrán felületén különböző geometriájú nanorészecskékkel létrehozott rétegek alkalmazhatóságának vizsgálatát
- Módosított membránok összehasonlítását az eredeti membránok membránszűrési jellemzőivel – fluxus, ellenállási értékek, eltömődési mechanizmusok – olaj a vízben emulzió szűrése esetén,
- Különböző sókoncentrációjú olaj a vízben emulziók jellemzését
- Az olaj a vízben emulziók szűrése során eltömődött membránok UV megvilágítással történő tisztíthatóságának vizsgálatát
- Különböző sókoncentrációjú olaj a vízben emulziók vizsgálatát a módosított membránok eltömődésére és tisztíthatóságára

4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

4.1. A kísérletekhez felhasznált modell szennyvizek és oldatok

A szűrési kísérletekhez különböző modell szennyvizeket és modell termásvizeket használtam.

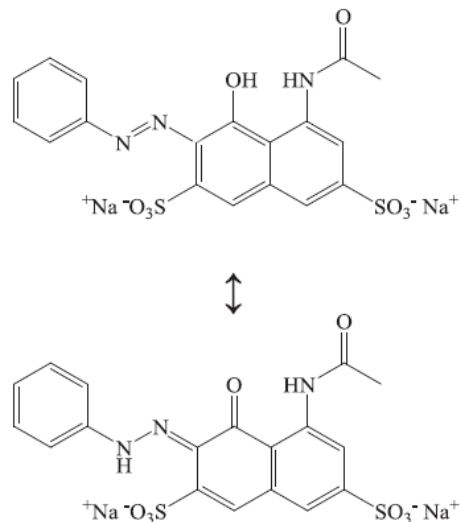
A TiO_2 -dal bevont membránok fotokatalitikus aktivitását 15 mg dm^{-3} -es Acid Red 1 ($\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$, 7. ábra; Synthesia) festék oldat elszíntelenedésének Nanocolor® UV/Vis (Macherey-Nagel GmbH, Németország) spektrofotométerrel 532 nm hullámhosszon követtem nyomon. Minden esetben 100 cm^3 oldat került megvilágításra és/vagy szűrésre.

Az Acid Red 1 azo-csoportja kromofór csoport, amely a festék élénk piros színéért felel. A fotokatalízis során keletkező reaktív $\bullet\text{OH}$ gyökök hatására a festék bomlik, fokozatosan elszíntelenedik, ez azonban nem jelent teljes mineralizációt. Az

elszíntelenedés az azo-csoport átalakulása során következik be. Florenza és munkatársai 2014-es munkájukban térképezték fel az AR1 bomlási mechanizmusát, és az összefüggéseket a festék elszíntelenedése, mineralizációja és bomlástermékei között (Florenza és mtsai., 2014).

A tiszta (azaz TiO_2 -dal nem módosított) és TiO_2 -dal módosított membránok eltömődési és tisztítási kísérleteihez különböző sótartalmú olaj a vízben emulziókat használtam.

Az olaj a vízben emulziókat ($c_{\text{olaj}}=100 \text{ ppm}$) nyers kőolaj (MOL Zrt. Algyő telephelye) MilliQ vízben történő ultrahangos aprításával és homogenizálásával készítettem (só kiegészítés nélkül és különböző hozzáadott só koncentrációk mellett 250 mg dm^{-3} , 2500 mg dm^{-3} és 25000 mg dm^{-3} (2. táblázat)). Modell termásvíz elkészítéséhez felhasznált sóösszetételt és tömegszázalékait az 2. táblázatban foglaltam össze. A különböző sótartalmú olaj a vízben emulziók pH értékei a hozzáadott só nélkül pH=6,9; 250 mg dm^{-3} só esetén pH=8,5; 2500 mg dm^{-3} só esetén pH=8,6; 25000 mg dm^{-3} só esetén pH=8,4. A 2500 mg dm^{-3} sótartalmú olaj a vízben emulzió összetétele megegyezik egy (Szentes környékére jellemző) valós termásvíz összetételével. A különböző ipari szennyvízként keletkező olaj a



7. ábra Acid Red 1 azo-festék szerkezeti képlete

vízben emulziók sótartalma a néhány ppm-től akár a 300 g dm⁻³-ig is terjedhet, ami jelentősen befolyásolja az olajcseppek méreteloszlását és magának a szennyvíznek a kezelhetőségét (Fakhru'l-Razi és mtsai., 2009).

Az emulziók elkészítése a következő két lépésben történt: első lépésben 1 V/V%-os olaj a vízben emulziót készítettem (35000 rpm kevertetés mellett), majd ebből 5 ml-t 495 ml desztillált vízhez vagy megfelelő sóösszetételű vízhez adtam, közvetlenül az ultrahangos transzducer (Hielscher UP200S) alá fecskendezve. Az ultrahangos homogenizálás időtartama 10 perc volt, 24 kHz frekvencián (maximális amplitúdón) és 25°C-os termosztálás mellett.

2. táblázat Az olaj a vízben emulziók sóösszetétele és azok tömegszázalékai

sóösszetétel:	m/m %	vegyszergyártó	vegyszer tisztasága
NaHCO ₃	91,61	Prolabo	99,9%
NH ₄ Cl	2,17	Reanal	98%
FeCl ₃ *6H ₂ O	0,11	Spektrum 3D	98%
CaCl ₂	0,77	Spektrum 3D	98%
MgSO ₄ *7H ₂ O	0,84	Reanal	99,5%
NaCl	3,79	Reanal	98%

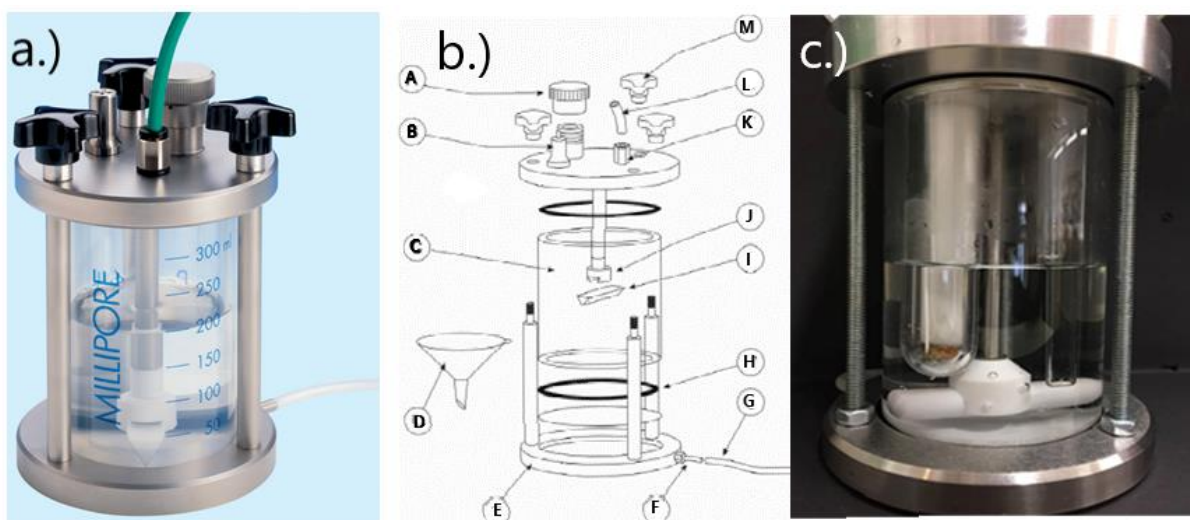
4.2. Felhasznált TiO₂ katalizátorok

A kísérletek során két különböző morfológiájú TiO₂ katalizátort használtam: a kereskedelmi forgalomban kapható Aeroxide P25 titán-dioxidot (Evonik Industries, Németország) (TiO₂ P25) és szintetizált TiO₂ nano-rudakat (TiO₂ NR). Különböző TiO₂ (anatáz, P25, rutil) nano-részecskék lúgos oldatokban (10 M NaOH vagy KOH) történő hidrotermális kezelése során TiO₂ nano-csővek keletkezhetnek, amelyek további savas (0,1 M HCl) mosását követő és termikus kezelése során nano-rudakká alakulhatnak (Nakahira és mtsai., 2004; Nian és mtsai., 2006). A szintetizált TiO₂ nano-rudakat a következő módszerrel állítottam elő: 1 liter 10 M-os NaOH oldatba 250 g TiO₂-ot (anatáz) szuszpendáltam, majd 24 órán keresztül forgó autoklávban kevertettem 3 rpm 155°C-on. A keletkező terméket protonáltam, 0,1 M-os HCl oldattal addig mostuk, amíg a mosóoldat pH értéke 3 és 4 között nem állandósult 30 percen keresztül. Ezt követően a terméket 0,01 M-os HCl oldattal mostam 3 napon keresztül, majd

desztillált vízzel, hogy a kloridionokat eltávolítsam. Az így létrejött nano-csöveket 80°C-on szárítottuk egy napig. A nano-csöveket 6 órán keresztül 600°C-on kalcináltam, amely eredményeként TiO₂ nano-rudakat kaptam.

4.3. Membránszűrő berendezés

A szűrési kísérletekhez egy kevertetett membránszűrő berendezést használtam (XFUF07601, Solvent-resistant Stirred Ultrafiltration Cell, Millipore, USA, 8. ábra a), amely 76 mm átmérőjű membrán, valamint 300 cm³ folyadék befogadására alkalmas. A szűrés szakaszos és nyomáskülönbségen alapul, amely létrehozására inert nitrogén gázt használtam. A mikroszűrési kísérletekhez 0,1 MPa az ultraszűrési kísérletekhez pedig 0,3 MPa nyomást alkalmaztam.



8. ábra a. Fotó a membránszűrő berendezésről (a gyártó honlapjáról); b. a berendezés sematikus ábrája: záró kupak (A), biztonsági szelep (B), boroszilikát üveg henger palást (C), tölcsér (D), saválló acél készülék ház (E), permeátum kivezető csonk (F), permeátum kivezető cső (G), o-gyűrű (H), mágneses keverőbot (I), keverőszár, tengely (J), pneumatikus csatlakozó (K), pneumatikus cső (L), rögzítő csavarok (M) (User Guide, Solvent Resistant Stirred Cells, 2002); c. módosított membránszűrő berendezés

A fotokatalitikus kísérletekhez a membránszűrő berendezést módosított tetővel használtam, amely lehetővé tette az ultraibolya fényforrás (GERMIPAK LightTech, Magyarország, 40W, $\lambda=254\text{nm}$) rögzítését a cellában, 3 cm távolságra a membrán felületétől (8. ábra c.).

4.4. Membránszűrési kísérletek körülményei, felhasznált membránok

A munkám során három különböző anyagú, elterjedten alkalmazott polimer membránt választottam, figyelembe véve a megfelelő nedvesíthetőségüket (PVDF, PES és PAN) és fotostabilitásukat (PVDF, PAN) és annak hiányát (PES), hogy a megfelelő kísérletek során a megfelelő tulajdonságok kerüljenek kihasználásra.

3. táblázat A szűrési kísérletek során felhasznált membránok és szűrési paraméterek

membrán típusa	PVDF 200	PES-MF	PAN 50
gyártó	New Logic Research Inc., USA	New Logic Research Inc., USA	New Logic Research Inc., USA
anyaga	polivinilidén-fluorid	poliétterszulfon	poliakrilonitril
pórusátmérő/ vágási érték	250 kDa	0,2 μm	50 kDa
alkalmazott nyomás a szennyezők szűrése során [Pa]	0,3	0,1	0,3
kiinduló állandósult fluxus [$\text{l m}^{-2} \text{h}^{-1}$]	820 \pm 30	198.4 \pm 9.8	420 \pm 30
membrán felület [m^2]	0,00342	0,00342	0,00342
Kontaktszög értékek ($^\circ$)	54,5 \pm 3,1	59,5 \pm 2,2	38 \pm 2,5
keverő fordulatszáma [1/min]	50	0 és 300	0 és 300
hőmérséklet	20 $^\circ\text{C}$	20 $^\circ\text{C}$	20 $^\circ\text{C}$
alkalmazott katalizátorok	TiO ₂ Aeroxide P25	TiO ₂ Aeroxide P25; TiO ₂ NR	TiO ₂ Aeroxide P25
szürendő oldat/emulzió	olaj a vízben emulzió (só nélkül, 250 mg dm ⁻³ , 2500 mg dm ⁻³ és 25000 mg dm ⁻³ hozzá adott sóval)	Acid Red 1 (festék oldat);	olaj a vízben emulzió (hozzáadott só nélkül)

4.5. TiO₂-dal módosított membránok készítése

Munkám során a membrán módosítást TiO₂-dal fizikai depozícióval végeztem, amely során a fotokatalizátor réteg lerakódását a TiO₂-szuszpenzió polimer ultraszűrő membránon való átszűrésével értem el. A TiO₂-dal történő módosítást megelőzően a membránokat egy napig desztillált vízben áztattam, majd állandó vízfluxus beálltáig szűrtem rajtuk keresztül desztillált vizet, hogy a gyártás során a membránon és membránban maradt vízoldható komponenseket eltávolítsam. A TiO₂ szuszpenziókat 0,2 g TiO₂ 500 cm³ desztillált vízben történő félórás 300 rpm-es kevertetéssel állítottam elő, a felhasználást közvetlenül megelőzően. Ezt követően a kívánt befedettségtől függően különböző térfogatú (25 cm³, 50 cm³, 100 cm³, 150 cm³, 200 cm³) 0,4 g dm⁻³-es TiO₂ (Aeroxide P25 vagy NR) szuszpenziót szűrtem át 0,1 MPa nyomást alkalmazva, kevertetés nélkül (kivételt képez ez alól a kevertetés hatását vizsgáló kísérletek, amelyek során 300 rpm-es kevertetést alkalmaztam). A szűrést követően a membránokat felhasználásig nedvesen tartottam, desztillált víz alatt. Ezzel a módszerrel a 34,2 cm²-es aktív szűrés felülettel rendelkező membránokon az átszűrt térfogattól függően 0,3; 0,6; 1,2; 1,8 és 2,4 mg cm⁻² TiO₂ réteggel módosított membránokat készítettem.

4.6. Alkalmazott mérési módszerek

4.6.1. Kémiai oxigénigény mérése

Az oldatok, permeátumok és koncentrátumok kémiai oxigénigényét (KOI) a standard kálium-dikromát oxidáción alapuló tesztcsöves módszerrel határoztam meg, Lovibond tesztcsöveket használva. A mintát a tesztcsöbe pipettázást követően 2 órán át 150°C-os roncsolásnak vettem alá (Lovibond, ET 108 roncsoló blokk, Németország), majd minután visszahűltek szobahőmérsékletre, KOI fotométerrel (Lovibond PC-Checklt, Németország) határoztam meg a kémiai oxigénigényt (mg dm⁻³).

4.6.2. Részecskeméret eloszlás és zéta-potenciál mérés

Az olajemulziók esetében a részecskeméret eloszlást és a zéta-potenciált a fényszóráson alapuló módszerrel a ZetaSizer 4 (Malvern, UK) típusú berendezéssel határoztam meg.

Malvern ZetaSizer berendezés a részecskeméret eloszlást dinamikus fényszóráson alapuló módszerrel határozza meg. A folyadékban diffundáló részecskék Brown-féle mozgásának sebességét meghatározza a méretük, a kisebb méretű részecskék gyorsabban mozognak. A berendezés a részecskéket lézerrel megvilágítja és az így létrejövő fényszórás intenzitásának fluktuálását detektálja az idő függvényében. Elsődlegesen egy intenzitás eloszlás függvényt rögzít, amelyből a Mie elmélet alapján térfogat eloszlást számol.

Az olaj a vízben emulziók stabilitását zéta-potenciál mérésekkel jellemeztem. A zéta-potenciál nagysága jelzi a kolloid rendszer potenciális stabilitását. Abban az esetben, ha a szuszpenzióban lévő részecskének nagy negatív vagy pozitív zéta-potenciálja van, akkor részecskék taszítják egymást, és nem flokkulálódnak, ellenkező esetben a taszítóerők hiányában bekövetkezik a flokkuláció. Általában véve a stabil és nem stabil emulziók közötti választóvonalat a ± 30 mV jelenti. A zéta-potenciál a Henry-törvény,

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(ka)}{3\eta} \quad (2)$$

, ahol U_E - elektroforetikus mobilitás, ε - dielektromos állandó, z - zéta-potenciál, $f(ka)$ - Henry-függvény, η - viszkozitás, segítségével a mért elektroforetikus mobilitásból számított érték. A ZetaSizer berendezés az elektroforetikus mobilitást a minta részecskéinek elektroforézis hatására történő mozgásának lézeres Doppler-sebességmérésével (LDV) határozza meg.

4.6.3. Zavarosság, vezetőképesség és pH mérés

A kísérleteim során a minták zavarosságát Orion AQ 4500 (Thermo Fisher Scientific, Szingapúr) típusú zavarosságmérő berendezéssel végeztem és NTU (Nephelometric Turbidity Unit) egységben adtam meg. A vezetőképességet és pH-t Consort 535 (Consort, Belgium) készülékkel mértem.

4.6.4. Kontaktszög mérés

A tiszta és a módosított membránok nedvesíthetőségét a száraz membránfelület és a desztillált víz között létrejövő peremszög mérésével határoztam meg. 10 μ l desztillált vizet cseppentettem óvatosan a membrán felületére, és a keletkező peremszöget a sessile drop módszerrel (Dataphysics Contact Angle System OCA15Pro, Németország) határoztam meg.

Ugyanezt megismételtem glicerín rácseppentésével is a felületi szabadenergia meghatározására. Minden mérést ötször ismételttem, és ezek átlagértékei kerülnek bemutatásra. A membránok felületi szabad energiáit az Owens, Wendt, Rabel és Kaelble (OWRK) módszerrel számoltam az OCA15 SCA21 szoftvercsomag (Dataphysics) alkalmazásával.

4.6.5. Gyengített totálreflexiós Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (ATR-FTIR)

Az infravörös spektroszkópia (IR) a kémiai szerkezetanalízis egy széles körben alkalmazott módszere. A módszer alapulhat az IR sugárzás elnyelésén (abszorpció) és visszaverésén (reflexió). Leggyakrabban az abszorpciós technikát használják, amely során az anyag az ő rezgéseinek megfelelő hullámszámú fényt nyeli el és a spektrumban abszorpciós sáv jelenik meg. A kisebb energiájú (azaz kisebb hullámszámú) tartományon megjelenő sávok az adott molekulára jellemzőek, míg a nagyobb energiáknál (azaz nagyobb hullámszámoknál) található elnyelési sávok egy-egy atomcsoport, funkciós csoport meglétét vagy hiányát jelzik (Burger, 1999)

A gyengített totálreflexiós Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (ATR-FTIR) módszer a teljes belső visszaverődés jelenségén alapszik. Az adott hullámhosszúságú elektromágneses sugárzás a kristályba lépve akkor szenved teljes belső reflexiót, ha a beesési szöge meghalad egy adott határszöget a minta és a kristály közötti határfelületen. A kristályon található minta az elektromágneses sugárzás egyes összetevőit abszorbeálja, ugyanakkor a mintával kölcsönhatásba nem lépő sugarak pedig reflektálódnak. Az így kialakult gyengített sugárzást detektálják és a hullámszám függvényében ábrázolják (Stuart, 2004). A kapott abszorpciós spektrum a minta kristályhoz közel eső részét jellemzi, így kaptam információt a membrán felületén lejátszódó változásokról.

A tiszta, TiO_2 -dal módosított, eltömődött és UV tisztított membránok felületét az ATR-IR (gyengített teljes reflexiós) spektrometriásan jellemeztem. A spektrumokat egy BIO-RAD Digilab Division FTS-65A/896 FT-IR (Fourier-transzformációs infravörös) spektrofotométerrel vettük fel 4 cm^{-1} felbontással. A $4000\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományt vizsgáltuk. Minden egyes spektrumhoz a felvétel 256 ismétlés számmal készült.

4.6.6. Röntgendiffraktometria (XRD)

A röntgensugarak 100 eV – 100 keV fotonenergiával rendelkező elektromágneses hullámoknak, amelyek hullámhossza a 100 pm-es tartományba esik. A röntgendiffraktometria alapja a röntgensugarak és a vizsgált kristályos anyag kristályrácsának kölcsönhatása. Röntgensugarakat kristályos anyagon át bocsátva elhajlás és interferencia jelenség lép fel. Az így keletkező interferenciakép szolgáltat információt a vizsgált anyag kristály szerkezetéről és anyagi minőségéről (Burger, 1999).

A szintetizált TiO₂-NR részecskék kristályszerkezetét Rigaku Miniflex II röntgendiffraktométer segítségével jellemeztem Cu-K α ($\lambda = 0,154$ nm) sugárforrást alkalmazva a $2\theta=10-60^\circ$ szögtartományban.

4.6.7. Fajlagos felület meghatározása N₂ adszorpcióval

A szilárd adszorbensek fajlagos felületének számítása az alacsony hőmérsékleten meghatározott nitrogén-adszorpció-, és -deszorpció izotermáinak elemzésével történik a Brunauer-Emmett-Teller (BET) egyenlet alapján.

A szintetizált TiO₂-NR részecskék fajlagos felületének meghatározása nitrogén adszorpcióval 77 K-en, egy Micromeritics gázadszorpció mérőműszerrel (Gemini Type 2375), a BET számítási módszert alkalmazásával történt.

4.6.8. Transzmissziós (TEM) és pásztázó (SEM) elektronmikroszkópia

A transzmissziós elektronmikroszkópiás (TEM) képalkotás során a mintán áthaladó nagy energiára felgyorsított elektronokat használjuk, amelyek a szilárd test atommagjain rugalmas szóródását, illetve elhajlását szenvednek. A detektor a mintán áthaladó elektronokat érzékeli. A TEM segítségével vizsgálhatók nanoméretű anyagok, információt nyerhetünk többek között a nanorészecskék méretéről és morfológiai sajátosságairól. A TiO₂-NR morfológiájának és méretének meghatározása Philips CM10-es típusú TEM segítségével történt.

A pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) során a vizsgált tárgy felszínének meghatározott területét irányított vékony elektronnyaláb pontos minta szerint végig pásztázza, az elektronsugár és a tárgy kölcsönhatásából származó jeleket erre alkalmas detektor érzékeli. A

mérés során a vizsgált tárgy felszíni alaki tulajdonságairól ad mélységélességű képet, és a műszer felszereltségétől függően a felület elemösszetételének meghatározására is alkalmas a módszer. A különböző típusú és mennyiségű TiO_2 -dal módosított és gyári polimer membránfelületek vizsgálata egy Hitachi gyártmányú S-4700 Type-II hideg téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal történt. A mintákat egy NanoQuorum SC7620 készülékkel 60 s-ig 18 mA plazmaáram alkalmazásával aranyoztuk.

4.7. Membránszűrés jellemző mérőszámai és a membráneltömődéshez kapcsolódó számítások

4.7.1. Fluxus, visszatartás

A membránok egyik legfontosabb jellemzője az áteresztőképességük, ennek mérőszáma a fluxus (J), amely az egységnyi membránfelületen (A_m) egységnyi idő (t) alatt átáramlott permeátum térfogatával (V) egyezik meg:

$$J = \frac{dV}{A_m dt} \quad [\text{l m}^{-2} \text{ h}^{-1}] \quad (3)$$

A membráneltömődés vizsgálata szempontjából fontos minden membrán esetén meghatározni a membrán tiszta víz fluxusát viszonyítási alapul, ugyanis a nagy tisztaságú vizek esetén, mivel szennyezőt nem tartalmaznak, mérhető a membránra jellemző legmagasabb fluxus. Az eltömődött membránok tisztítási hatásfoka is a vízfluxus visszaállításának mértékével fejezhető ki. A polimer membránok gyártása során a termékek között jelentős eltérések lehetnek, így akár 25%-kal is különbözhetnek az egyes, azonos jelzésű membránok vízfluxusai; függetlenül attól, hogy a pórusméretük és az anyaguk is megegyezik (Cheryan, 1998). A vízfluxus meghatározásakor fontos, hogy a membrán nedves legyen, ne legyenek levegőbuborékok alatta, és előáztatással vagy mosással eltávolításra kerüljön a membrán felhasználhatóságának idejét meghosszabbító tartósító és vízmegkötő szer.

A membránok egy adott komponensre vonatkoztatott visszatartását (R) a következő egyenlet segítségével számítottuk a mért adatokból:

$$R = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \times 100\% \quad [-] \quad (4)$$

Ahol c_0 a bemeneti anyagáram, c pedig a szennyező koncentrációja a permeátumban.

A térfogat sűrítési arány (VRR: Volume Reduction Ratio), kifejezi a szűrés során a sűrítés hatására történő térfogat csökkenést a kiinduló térfogathoz képest:

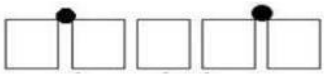
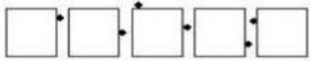
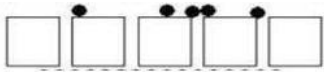
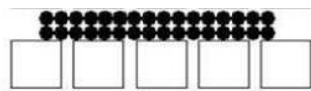
$$VRR = \frac{V_b}{V_b - V_p} \quad [-] \quad (5)$$

Ahol V_b a betáplált folyadéktérfogat V_p pedig permeátum térfogata.

4.7.2. Membrán eltömődési mechanizmusok számítása

Állandó nyomás mellett történő szűrés esetén meghatározható a „k” eltömődési index és a J_0 kezdeti fluxus értékek.

4. táblázat Membráneltömődési modellek

Eltömődési modellek	Szűrési egyenlet*	Állandó nyomáson végzett szűrés J_0 A = konstans
Teljes pórusos eltömődés 	$J = J_0 e^{-k_b t} \quad (6)$	$\ln J = \ln J_0 - k_b \cdot t \quad (10)$
Póruson belüli eltömődés (standard pórusos eltömődés) 	$J = J_0 \left(1 + \frac{1}{2} K_s (A \cdot J_0)^{0,5}\right)^{-2} \quad (7)$	$\frac{1}{\sqrt{J}} = \frac{1}{\sqrt{J_0}} + k_s \cdot t \quad (11)$ $k_s = 0.5 K_s A^{0.5}$
Részleges pórusos eltömődés: 	$J = J_0 (1 + K_i \cdot A \cdot J_0 \cdot t)^{-1} \quad (8)$	$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + k_i \cdot t \quad (12)$ $k_i = K_i A$
Iszaplepeny-szűrés: 	$J = J_0 (1 + 2K_c (A \cdot J_0)^2 \cdot t)^{-0,5} \quad (9)$	$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + k_c \cdot t \quad (13)$ $k_c = 2K_c A^2$

*ahol „J” az adott időponthoz tartozó fluxus, „ J_0 ” a kezdeti fluxus, „t” az eltelt idő, „A” egy tapasztalati állandó és „K” az anyagátadási együttható.

4.7.3. Membrán ellenállás számítása

A sorba kapcsolt ellenállások modellje szerint a szűrés közben kialakuló összes ellenállás, állandó üzemeltetési körülmények mellett (állandó nyomás, hőmérséklet, koncentráció, áramlási sebesség), az állandónak tekinthető membrán ellenállásból (R_M), valamint a folyamatosan változó reverzibilis és irreverzibilis eltömődések okozta reverzibilis (R_{rev}) és irreverzibilis (R_{irrev}):

$$R_T = R_M + R_{rev} + R_{irrev} \quad [m^{-1}] \quad (14)$$

A membrán ellenállást (R_M) a következő módon határoztuk meg:

$$R_M = \frac{\Delta p}{J_w \eta_w} \quad [m^{-1}] \quad (15)$$

ahol, „ J_w ” a tiszta membránon átszűrt víz fluxusa, „ η_w ” pedig a víz viszkozitás (Pa s) az adott hőmérsékleten.

Az irreverzibilis ellenállás (R_{irrev}) megfelel az eltömődött membrán tisztítást követő és a kezdeti tiszta membrán ellenállásának különbségének és a következő módon fejezhető ki:

$$R_{irrev} = \frac{\Delta p}{J_{wA} \eta_w} - R_M \quad [m^{-1}] \quad (16)$$

ahol, „ J_{wA} ” a tisztítást követően a membrán víz fluxusa.

A reverzibilis ellenállást (R_{rev}) a membránfelülethez csak gyengén kötődő részecskék és a koncentráció-polarizáció okozza, és a következő módon írható le:

$$R_{rev} = \frac{\Delta p}{J_c \eta_{ww}} - R_M - R_{irrev} \quad [m^{-1}] \quad (17)$$

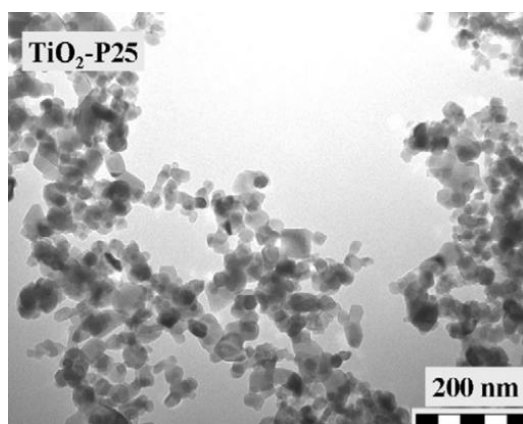
ahol, „ J_c ” a szűrés végén mért fluxus érték, „ η_{ww} ” pedig a betáplálási anyagáram viszkozitás (Pa s) az adott hőmérsékleten (Cheryan, 1998).

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

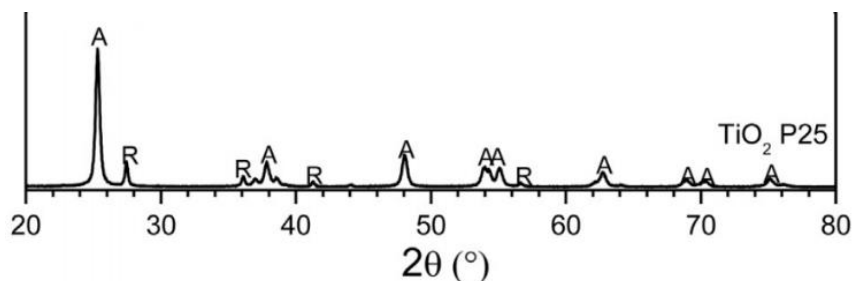
5.1. Polimer membránok TiO₂-dal történő módosításának hatásainak vizsgálata

5.1.1. Katalizátorok jellemzése

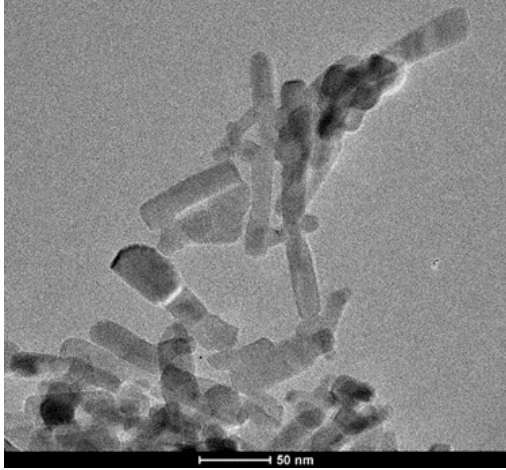
Munkám során először a polimer membránok módosítására alkalmazott két különböző geometriájú TiO₂ nano-részecskét jellemeztem, a kereskedelmi forgalomban kapható Aeroxide TiO₂ P25-öt és a szintetizált TiO₂ NR-kat. A TiO₂ P25 megközelítőleg 25 nm (Veréb és mtsai., 2012) primer részecskeméretű és gömb alakú (9. ábra), azonban fontos megjegyezni, hogy vizes szuszpenzióban a részecskék közel 1 μm (Mogyorósi és mtsai., 2010) átmérőjű aggregátumokat hoznak létre. A keverék 86,3 m/m%-a anatáz és 13,7 m/m%-a rutil kristályszerkezetű (10. ábra), fajlagos felülete 55 m²g⁻¹ (Lucas és mtsai., 2013).



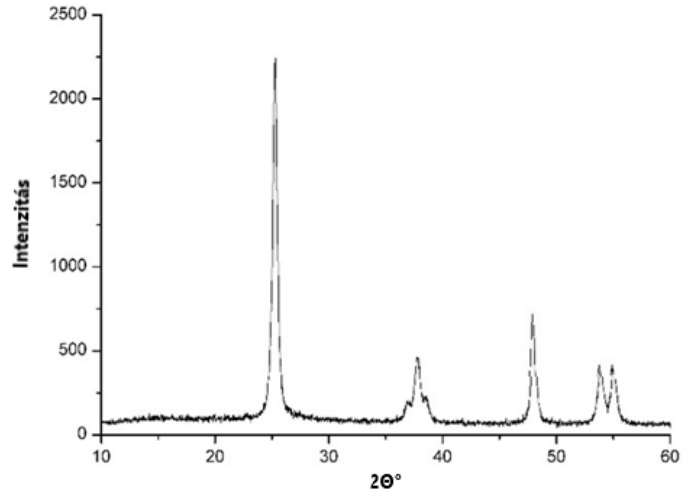
9. ábra TiO₂ P25 nano-részecskéket bemutató SEM felvétel (Veréb és mtsai., 2012)



10. ábra TiO₂ P25 (Envionik Industries) XRD diffraktogram: A-anatáz, R-rutil (Lucas és mtsai., 2013)



11. ábra TiO_2 nano-rudakat bemutató TEM felvétel



12. ábra TiO_2 nano-rudakról készült XRD diffraktogram

A szintetizált TiO_2 nano-rudak (NR) jellemzően $\sim 50\text{--}70$ nm hosszúságúaknak és $\sim 20\text{--}30$ nm szélességűek voltak (11. ábra), $\sim 54 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ fajlagos felülettel. Az XRD diffraktogram alapján elmondható, hogy a TiO_2 NR 100%-a anatáz ($25,3^\circ$ (2Θ)) (12. ábra).

A TiO_2 -nanorészecskék nulla töltéspontja a pH 6,3-6,8-as tartományba esik, a részecskék aggregálására hatással van a szuszpenzió pH-ja és ionerőssége. A TiO_2 $0,4 \text{ g dm}^{-3}$ -es szuszpenzió pH-ja P25 esetén 4,5 NR esetén 5,5. A nulla töltés pont pH-ja alatti közegben a TiO_2 részecskék felülete pozitívan töltött, ezt a felületi töltést a felületközeli rétegben található ellen-ionok semlegesítik, kettősréteg alakul ki. Az oldat ionerősségének növelésével a kettősréteg külső diffúz részének vastagsága csökken, ezáltal csökken a részecske zéta-potenciálja, lecsökken a részecskék közötti taszítóerő, elősegítve azok aggregálódását (French és mtsai., 2009).

A TiO_2 P25 rendkívül hidrofil, önmagában nullához közeli, mérhetetlenül kis kontaktszög értékeket ad, a TiO_2 NR részecskék is hidrofilek, de esetükben $10 \pm 2,4^\circ$ -os kontaktszög érték mérhető.

5.1.2. Különböző anyagú polimer membránok foto-stabilitása

Három különböző alapanyagú membránnal dolgoztam, PES, PAN és PVDF membránokkal. A polimer membránok felületi tulajdonságainak módosítására alkalmas lehet TiO_2 réteg létrehozása a membrán felületén, ezáltal hasznosítva a félvezető katalizátor kedvező hidrofíli tulajdonságát, amely csökkentheti a membráneltömődést, valamint a nano-részecskék fotokatalitikus aktivitása révén teret kaphat a membrán ultraibolya fényvel történő tisztítása is. A TiO_2 -dal történő módosítás szempontjából fontos a membrán anyagának foto-stabilitása, ha a nano-részecskék hidrofilitásán túl cél a fotokatalitikus tulajdonság kihasználása is. A membránok foto-stabilitása ismert, az alapanyag tekintetében, azonban annak mértéke változhat a gyártótól, a besugárzás intenzitásától, a kísérleti rendszer elrendezésétől, illetve a bevonat vastagságától függően. Továbbá fontos figyelembe venni a membránok oxidálószerekkel szembeni ellenállóképességét is. Annak érdekében, hogy a TiO_2 -dal módosított membránok fotokatalitikus tulajdonságai kihasználhatók legyenek a membrán anyagának nem csak az ultraibolya fénynek kell ellenállnia, hanem a fotokatalitikus reakciók során keletkező reaktív gyökök hatásainak is. A membrán anyaga nem roncsolódhat sem az ultraibolya fény, sem a fotokatalitikus reakció hatására, ugyanis ezzel változna a membrán áteresztőképessége és szelektivitása, így az elválasztás hatékonysága jelentősen csökkenhet.

A membránok foto-stabilitását 1 óra UV besugárzást ($\lambda=254$ nm) követő vízfluxus változásából számított membrán ellenállás csökkenéssel jellemeztem. A polimer membránok roncsolódásának hatására nő a membrán vízfluxusa azaz csökken a membrán ellenállása. A membránellenállások változását a 5. táblázatban foglaltam össze, a megadott értékek háromszor ismételt mérés átlagolt eredményei.

A PES-MF membrán ellenállása 1 órás UV megvilágítás ($\lambda = 254$ nm) hatására 30%-kal csökkent; irodalmi adatok szerint ez a mértékű membrán ellenállás csökkenés ultraszűrő PES membránok esetében 24 óra UV-A megvilágítást követően volt mérhető, ezt a jelentős változást a membrán UV fényre érzékeny magas kén tartalmának tulajdonították (Chin és mtsai., 2006). A saját és az irodalmi eredmények közötti eltérésnek fő oka a különböző hullámhosszúságú fény alkalmazása. Az UV-A fény a $\lambda = 315-400$ nm-es tartományba esik, míg a UV-C a $\lambda = 100-280$ nm-es tartományba. Az alacsonyabb hullámhosszúságú fény frekvenciája és így az energiája is nagyobb.

A PAN és a PVDF membránok ellenállása nem változott az 1 órás UV megvilágítás ($\lambda = 254$ nm) hatására.

5. táblázat 1 óra UV besugárzás hatására történő membránellenállás változások a membrán anyagától függően

	PES-MF	PAN	PVDF
Kezdeti membrán ellenállás ($R_M \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$)	2,06±0,05	4,7±0,07	0,12±0,01
1 óra UV besugárzást követő membrán ellenállás ($R_M \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$)	1,46±0,02	4,6±0,03	0,12±0,01
Membrán ellenállás csökkenés	30 %	2%	-

A gyári PES membrán az ultraibolya fény hatására jelentősen roncsolódott, ami kimutatható volt a membrán vízfluxusának növekedésével, azaz a membrán ellenállás csökkenésével. Chin és munkatársai azt találták, hogy a membránfelületet megfelelően leárnnyékoló katalizátor réteg létrehozásával meggátolható a roncsolódást okozó fény membránfelületig jutása és ezáltal a membrán anyagának károsodása (Chin és mtsai., 2006). Ebben az esetben is szerepet játszhatnak a fotokatalitikus reakció során keletkező reaktív gyökök.

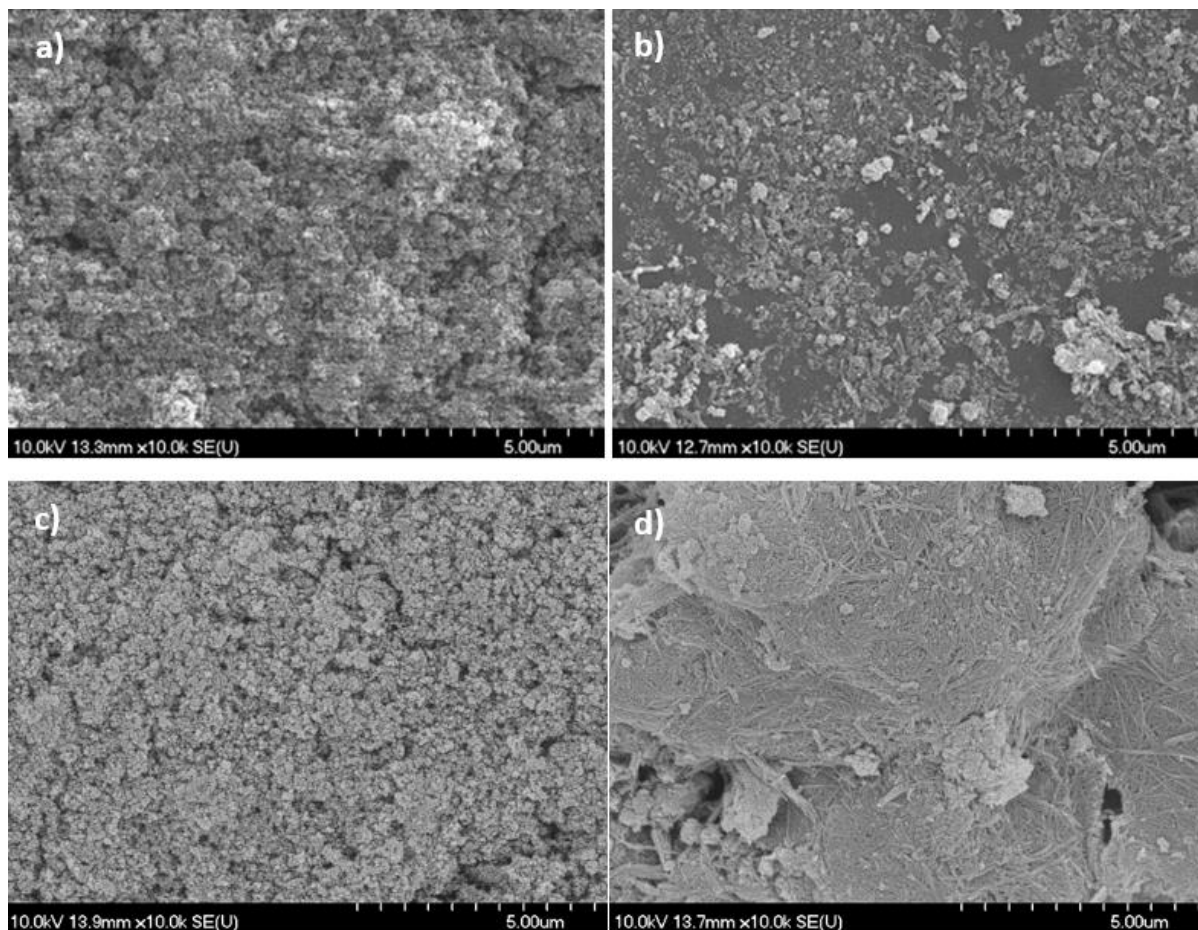
A megfelelő katalizátor réteg kialakításával így akár a PES membrán is alkalmas lehet arra, hogy roncsolódásmentesen biztosítsa a megfelelő elválasztást és érvényesülni tudjanak a katalizátor réteg további előnyös tulajdonságai.

Mindezt figyelembe véve elmondható, hogy a membrán anyagának foto-stabilitása egy fontos paraméter a fotokatalitikus részecskékkel történő módosítás során. Azonban a módosítási módszer dönti el, hogy kizáró vagy befolyásoló tényező lesz-e.

5.1.3. A membránfelület TiO_2 lefedettségének mértékének hatása a réteg stabilitására, a membrán fluxusára, és a membrán foto-stabilitására

A katalizátor szerkezetének hatása

Annak érdekében, hogy a befedettség minősége és egyenletessége vizsgálható legyen, ezen kísérleteket az UV fényre érzékeny PES membránok felületére felvitt katalizátorrétegek besugárzásával végeztem. A két katalizátor felületmódosításra való alkalmazhatóságát a PES-MF 0,2 μm pórusméretű membrán példáján mutatom be. A vizsgált TiO_2 P25 és TiO_2 NR nano-részecskék eltérő geometriával és hasonló fajlagos felülettel rendelkeznek. A membrán felületére 0,6; 1,2; 1,8 és 2,4 mg cm^{-2} katalizátor réteget szűrtem rá. A katalizátorok a membrán pórusainál nagyobb méretű aggregátumokat (P25~1 μm , NR 0,5 μm -t) képeznek vizes szuszpenzióban, így a membrán felületén, a rászűrt katalizátor mennyiségétől függően különböző vastagságú réteget képeznek. A keletkező rétegek a részecskék által alkotott

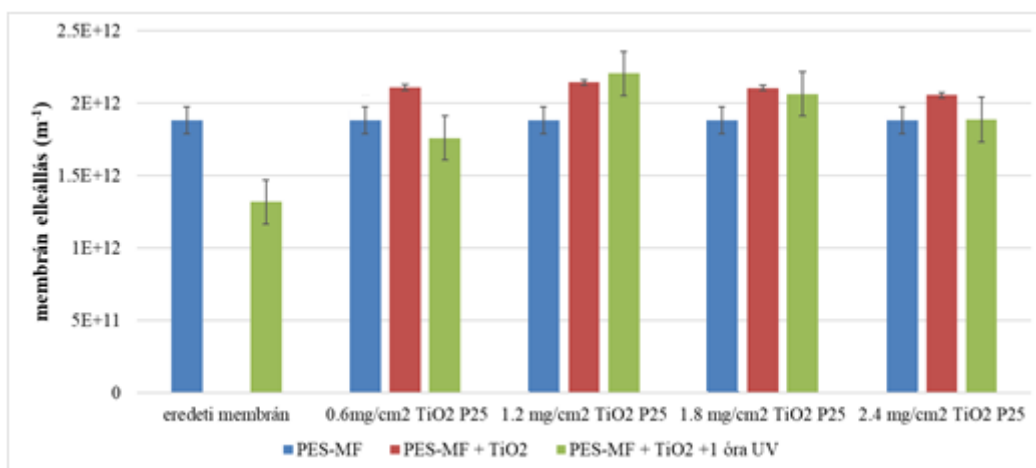


13. ábra SEM képek a (a) $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ TiO_2 P25, (b) $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ TiO_2 NR, (c) $1,2 \text{ g cm}^{-2}$ TiO_2 P25 és a (d) $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ TiO_2 NR borítottságú PES membrán felületekről

aggregátumok nagyságától és geometriájától függően különböző egyenletességű befedettséget biztosítanak (13. ábra, Melléklet 1. és Melléklet 2.).

A TiO_2 P25 a membrán felületen, hasonló méretű aggregátumokból egységes réteget képez (13. ábra a, c). A rétegek hatását a membránellenállás változására ez esetben is a vízfluxus mérésével vizsgáltam. A 0,6; 1,2 és 1,8 mg cm^{-2} TiO_2 P25 rétegek a membrán felületén egy további szűrőréteggént viselkednek (Bai és mtsai., 2010), megnövelve a membrán ellenállást (14. ábra). A katalizátor réteg 7-15%-os membránellenállás növekedést okozott a PES-MF membránok esetében. A 2,4 mg cm^{-2} TiO_2 P25 katalizátor réteg túl vastagnak bizonyult, szemmel látható repedések keletkeztek rajta.

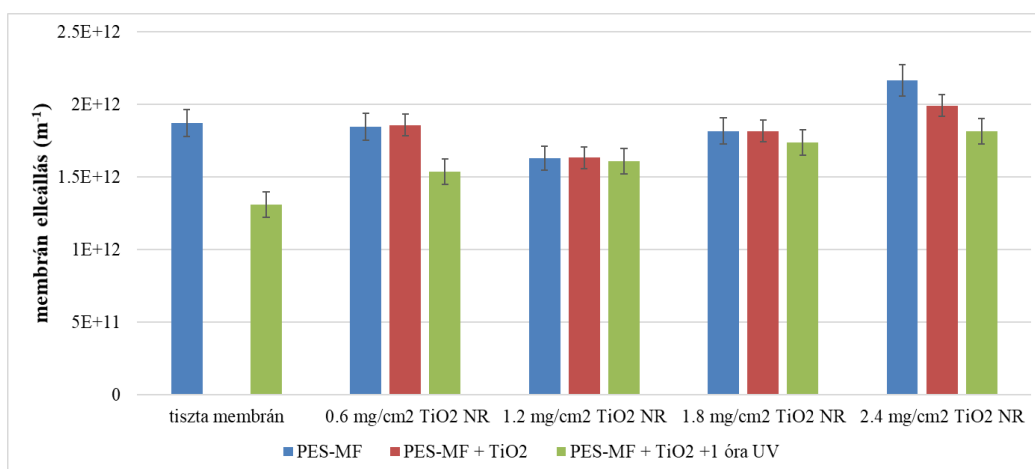
A membrán UV stabilitását is vizsgáltam. Az 1 óra besugárzás hatására, a 0,6 mg cm^{-2} réteg esetében a membránellenállás ugyan csökkent, de mindössze 10%-ot a gyári membrán 30%-s membránellenállás csökkenéséhez képest (14. ábra). A 1,2 és 1,8 mg cm^{-2} katalizátor mennyiségek teljes lefedettséget biztosítottak és a membrán ellenállása nem csökkent 1 óra UV besugárzást követően sem (14. ábra). A 2,4 mg cm^{-2} TiO_2 P25 katalizátor réteg repedezettsége az UV fényel történő megvilágítás során a membrán ellenállásának csökkenésével is alátámasztható. Eredményeim alapján megállapítható, hogy a TiO_2 P25 katalizátor segítségével a membrán teljes lefedettségét 1,2 mg cm^{-2} katalizátor mennyiséggel lehet elérni, és elmondható, hogy a TiO_2 réteg megvédi a membránt az UV sugárzás okozta károsodástól.



14. ábra A különböző TiO_2 P25 katalizátor rétegek hatása a membránellenállásra és a membrán foto-stabilitására

TiO₂ NR-ből képződő aggregátumok mérete nem egységes, a felületen egyenetlenül oszlanak el a membrán egy jelentős részét befedetlenül hagyva (13. ábra b, d). A hidrofil membránok felületére a víz és TiO₂ -OH csoportjai is másodlagos kötőerőkkel kapcsolódnak, ez lehet az oka, hogy az anatóz kristályszerkezetű NR-k kisebb felületi -OH sűrűsége kevésbé segíti elő a membránhoz tapadását (Di Paola és mtsai., 2014). A katalizátor réteg ez esetben nem befolyásolta jelentősen a membrán ellenállást (15. ábra). A 2,4 mg cm⁻² TiO₂ NR katalizátor réteg ez esetben is túl vastagnak bizonyult, repedezett, kevésbé volt kompakt és kisebb membránellenállás növekedést eredményezett a vékonyabb rétegekhez képest (15. ábra). Az 1 órás ultraibolya megvilágítás hatására az 1,2 és 1,8 mg cm⁻² katalizátor mennyiség jelentett megfelelő lefedettséget ahhoz, hogy a membrán anyagában ne történjen észrevehető károsodás. A 0,6 mg cm⁻² TiO₂ NR esetén nem volt teljes a lefedettség, a 2,4 mg cm⁻² esetén pedig nem volt kellően stabil a réteg, így mindkét esetben az UV besugárzás hatására roncsolódott a membrán, és mindkét esetben közel 20%-kal csökkent az ellenállása (15. ábra).

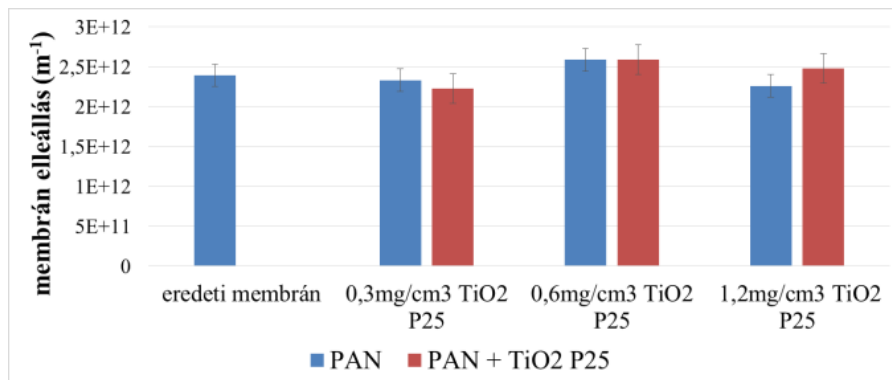
A réteg egyenetlensége és lefedettsége szempontjából az 1,2 mg cm⁻²-es réteg kialakítása volt a legkedvezőbb.



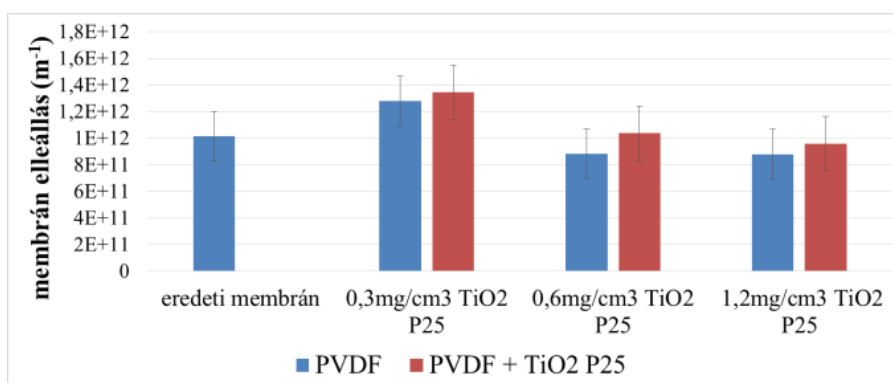
15. ábra A különböző TiO₂ NR katalizátor rétegek hatása a membránellenállásra és a membrán foto-stabilitására

A membrán alapanyagának hatása

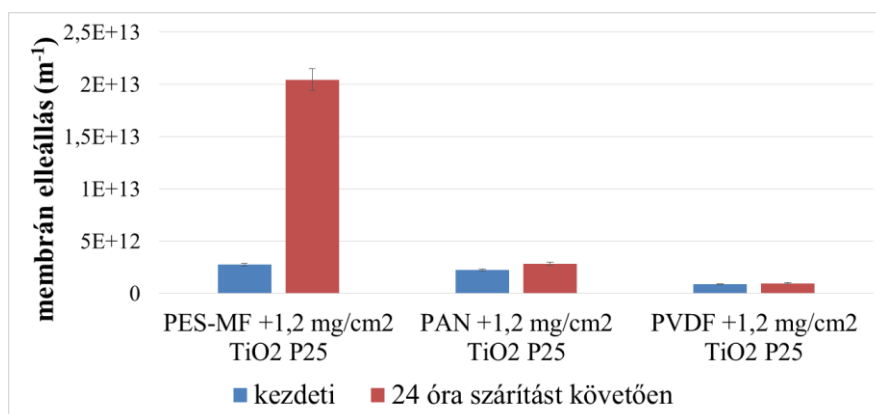
A PES-MF membránokhoz hasonlóan a PAN és PVDF membránok esetében is tapasztalható volt a katalizátorréteg okozta membránellenállás növekedés, azonban jelentősen kisebb mértékben, a PAN membrán esetében csak az $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ katalizátorréteg esetén (16. ábra, 17. ábra). Megjegyzendő, hogy a PES-MF TiO_2 -dal történő módosítást követően, a membránt használatig nedvesen kell tartani, ugyanis az volt a tapasztalatom, hogy a membrán kiszáradása jelentősen, 85%-kal megnöveli a membrán ellenállását. Ugyanez a PAN és PVDF módosított membránok esetén nem volt tapasztalható (18. ábra). Ennek oka lehet, hogy a különböző anyagú membránok eltérő mértékben duzzadtak meg a vízben áztatás és a víz szűrése során, amely lépések megelőzték a katalizátorréteg felvitelét a membrán felületére. A membrán anyagának duzzadása okozta elváltozások okozhattak részleges pórusos eltömődést a katalizátorréteg felvitele során, amely a kiszáradást követően, az újranedvesítés során nem tudta visszanyerni az eredeti állapotot. A mikroszűrő PES membrán esetében ez a duzzadás okozhatott jelentősebb elváltozásokat a membrán anyagában az ultraszűrő PAN és PVDF membránokhoz képest. A membránduzzadás mértéke függ a polimer térháló sűrűségétől, minél sűrűbb a térháló annál elhanyagolhatóbb a membrán duzzadásának mértéke. A membrán anyagának térháló sűrűségére kihatással van a membránkészítési eljárás. Shukla és Cheryan különböző gyártóktól származó azonos anyagú (PES, PAN, PVDF) membránok duzzadását hasonlították össze. A víz hatására történő membránduzzadás nem volt a membrán anyaghoz köthető, a három általam is használt membránanyagra jellemző duzzadás 21-85% között változott a membrán anyagtól függetlenül ultraszűrő membránok esetén. A membrán duzzadása anyagától függően nem előre jelezhető és gyártónként változhat.



16. ábra A különböző TiO_2 P25 katalizátor rétegek hatása a PAN membránellenállásra



17. ábra A különböző TiO_2 P25 katalizátor rétegek hatása a PVDF membránellenállásra



18. ábra A TiO_2 P25 réteg hatása a membrán ellenállásra miután a módosított membrán kiszáradt

5.1.4. A polimer membránok felületén létrehozott TiO₂ réteg stabilitása

A membrán felületén kialakított katalizátor réteg (1,2 mg cm⁻² P25 vagy NR) stabilitásának vizsgálata céljából minden módosított membrán (PES-MF, PAN, PVDF) esetében 24 órán keresztül a keverőcellában 100 ml desztillált vizet kevertetem a membrán felett 300 fordulat/perc sebességgel, ezzel ellenőrizve, hogy a TiO₂ réteg lemosódik-e azon kísérleti körülmények között, amelyek a szűrési kísérletek során adódnak. A desztillált víz zavarossága nem változott; nem került sor a katalizátor újra-szuszpendálódására. Megállapítottam, hogy a TiO₂ réteg kevertetett, állandó nyomású szakaszos üzemű szűrés közben a kísérleti elrendezésből adódó körülmények között stabilan a membrán felületén marad. A szűrési kísérleteim során alkalmazott modell szennyező anyagok közül egyedül a rendkívül magas sótartalmú (12,5 g/l) oldatok szűrése során következett be a TiO₂ P25 réteg destabilizálódása. (Ez esetben a szűrési kísérlet során a réteg a membrán felszínén marad, de miután eltávolítottam az eltömődött membránt a szűrőcellából a katalizátorréteg darabokban levált a membrán felületéről.) A TiO₂ a saját -OH csoportjain keresztül kötődik a membrán felületéhez, a magas sókoncentráció esetén a só anionjai valószínűleg leszorítják a TiO₂ részecskéket a felületről

5.1.5. A membrán alapanyagának hatása a módosított membránok felületi tulajdonságaira

A PES-MF, PAN és PVDF membránok eltömődési hajlamát, és ezáltal a felhasználhatóságukat nagyban befolyásolják a membrán felületi tulajdonságai. A gyári és módosított membránok felületi tulajdonságainak jellemzése érdekében meghatároztam a kontaktszögeiket (desztillált vízzel és glicerinnel), és kiszámítottam a felületi szabadenergia értékeket (6. táblázat). A TiO₂ P25 és TiO₂ NR réteggel ellátott membránok kontaktszögei azt mutatják, hogy a katalizátorok hidrofil réteget képeznek a felületen. Mindkét esetben nő a réteg hidrofilitása a katalizátor mennyiségével. Alacsonyabb mennyiségek esetén a katalizátor nem biztosít egyenletes lefedettséget, és a nedvesíthetőséget a gyári membrán anyagának jellege határozza meg (összhangban a SEM felvételekkel (13. ábra)). A katalizátor mennyiségének növelésével a felület befedettsége, és ezáltal a nedvesíthetősége is növekszik, mivel ekkor már a katalizátor nedvesíthetősége határozza meg azt.

Esetünkben a TiO₂ rétegek a megnövekedett hidrofilitás mellett megnövekedett felületi szabadenergia értékeket eredményeztek. A különböző mennyiségű TiO₂ P25-tel bevont membránok esetében a membrán egyenletesebb befedettsége (ahogy az a SEM-képeken látható (13. ábra), a kontaktszögek kisebb szórásában is visszaköszön. A TiO₂ NR esetében a lefedettség egyenletességében mutatkozó különbségek a kontaktszögek és a felületi szabadenergiák nagyobb szórását eredményezik (a P25-höz képest).

6. táblázat Átlag kontaktszög és felületi szabad energia értékek tiszta és TiO₂-dal módosított membránok esetén

Membrán	Kontaktszögek – desztillált víz (°)	Kontaktszögek – glicerin (°)	Felületi szabad energia (mN m ⁻¹)
PES-MF	59,5±2,2	55,3±2,8	47,7±0,4
PES + 0,6 mg cm ⁻² P25	12,4±0,4	15,9±0,9	151,1±2,9
PES + 1,2 mg cm ⁻² P25	8,5±0,6	12,6±0,7	151,4±1,1
PES + 1,8 mg cm ⁻² P25	7,9±1,5	11,5±1,3	148,7±0,5
PES + 2,4 mg cm ⁻² P25	5,9±1,2	11,2±0,7	152,6±0,4
PES+ 0,6 mg cm ⁻² NR	51,6±6,7	43,1±2,1	47,4±5,5
PES+ 1,2 mg cm ⁻² NR	26,8±3,9	21,5±3,2	95,6±7,7
PES+ 1,8 mg cm ⁻² NR	11,3±6,8	12,1±3,9	139,5±11,4
PES+ 2,4 mg cm ⁻² NR	8,1±1,2	11,5±2,9	148,5±7,6
PAN	38±2,5	40,3±2,1	58±6
PAN + 0,3 mg cm ⁻² P25 kevertetés nélkül	6±2	11,2±1,5	62±4
PAN + 0,3 mg cm ⁻² P25 300 rpm kevertetéssel	19±3,3	22,5±1,1	60±8
PVDF	54,5±3,1	69,2±2,7	30
PVDF + 1,2 mg cm ⁻² P25	15,1±3,5	58,2±2,9	48

5.1.6. TiO₂-dal módosított membránok fotokatalitikus tulajdonságainak vizsgálata

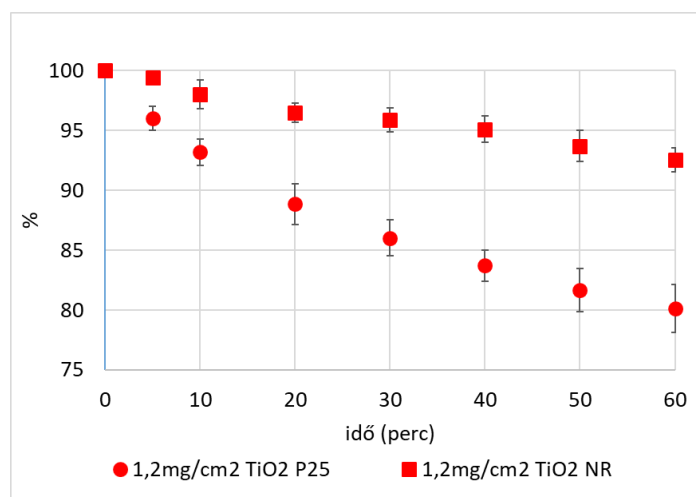
Az 1,2 mg dm⁻³ TiO₂ P25 és NR katalizátorrétegek fotokatalitikus aktivitását Acid Red 1 festékkoldat elszíntelenítésének fotometriás követésével jellemeztem.

A módosított PES membránok fotokatalitikus tulajdonságainak vizsgálata előtt meggyőződtem arról, hogy a kísérleti körülmények között a festékkoldat pusztán az UV fény ($\lambda = 254$ nm) hatására nem kezd elszíntelenedni, nem változik az abszorbanciája. A kísérletek során alkalmazott elrendezésben az UV lámpával módosított szűrőcellában (membrán nélkül) 100 ml 15 mg dm⁻³-es Acid Red 1 oldatot egy órán keresztül megvilágítottam, és azt tapasztaltam, hogy a besugárzás önmagában nem eredményezte az oldat abszorbanciájának változását. Továbbá vizsgáltam a gyári és módosított membránok festékadszorpciós képességét, hogy ezt is kizárhassam, mint a festékkoldat elszíntelenedését okozó tényezőt. A gyári és a TiO₂-dal módosított membránokat a szűrőcellába helyeztem, majd rátöltöttem 100 ml 15 mg dm⁻³-es Acid Red 1 oldatot és egy órán keresztül állni hagytam. Az egy óra elteltével a festékkoldat abszorbanciája nem változott, illetve a membrán színe sem változott az eredeti fehérről rózsaszínűre vagy pirosra, tehát a membránon sem adszorbeálódik a festék.

A katalizátor rétegek fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata során a szűrőcellába helyezett TiO₂-dal módosított membránt és 100 ml 15 mg dm⁻³-es Acid Red 1 oldatot egy órán keresztül UV fényvel világítottam meg. A TiO₂ P25 katalizátorréteg esetében egy óra UV besugárzást követően a festék koncentrációja 20±2%-kal csökkent. A TiO₂ NR katalizátorréteg esetében a festék abszorbanciája 6±1%-kal csökkent (19. ábra). Ez alapján mindkét vizsgált TiO₂ nano-részecske rendelkezik fotokatalitikus aktivitással. A kereskedelmi forgalomban kapható TiO₂ P25 rendelkezik jelentősebb fotokatalitikus aktivitással, így a további kísérleteim során a P25-öt használtam a membrán módosításra. A két katalizátor fotokatalitikus aktivitása közötti különbségnek az oka a felületi -OH csoportok sűrűségének eltéréseiből fakadhat. Di Paola és munkatársai különböző kristályszerkezetű TiO₂ nanorészecskék felületi -OH csoport sűrűségét határozták meg és ennek összefüggését az adott nanorészecskék fotokatalitikus aktivitásával. Azt találták, hogy a P25 felületi -OH csoport sűrűsége egy nagyságrenddel nagyobb a kereskedelemben kapható Merck anatáz kristályszerkezetű TiO₂-hoz képest (Di Paola és mtsai., 2014), ezen irodalmi adatok felelnek meg leginkább az általam vizsgált katalizátoroknak. Így valószínűsíthető, hogy a

katalizátorok hidrofilitása és fotokatalitikus aktivitása közötti különbség a felületi –OH csoportok sűrűségének eltéréséből adódik, de erre vonatkozó méréseket nem végeztünk.

Megjegyzendő, hogy a katalizátorok felületeken történő rögzítése jellemzően azt eredményezi, hogy a szuszpenzióban kifejtett fotokatalitikus aktivitásának csak töredéke érvényesül, hiszen jelentősen kisebb az aktív felületük, amelyhez eljut a megfelelő energiájú és hullámhosszú fény. 15 mg dm⁻³ Acid Red1 oldat 20%-os abszorbancia csökkenését egy óra alatt érte el az 1,2 mg/cm² TiO₂ P25 katalizátor réteg jelenlétében, ugyanezt a TiO₂ szuszpenzióban alkalmazva kevesebb, mint 10 mg dm⁻³ katalizátor koncentráció mellett éri el, egy óra alatt (Kertész és mtsai., 2014). Átszámítva ezeket az eredményeket az egyes kísérletek során megegyező térfogatú és koncentrációjú festékkoldat azonos mértékű elszíntelenedéséhez szükséges TiO₂ P25 mennyiségre láthatjuk, hogy az általam felhasznált TiO₂ P25 mennyiség a réteg létrehozásához 40 mg volt, míg szuszpenzióban ugyanez a festékbontó hatás kevesebb, mint 1 mg-mal elérhető el.



19. ábra A 15mg dm⁻³-es Acid Red 1 festékkoldat elszíntelenedése az idő függvényében a TiO₂ P25 és NR katalizátor rétegek UV megvilágításának hatására

5.2. TiO₂-dal módosított membránok alkalmazhatóságának vizsgálata olaj a vízben emulziók szűrése esetén

Munkám során PAN és PVDF membránokat módosítottam TiO₂ P25 nanorészecskékkel egyrészt a nanorészecskék hidrofil tulajdonságának köszönhető eltömődés csökkentés céljából, másrészt pedig a fotokatalitikus aktivitást hasznosítva az eltömődött membránok tisztítására. Az eltömődést követő tisztítás során vizsgálni kívántam a membrán felületére

felvitt katalizátor mennyiség csökkentésének hatását, így esett a választás a PAN és PVDF anyagú fotostabil membránokra.

Munkám során vizsgáltam olaj a vízben emulziók szűrése során:

- a PAN (50 kDa) és PVDF (250 kDa) ultraszűrő membránok eltömődési hajlamának változását a $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ TiO_2 P25 réteg hatására
- az eltömődési mechanizmusokat
- az ellenállások alakulását
- a membrán TiO_2 befedettség mértékének hatását a membráneltömődésre
- az emulzió sótartalmának hatását a membráneltömődésre.

5.2.1. Olaj a vízben emulziók jellemzése

Munkám során az olaj a vízben emulziók okozta membráneltömődés csökkentésének vizsgálata volt a cél, illetve az emulziók sótartalmának hatása az eltömődésre. Az emulzió jellemzői (pl. a cseppméret-eloszlás, ionerősség, hőmérséklet, pH, emulgeálószer-koncentráció és az olaj és víz fázis térfogataránya) meghatározzák a membrán felülete és az emulzió közötti kölcsönhatásokat és ezáltal a membrán eltömődési hajlamát; az eltömődés minimalizálása érdekében ezen tulajdonságok vizsgálata szükséges (Fakhru'l-Razi és mtsai., 2009; Dickhout és mtsai., 2017). Ennek érdekében az anyagok és módszerek fejezetben ismertetett módszerrel készített 4 különböző sókoncentrációjú (0, 250, 2500, 25000 mg dm^{-3}) olajemulzió cseppméreteloszlását és zéta-potenciálját határoztam meg.

Az eljárás négy különböző átlagos cseppmérettel rendelkező emulziót eredményezett a sótartalomtól függően, amelyek cseppmérete minden esetben kisebb volt, mint $2 \mu\text{m}$. Vizes közeg sótartalmának változtatásával megváltozik a részecskék elektromos kettősrétegének szerkezete, amely zéta-potenciál abszolút értékének változásához vezet, így a szilárd/folyadék határfelületen lejátszódó adszorpciós folyamatok bizonyíthatók a zéta-potenciál értékének változásával (Tóth, 2013).

A sótartalom növekedésével az átlagos cseppméret és a zéta-potenciál abszolút értéke is növekedett (7. táblázat), ami nagyobb cseppeket eredményezett negatív felületi töltéssel, a legmagasabb sótartalmú emulziót kivéve. Ezen eredmények összhangban vannak az irodalomban korábban publikáltakkal, miszerint a zéta-potenciál érték összefüggésben van a

kolloid rendszer stabilitásával. Ha a diszpergált részecskék zéta-potenciáljának nagy az abszolút értéke (>30 mV), a részecskék közötti taszító erők megakadályozzák a flokkulációt, azaz stabil a kolloid rendszer. Ellenkező esetben az alacsonyabb (<30 mV) zéta-potenciál értékek esetén a részecskék hajlamosak flokkulálódni, ami nagyobb cseppméretet eredményez (Kolltweit, 2016). Esetünkben a 0 - 2500 mg dm^{-3} -es sókoncentrációk esetén a zéta-potenciál ≥ 30 mV-nak adódott, amelyhez az alacsonyabb átlagos cseppméretek tartoztak. A 25000 mg dm^{-3} -es sókoncentráció esetén a zéta-potenciál <30 mV-nak adódott, amelyhez nagyobb átlagos cseppméret értékek társultak. Shin és Kim munkájuk során vizsgálták az olaj a vízben emulziók Al^{3+} és Ca^{2+} tartalmának hatását az emulzió átlagos cseppméretének alakulására. Hangsúlyozták az olajcseppméret növekedés és a zéta-potenciál abszolút értékének csökkenés együttes jelenségét egy az oldat kationkoncentrációjának növelésével, amely során a kationok koagulálószerként viselkedtek (Shin és mtsai., 2001). A sós vízben diszpergált nyersolajcseppek zéta-potenciálja a pH és az ionerősség függvénye; a cseppek zéta-potenciáljának csökkenése összhangban van más szerzők eredményeivel (Kolltweit, 2016; Mahani és mtsai., 2015).

7. táblázat Az olaj a vízben emulziók átlagos olajcseppmérete és zéta-potenciálja különböző (0 mg dm^{-3} , 250 mg dm^{-3} , 2500 mg dm^{-3} és 25000 mg dm^{-3}) sótartalmú emulziók esetén

Olaj a vízben emulziók:	Átlagos olajcseppméret (nm)	Zéta-potenciál (mV)
100 ppm olaj a vízben emulzió	593	-30
100 ppm olaj a vízben emulzió + 250 mg dm^{-3} só	482	-58
100 ppm olaj a vízben emulzió + 2500 mg dm^{-3} só	651	-60
100 ppm olaj a vízben emulzió + 25000 mg dm^{-3} só	731	-15

5.2.2. Olaj a vízben emulziók membránszűrése módosított membránfelületeken

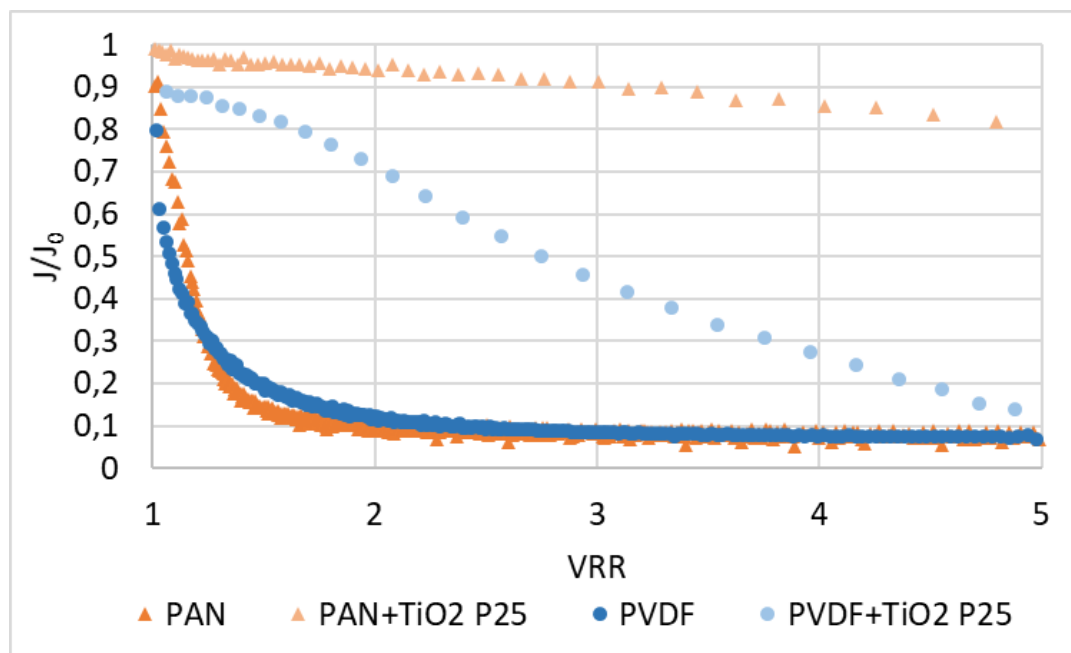
Az első kísérletsorozatban azt vizsgáltam, hogy a PAN és PVDF ultraszűrő membránok esetében a $1,2$ mg cm^{-2} TiO_2 P25 katalizátorréteg a membrán felületén, hogyan befolyásolja a membráneltömődést olaj emulzió szűrése során. A gyári és $1,2$ mg cm^{-2} TiO_2 P25-tel

módosított PAN és PVDF membránokon 100 ppm-es olaj a vízben emulziót szűrtem. Vizsgáltam, hogy a különböző membránanyag kihatással van-e a szűrési paraméterekre abban az esetben, ha a membrán felületét teljesen befedő katalizátorréteget alkalmazok.

5.2.2.1. Fluxus alakulása, szűrési ellenállások

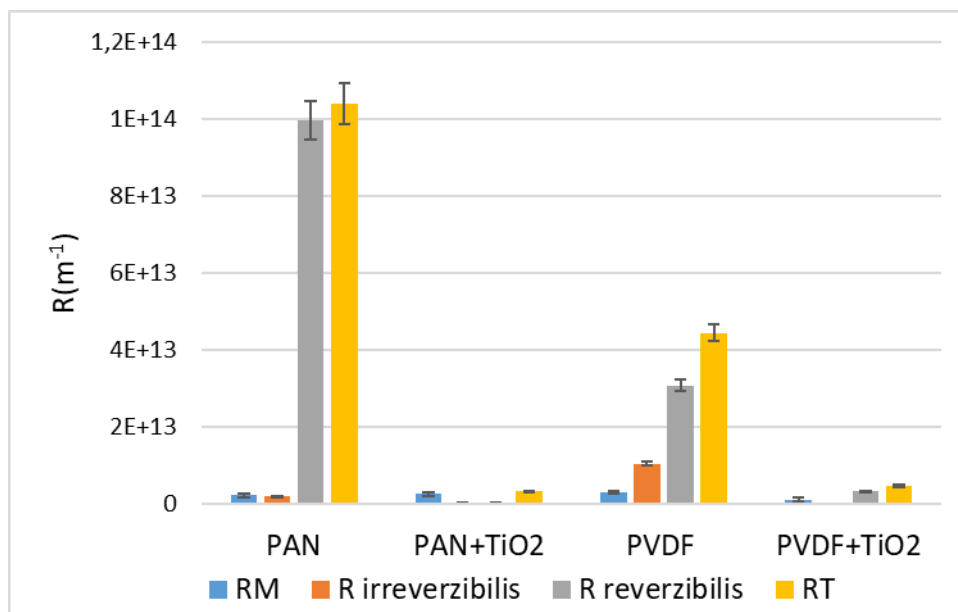
A katalizátorréteg membráneltömődésre gyakorolt hatásának vizsgálata érdekében 100 ppm-es olaj a vízben emulzió szűrése során a $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ TiO_2 P25-tel módosított PAN és PVDF membránok esetében vizsgáltam fluxusok alakulását az idő függvényében. A PAN és a PVDF membránok esetében is a TiO_2 réteg hatására a membrán fluxuscsökkenése lényegesen alacsonyabb volt a gyári membránhoz képest (20. ábra).

Az olajos emulziók szűrése során a katalizátorréteg membráneltömődést csökkentő hatásának részletesebb megértése érdekében a mérési eredmények alapján kiszámoltam a szűrés során kialakuló reverzibilis és irreverzibilis ellenállásokat, illetve meghatároztam a membráneltömődési modellek illeszkedését, eltömődési együtthatóját és a kiinduló fluxusokat.



20. ábra Relatív fluxus csökkenés az olaj a vízben emulzió (100ppm) szűrése során a gyári és TiO_2 P25-tel módosított PAN és PVDF membránok esetében a VRR függvényében

Az olaj a vízben emulzió tiszta gyári PAN membránnal való szűrése nagy reverzibilis ellenállást és alacsony irreverzibilis ellenállást eredményez (21. ábra). A PAN (50kDa) membrántól nagyobb pórusméretű PVDF (250kDa) membrán esetében a nagy reverzibilis ellenálláson túl jelentős irreverzibilis ellenállás, azaz pórusos eltömődés is jelentkezett. A reverzibilis ellenállást képező olajréteg részben eltávolítható volt a membránok felületéről a membrán vízzel való öblítésével. A reverzibilis és irreverzibilis ellenállások a TiO₂-dal módosított PAN membrán esetében alacsonyabbak a membránellenállásnál. Ahogy azt már korábban említettem, a PAN membránfelületen lévő TiO₂ réteg kis mértékben növeli a membránellenállást (21. ábra, **Error! Reference source not found.**). A PVDF membrán esetében a TiO₂ réteg hatására a membrán lassabban tömődik el, az olajréteg reverzibilis ellenállást képez (21. ábra). A gyári és TiO₂-dal módosított PAN és PVDF membránok olaj visszatartása hasonló volt, $96 \pm 2\%$.



21. ábra Membrán ellenállások az $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ TiO₂ P25-tel módosított és eredeti PAN és PVDF membránon keresztül történő olaj a vízben emulziószűrése során.

5.2.2.2. Szűrési mechanizmusok

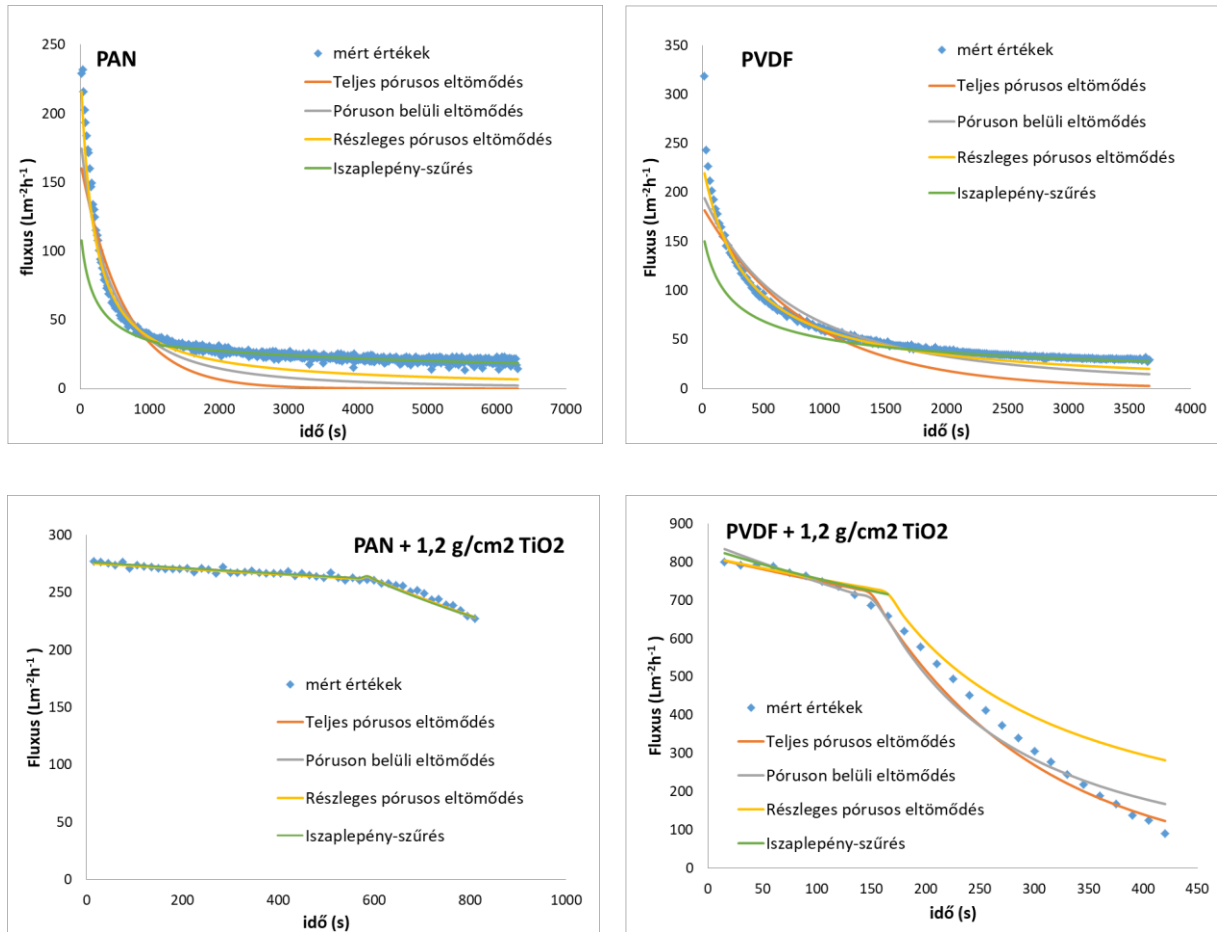
A katalizátorréteg eltömődést csökkentő hatásának részletesebb megértése érdekében és a membránanyagok különbözőségéből adódó eltérések vizsgálata érdekében meghatároztam a szűrési mechanizmusokat, a 4.7.2-es részben leírtaknak megfelelően. Ezen membráneltömődési modellek leírják az eltömődés során jelentkező folyamatokat. A membráneltömődés eredményeként bekövetkező fluxusváltozás azonban nem minden esetben illeszkedik szigorúan ezekhez a modellekhez, ilyenkor előfordulhat, hogy egy adott eltömődést egy másik féle eltömődés követ vagy több eltömődési modellnek megfelelő folyamat zajlik párhuzamosan (Bolton és mtsai., 2006).

A szűrési mechanizmusok meghatározása érdekében a mért adatok alapján kiszámítottam a membráneltömődési modellek illeszkedését, eltömődési együtthatóját és a kiinduló fluxusokat, amelyeket a 8. táblázatban tüntettem fel.

A mért fluxus értékekhez illesztett membráneltömődési modelleket a 22. ábra mutatja be. A számított értékek és az eltömődési modell illesztések alapján a gyári PAN és PVDF membránok esetében a szűrés kezdeti szakaszában a részleges pórusos eltömődés jellemzi leginkább a mért adatokat, amelyet a szűrés előre haladtával az iszaplepleny-szűrés követ (22. ábra). A TiO_2 -dal módosított PAN membrán esetében minden eltömődési modell hasonlóképpen illeszkedik a mért adatokhoz (8. táblázat, 22. ábra), ennek oka, hogy nem játszódik le jelentős eltömődés, amit a reverzibilis és irreverzibilis ellenállások membránellenálláshoz viszonyított alacsony értékei is alátámasztanak (21. ábra). A TiO_2 -dal módosított PVDF membrán esetében a fluxus csökkenéshez leginkább a teljes pórusos eltömődési modell illeszkedik, azonban az reverzibilis és irreverzibilis ellenállások alakulása rámutat, hogy a membrán pórusai nem tömődnek el, ugyanis a felületre tapadó olajcseppek reverzibilis ellenállást képeznek, az erősen hidrofil felületről könnyen lemoshatók (8. táblázat, 21. ábra, 22. ábra).

8. táblázat *Eltömődési mechanizmusok, tiszta és 1,2 mg cm⁻² TiO₂ P25-tel módosított PAN és PVDF membránok esetén olaj a vízben emulzió szűrés közben (k [m⁴ l⁻⁶ h⁻¹], J₀ [l m⁻² h⁻¹])*

Eltömődési modellek:	Teljes pórusos eltömődés	Póruson belüli eltömődés (standard pórusos eltömődés)	Részleges pórusos eltömődés	Iszaplepeny-szűrés
Nem módosított PAN membrán	R ² =0,898	R ² =0,951	R ² =0,980	R ² =0,981
	k=1,6·10 ⁻³	k=9,3·10 ⁻⁵	k=2,3·10 ⁻⁵	k=7,5·10 ⁻⁷
	J ₀ =164	J ₀ =181	J ₀ =233	J ₀ =115
1,2 mg cm ⁻² TiO ₂ P25-tel módosított PAN membrán	R ² =0,890	R ² =0,890	R ² =0,89	R ² =0,890
	k=9,1·10 ⁻⁵	k=2,8·10 ⁻⁶	k=3,4·10 ⁻⁷	k=2,5·10 ⁻⁹
	J ₀ =276	J ₀ =276	J ₀ =276	J ₀ =276
Nem módosított PVDF membrán	R ² =0,925	R ² =0,971	R ² =0,992	R ² =0,989
	k=1,2·10 ⁻³	k=5,2·10 ⁻⁵	k=1,2·10 ⁻⁵	k=3,47·10 ⁻⁷
	J ₀ =185	J ₀ =198	J ₀ =229	J ₀ =158
1,2 mg cm ⁻² TiO ₂ P25-tel módosított PVDF membrán	R ² =0,889	R ² =0,856	R ² =0,705	R ² =0,732
	k=3,3·10 ⁻³	k=7,2·10 ⁻⁵	k=1,68·10 ⁻⁵	k=2,6·10 ⁻⁸
	J ₀ =1002	J ₀ =1089	J ₀ =1449	J ₀ =1403



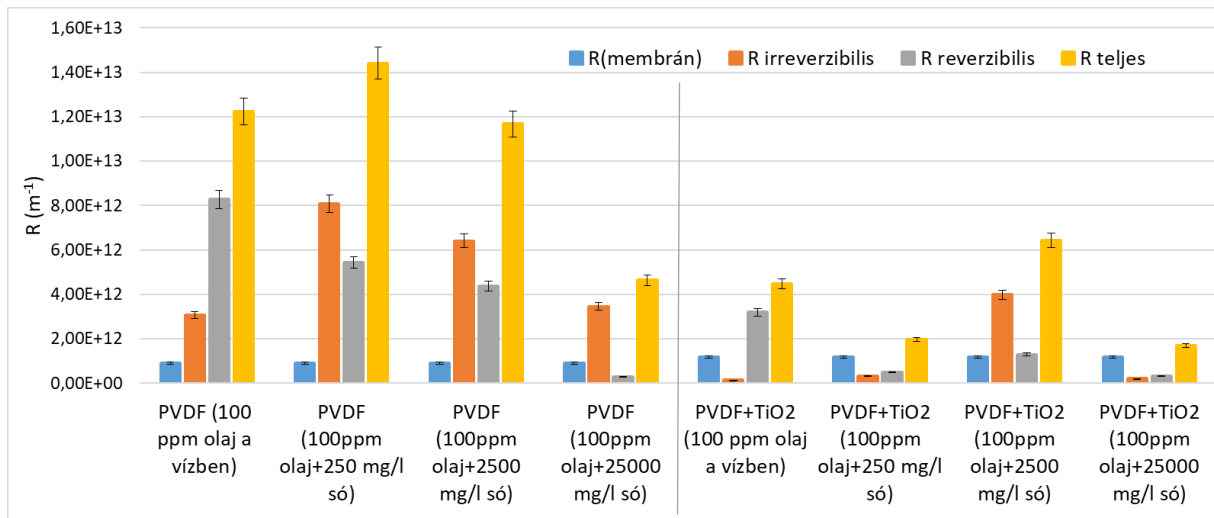
22. ábra Eltömődési modellillesztések a mért fluxus értékekhez, tiszta és 1,2 mg cm⁻² TiO₂ P25-tel módosított PAN és PVDF membránok esetén olaj a vízben emulzió szűrés esetén

5.2.3. Sótartalom hatása az olajtartalmú szennyvizek szűrhetőségére módosított membránfelületeken

Az olajjal szennyezett ipari szennyvizek sótartalma egy széles skálán mozoghat (néhány ppm-től 300 g l^{-1} -ig (Fakhru'l-Razi és mtsai., 2009)), ezért vizsgáltam az olaj a vízben emulzió sókoncentrációjának hatását a membráneltömődésre gyári és TiO_2 -dal módosított PVDF (200 kDa) membránok esetében. Az 5.2.1.-es fejezetben jellemzett 0, 250, 2500, 25000 mg dm^{-3} sókoncentrációjú 100 ppm-es olaj a vízben emulziók okozta membráneltömődéseket hasonlítottam össze.

A PVDF membrán felületén kialakított TiO_2 P25 réteg hatását a membrán eltömődésre, a „sorba kapcsolt ellenállások” modelljével vizsgáltam. Mind az irodalom (Bai és mtsai., 2010), mind a saját eredményeim (5.1.3. fejezet) azt mutatják, hogy a TiO_2 egy további kompakt szűrőréteggént viselkedik a membrán felületén, amely kis mértékben növeli a membrán ellenállást (17. ábra). A sókat is tartalmazó olaj emulzió szűrése során a sót nem tartalmazó emulziókhoz hasonló eredményeket kaptam. Azt tapasztaltam, hogy a katalizátorréteg csökkenti mind a reverzibilis, mind az irreverzibilis ellenállást a gyári membránhoz képest, mind a 4 különböző sókoncentrációjú emulzió szűrése során (23. ábra). Az olaj emulzió sótartalmának a membrán eltömődés során kialakuló ellenállásokra gyakorolt hatása eltérő volt a gyári és módosított membránok esetében. A gyári PVDF membrán esetében a növekvő sótartalom csökkentette az irreverzibilis eltömődést, ami a sótartalom növekedésével párhuzamos cseppméret-növekedéssel magyarázható (5.2.1. fejezet.): a DLVO elmélet alapján az ionerő növelése csökkenti az energiagátat, ezzel elősegítve a részecskék tapadását (Ruckenstein és mtsai., 1981). A 250 mg/dm^3 sókoncentrációjú emulzióban kisebb cseppek alakultak ki (átlagos cseppméret 482 nm), amelyek könnyebben bejutottak a membrán pórusaiba, ezáltal sót nem tartalmazó emulzióhoz képest (átlagos cseppméret 593 nm) megnövekedett irreverzibilis ellenállást okozva. A sókoncentráció növekedésével kialakuló nagyobb cseppek (átlagos cseppméret 651 és 731 nm a 2500 és 25000 mg dm^{-3} sókoncentrációk esetén) nem tudnak bejutni a pórusokba, az irreverzibilis ellenállás csökken. Mivel a magas sókoncentráció következtében a membrán felületi töltése megnő, ezáltal megnövekszik a cseppek és a felület közötti elektrosztatikus taszítás is, lecsökkentve a reverzibilis ellenállást is.

TiO₂-dal módosított membránok esetében a sótartalom növekedésével az irreverzibilis eltömődés mértéke is megnőtt (a legmagasabb, 25000 mg/dm³ koncentrációjú emulzió kivételével). Az emulzió sótartalmával növekvő zéta-potenciáljának, a nem módosított membránfelületen tapasztaltakhoz hasonlóan (5.2.1. fejezet) eltömődést csökkentő hatása kellene, hogy legyen. A jelenség magyarázatához figyelembe kell vennünk, hogy a DLVO elméletbe foglalt elektrosztatikus és van der Waals kölcsönhatások határozzák meg a felület nedvesíthetőségét és a felületi szabadenergiát, ezek által pedig a membrán eltömődésre való hajlamát. Korábbi tanulmányok szerint a felületi szabadenergia csökkentése (gyengébb elektrosztatikus kölcsönhatások) és a hidrofilitás növelése csökkentheti a membrán eltömődést (Razmjou és mtsai., 2011; Low és mtsai., 2015). Esetünkben, bár a TiO₂ réteg megnövelte a felületi szabad energiát (6. táblázat), mind a reverzibilis, mind az irreverzibilis eltömődés jelentősen csökkent a felület megnövekedett hidrofilitásának köszönhetően. Ez azt jelenti, hogy a TiO₂ réteg hatására megnövekedett negatív felületi töltés következtében a taszító elektrosztatikus erők és/vagy a módosított felület mikroérdessége fejtik ki hatásukat és nem a hidrofób van der Waals erők.



Csepp méret (nm)	593	482	651	731	593	482	651	731
Zéta-potenciál (mV)	-30	-58	-60	-15	-30	-58	-60	-15

23. ábra A tiszta és a TiO₂ P25 bevonatú PVDF 250 kDa membránok ellenállásainak változása a sótartalom változásának hatására a négy modell-szennyvíz szűrése során

TiO₂-dal módosított felületek esetén az alacsonyabb sókoncentráció alacsonyabb irreverzibilis szűrési ellenállást eredményezett, valószínűleg a sókoncentráció növekedésével növekedett zéta-potenciál miatt, amely fokozott taszító elektrosztatikus erőket eredményezett. Ugyanakkor magasabb sókoncentrációk esetén a felület zéta-potenciálja csökkenhet (Luxbacher és mtsai., 2014; Salgin és mtsai., 2013), ami lehetővé teszi a vonzó Van der Waals kölcsönhatások által létrejövő felülethez történő adszorpciót, ahogy ez tapasztalható is a 2500 mg/dm³ sókoncentrációjú emulzió esetén.

25000 mg dm⁻³-es só koncentrációjú olaj a vízben emulziók esetében, az eltömődött membrán felületének vízzel való öblítése során a TiO₂ réteg lemosódik az adszorbeált olajréteggel együtt így eredményezve alacsonyabb ellenállásokat. Megvizsgáltam a só hatását a TiO₂ réteg stabilitására, és azt tapasztaltam, hogy a magas sótartalom destabilizálja a TiO₂ réteget. Kerestem azt a sókoncentráció tartományt, ahol a katalizátorréteg stabil marad, ezt a hatást a 2500 mg dm⁻³ és 25000 mg dm⁻³-es tartományban (7500 mg dm⁻³, 10000 mg dm⁻³, 12500 mg dm⁻³, 15000 mg dm⁻³ és 20000 mg dm⁻³) vizsgáltam. Azt tapasztaltam, hogy a 12500 mg dm⁻³-nél nagyobb sótartalom destabilizálja a TiO₂-réteget, amely így lemoshatóvá válik a membrán felületéről. Ez az oka annak, hogy a további fotokatalitikus vizsgálatok nem terjednek ki a 25000 mg dm⁻³ sókoncentrációjú olaj a vízben emulziókra.

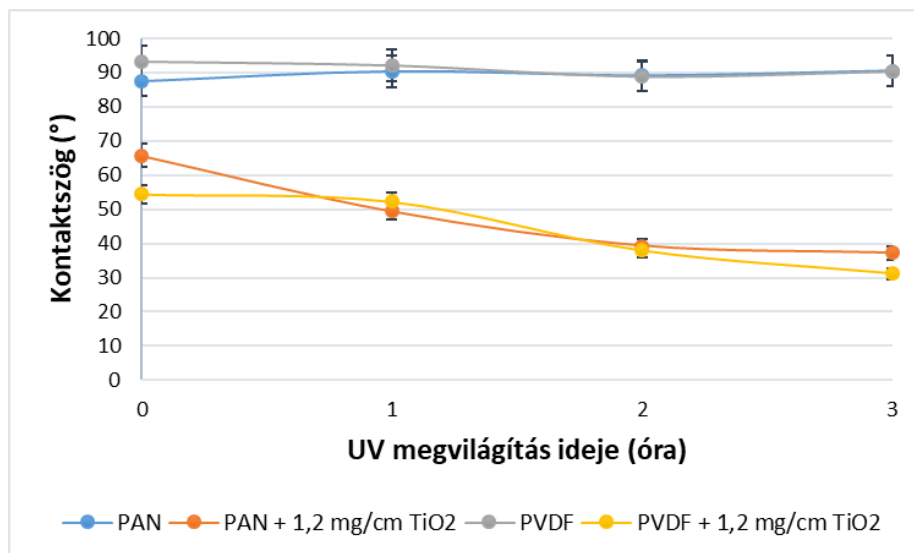
5.3. A TiO₂ réteg hatása az olajjal eltömődött membránok tisztíthatóságára

A korábbiakban igazoltam, hogy a membránok felületén létrehozott TiO₂ katalizátorréteg fotokatalitikusan aktív. A következőkben vizsgáltam a TiO₂ réteg hatását az eltömődött membránok tisztíthatóságára. A fotokatalizátorral módosított membránok UV fényvel való megvilágítással történő tisztításának hatékonyságára kiható tényezők közül vizsgáltam:

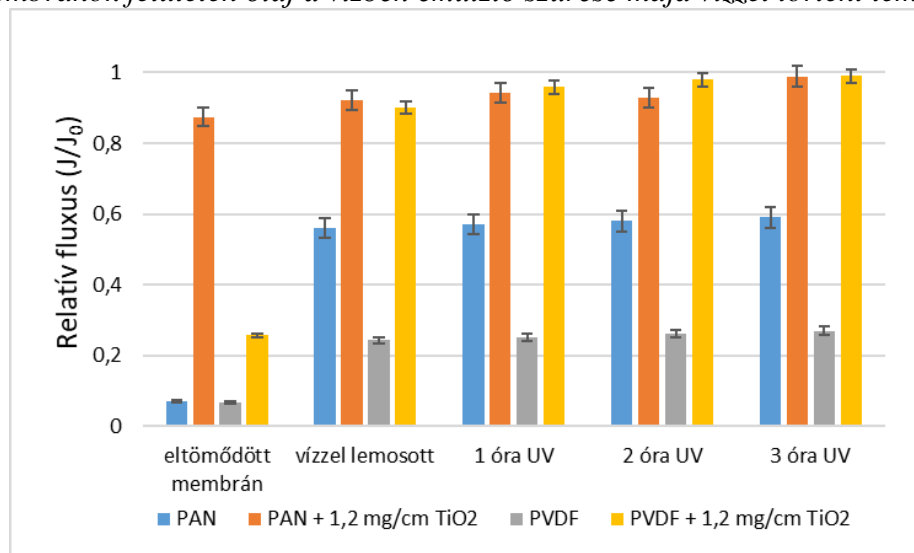
- a membrán tulajdonságainak,
- a megvilágítás idejének,
- a katalizátor mennyiségének,
- az olaj a vízben emulziók sótartalmának,
- és a tisztítás mértékének hatását a többszöri felhasználhatóságra.

5.3.1. A megvilágítás idejének hatása az eltömődött membránok tisztításának hatékonyságára

Különböző anyagú membránok felületén kialakított TiO_2 P25 réteg hatását vizsgáltam a membrán tisztíthatóságára olaj a vízben emulzió szűrését követően. Azonos $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ TiO_2 P25-tel módosított PAN és a PVDF membránok fotokatalízissel történő tisztíthatóságát vizsgáltam olajjal szennyezett membránok esetén. A 250 ml 100 ppm-es, sómentes olaj a vízben emulzió szűrését (VRR=5) követően az olajjal szennyezett membránt 500 ml desztillált vízzel öblítettem le, hogy az olajréteget lehetőség szerint eltávolítsam, tisztítószerek használata nélkül. Ezután a membránt visszahelyeztem a módosított szűrőcellába, 100 ml desztillált vizet töltöttem rá és egy órán keresztül UV-fénnyel ($\lambda=254 \text{ nm}$) világítottam meg. A vizes mosást megelőzően és azt követően, illetve az UV megvilágítással történő tisztítást követően is megmértem a membrán vízfluxusát és a kontaktszöget. A tisztítás hatékonyságát a membrán vízfluxusának és kontaktszögének kiinduló értékétől való eltéréssel jellemeztem (24. ábra, 25. ábra). A kontaktszög mérési eredmények alapján elmondható, hogy az olajréteg a gyári és a TiO_2 -dal módosított PAN és PVDF membránok felületén is egy egyenletes hidrofób réteget hoz létre, amelyet a gyári membránok esetén vízzel nem lehet lemosni. A TiO_2 -dal módosított membránok felületéről már a vizes mosás során az olajréteg jelentős része eltávolítható. Az ezt követő UV megvilágítás során a TiO_2 -dal módosított membránok esetén a felület kontaktszöge idővel tovább csökken, valamint visszanyerhető a membrán kiinduló, a szennyezést megelőző vízfluxusa, míg a gyári membránok esetén a kontaktszög és a vízfluxus a megvilágítás hatására nem változik, azaz az olajréteg stabilan a membrán felületén marad. Annak ellenére, hogy 1 óra megvilágítás elegendő ahhoz, hogy visszaálljon a TiO_2 -dal módosított membrán kiinduló víz-fluxusa (25. ábra), a kontaktszög alapján (24. ábra) elmondható, hogy a felületen maradt még olaj szennyeződés, amely a membrán újbóli használata esetén gyorsabb eltömődést fog eredményezni (Luján-Facundo és mtsai., 2015). Az olajréteg lebomlását a megvilágítási idő és a fényintenzitás növelésével lehetne javítani (Ku és mtsai., 2001).



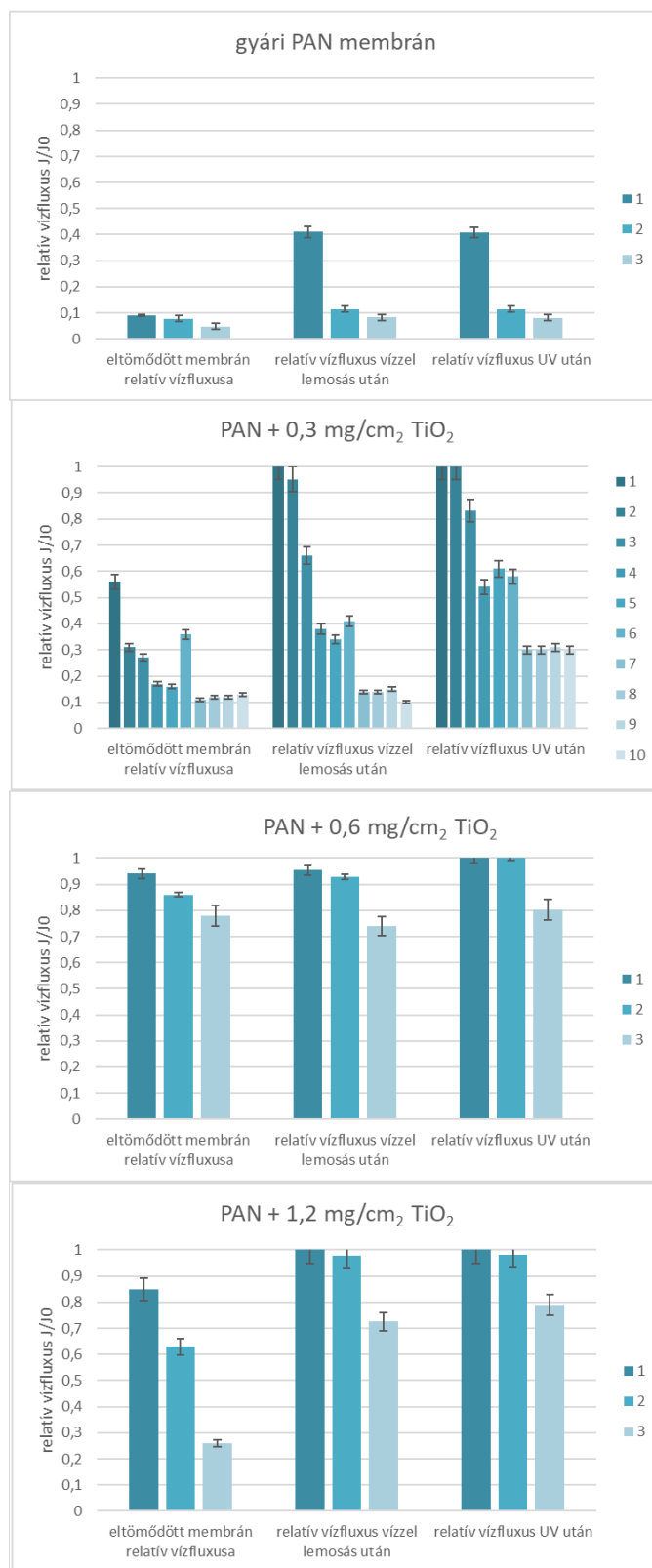
24. ábra Az átlag kontaktszög értékek eredeti és 1,2 mg cm⁻² TiO₂ P25-tel módosított PAN és PVDF membránok felületén olaj a vízben emulzió szűrése majd vízzel történt lemosása után



25. ábra A nem módosított és 1,2 mg cm⁻² TiO₂ P25-tel módosított PAN és PVDF membránok átlagos vízfluxus értékei olaj a vízben emulzió szűrése és vízzel történt lemosása után

5.3.2. A katalizátor mennyiségének hatása az eltömődött membránok tisztításának hatékonyságára

Egy következő kísérletsorozatban vizsgáltam a felületre felvitt katalizátor mennyiségének hatását a membrán tisztíthatóságára. Ennek érdekében különböző mennyiségű (0,3; 0,6; 1,2 mg cm⁻²) TiO₂ P25 katalizátort vittem fel PAN membrán felületére. Annak érdekében, hogy vizsgáljam a membrán újrahasználatosságát, az eredeti fluxus visszaállításához szükséges 1 órás UV megvilágítást követően ismét olaj a vízben emulziót szűrtem a membránokon. Az előzőekben említett emulziószűrés, az eltömődött membrán vízzel történő lemosása és az ezt követő 1 órás UV megvilágításból álló folyamatot háromszor megismételtem gyári PAN és 0,6 és 1,2 mg cm⁻² TiO₂ P5-tel módosított membránok esetében és tízszer a 0,3 mg cm⁻² TiO₂-dal módosított membrán esetén. Az olaj emulzió szűrést követően, meghatároztam az eltömődött membrán vízfluxusát, majd a vízzel történő öblítést követően és az 1 óra UV megvilágítást követően is. Az így kapott vízfluxus értékek összehasonlításán keresztül vizsgáltam az eltömődött membránok tisztításának hatékonyságát (26. ábra). A gyári PAN membrán fluxusa fokozatosan csökkent minden egyes ciklussal és a tisztítási lépés nem volt rá hatással, ezáltal a membrán élettartama nem volt meghosszabbítható. Az eredmények azt mutatják, hogy az eltömődött membrán desztillált vízzel való lemosásával, a TiO₂ befedettségtől függetlenül, nem érhető el következetes növekedés a membrán vízfluxus értékében. Az UV megvilágítás a TiO₂-dal módosított membránok esetében hatékony tisztítási eljárásnak bizonyult, mivel az emulzió szűrése és a tisztítási folyamat számos ismétlése után is jelentős fluxus-visszanyerést eredményez. A katalizátor mennyiségének növelésével az ismétlődő ciklusok során bekövetkező olajlerakódás mérséklődése a 0,6 mg cm⁻² TiO₂ esetén volt megfigyelhető, további katalizátor mennyiség növeléssel, 1,2 mg cm⁻² TiO₂, nem volt jelentősebb a relatív fluxus visszanyerés az UV megvilágítás hatására. A módosított membránok nagyobb relatív vízfluxust és nagyobb fluxus visszanyerést mutattak, mint a gyári membrán (26. ábra). A csökkenő fluxus-visszanyerés az ismételt tisztítási ciklusok során azt jelzi, hogy a felszínen maradt olaj megakadályozza a teljes fluxus visszanyerést.



26. ábra Tiszta és különböző mennyiségű TiO₂ P25-tel módosított membránok relatív vízfolyása olaja vízben emulzió szűrése után, a membrán vízzel történő lemosása és 1 órás UV megvilágítás után; ezen három lépés háromszori és a PAN + 0,3 mg cm⁻² esetében tízszeri ismétlés során

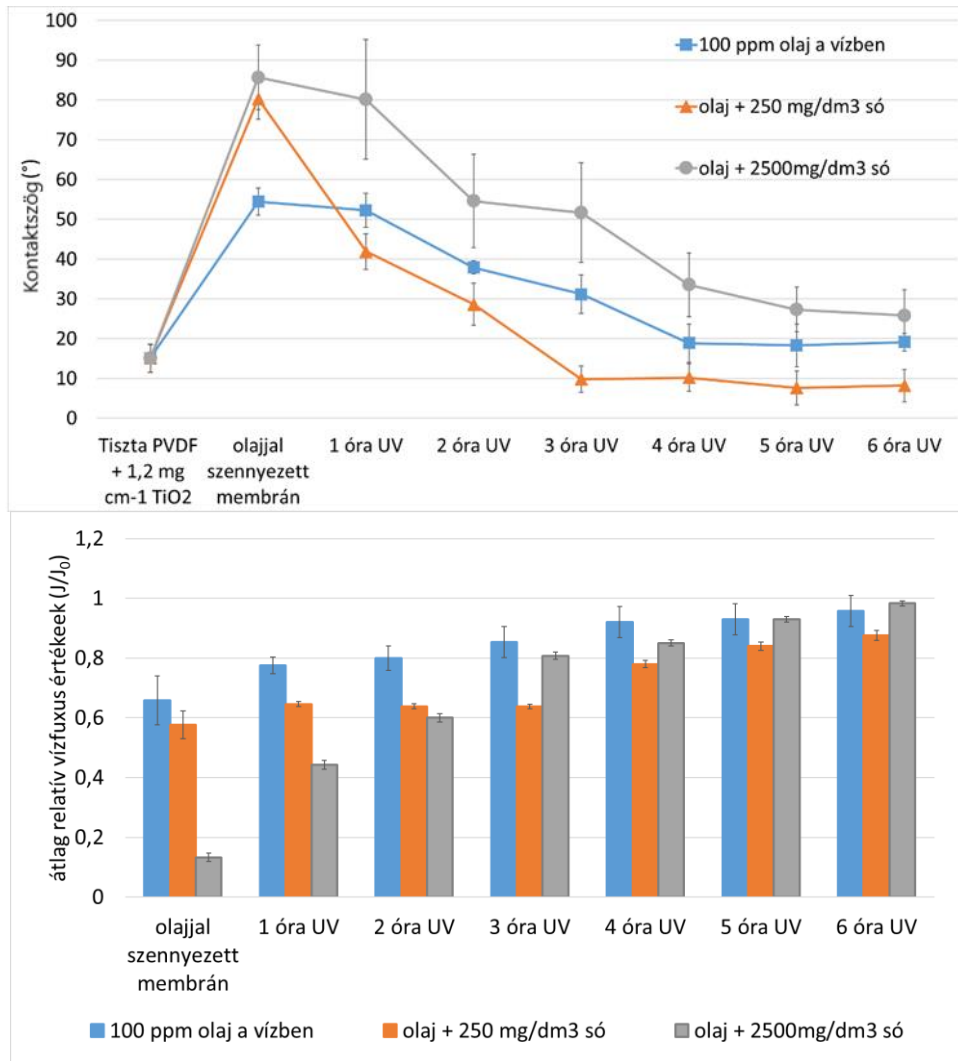
5.3.3. A vízmátrix sótartalmának hatása az eltömődött membránok tisztításának hatékonyságára

A következő kísérletsorozatban az olaj a vízben emulziók sókoncentrációjának hatását vizsgáltam az eltömődött membránok tisztíthatóságára. A $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ TiO_2 réteggel módosított PVDF membránok esetében vizsgáltam a 0, 250 és 2500 mg dm^{-3} -es sókoncentrációjú 100 ppm-es olaj a vízben emulziók képezte eltömődések tisztíthatóságát UV fényvel ($\lambda=254 \text{ nm}$) történő megvilágítással. Az eltömődött membránokat a korábbiakban leírt módon desztillált vízzel öblítettem, visszahelyeztem a módosított cellába és ez esetben 6 órán keresztül világítottam meg, vizsgálva ezzel a különböző sókoncentrációk hatásán túl a megvilágítás idejének hatását a membránok tisztíthatóságára. A kontaktszöget és a fluxusváltozást minden lépés után és óránként az UV megvilágítás során is meghatároztam és ezzel jellemeztem a tisztítás hatékonyságát (27. ábra).

Összhangban a 5.2.3. fejezetben bemutatottakkal (23. ábra) azt tapasztaltam, hogy a TiO_2 P25-tel módosított membránfelületen a 250 és 2500 mg dm^{-3} -es sótartalmú olaj a vízben emulziók szűrése után maradt olajréteg jelentősebben növeli a membrán felszín hidrofób jellegét ($\sim 80\text{-}90^\circ$ -os kontaktszög értékek) a sómentes olaj a vízben emulzióhoz ($\sim 50^\circ$ -os kontaktszög értékek) képest (27. ábra a.). Ezekkel összhangban a 2500 mg dm^{-3} sókoncentrációjú emulzió okozza az általam vizsgált három sókoncentráció közül a leggyorsabb membráneltömődést, ezt követte a 250 mg dm^{-3} -es és a leglassabb eltömődést okozó sómentes olaj a vízben emulzió.

Az eltömődött membránfelületek nedvesíthetősége UV megvilágítás során idővel növekszik, a 0 és 250 mg dm^{-3} -es sókoncentrációjú emulziók esetén 6 óra UV megvilágítást követően a membránok kontaktszögei közelítik a tiszta membránokét. A 2500 mg dm^{-3} sókoncentrációjú emulzió okozta kontaktszög növekedés is jelentősen csökkenthető volt UV megvilágítással, azonban a 6 óra megvilágítási idő nem volt elegendő a tiszta membrán kontaktszögének visszaállításához. A 6 óra megvilágítást követően mindhárom emulzió esetében az eltömődött membrán fluxusa regenerálható volt és a kiinduló vizfluxushoz közeli értékek voltak elérhetőek. A 2500 mg dm^{-3} sókoncentráció esetén volt megfigyelhető a legjelentősebb membráneltömődés ugyanakkor a leghatékonyabb relatív fluxus-visszanyerés is. Ennek magyarázata lehet, hogy a heterogén fotokatalízis hatékonysága több tényező függvénye, és ezek a tényezők bonyolult módon hatnak a tisztítási hatékonyságra: a vízmátrix (ionerősség, pH, szervesetlen sótartalom) hatása mellett a bomlást a szennyező anyagok a katalizátor

felületén történő adszorpciója határozza meg; 2500 mg dm⁻³ só koncentráció esetén több olaj adszorbeálódott a TiO₂ felületére (a kontaktszög és a szűrési ellenállás eredményei szerint), amelyek így hozzáférhetőbbé váltak a fotokatalitikus bomláshoz.

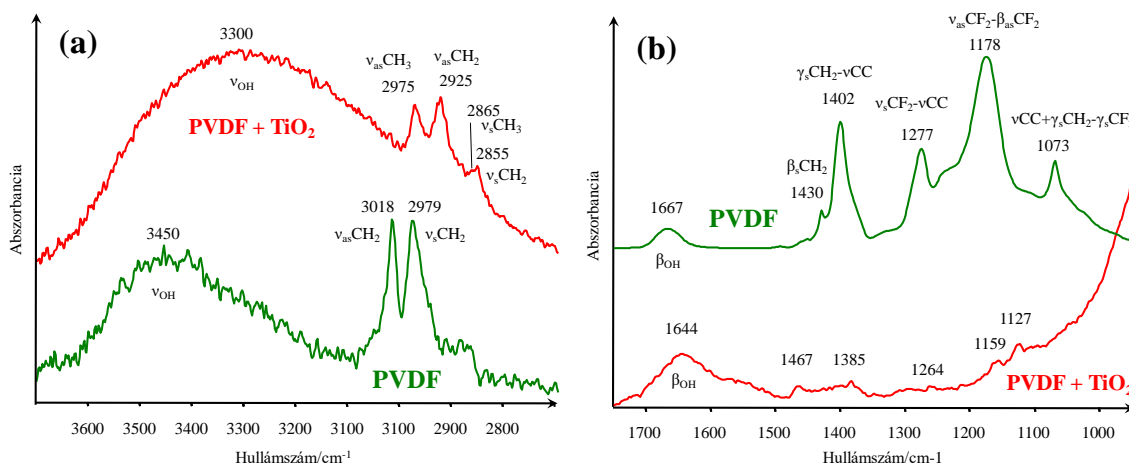


27. ábra A három szennyvízzel szennyezett 1,2 mg cm⁻² TiO₂ P25-tel módosított membrán átlag kontaktszögei (a) és relatív vízfúvóértékei (b) az UV tisztítás során

Annak érdekében, hogy tisztább képet kapjak a felületen lejátszódó reakciókról, a kontaktszög mérések mellett a felület infravörös spektrumait vizsgáltam. A módszert a membránfelületen található vegyületek, vagy vegyületcsoportok kvalitatív meghatározására használtam, és igyekeztem hozzávetőleges mennyiségi viszonyokra vonatkozó információkat is szerezni. Először a gyári PVDF és az 1,2 mg cm⁻² TiO₂ bevonattal ellátott membránok

spektrumát mutatom be, (a) a CH vegyértékrezgési tartományban, és (b) a CH szögdeformációs tartományban, ahol a CF vegyértékrezgési sávok is találhatóak (28. ábra).

A PVDF membrán metilén-csoportjainak a vegyértékrezgési sávjai, a szokásosnál magasabb hullámszámnál, 3018 és 2979 cm^{-1} -nél találhatóak, és nem túl intenzívek. A titán-dioxiddal kezelt membránon ezek a sávok nem láthatók, ellenben a valószínűleg egy etil-csoporttól származó aszimmetrikus, és a szimmetrikus vegyértékrezgési sávok (Dinya, 1981). Ez utóbbiak nem származhatnak a PVDF rezgéseiből, valószínűleg a titán-dioxid gyártásakor használt kiindulási/segédanyag nyomnyi maradványát jelzik. Ugyanakkor a PVDF-re jellemző sávok teljes hiánya arra utal, hogy a TiO_2 jól fedi a membránt. Mindkét színekben található egy-egy széles diffúz, nem túl intenzív sáv, amely a mintákhoz kötött víz vegyértékrezgési sávjaihoz rendelhető. A polimerre adszorbeálódott víz sávjának maximuma 3450 cm^{-1} -nél, míg a TiO_2 -dal borított felülethez kötődő, alacsonyabb hullámszámnál, kb. 3300 cm^{-1} -nél található, ami összhangban van azzal, hogy a TiO_2 várhatóan erősebben köti a vizet, mint a polimer. Az 1750-950 cm^{-1} tartományban bemutatott színekprézletek megerősítik, hogy a titán-dioxid fedi a membrán felületét, így a PVDF-re jellemző, erős sávok nem láthatók, csak a szennyező szénhidrogén deformációs sávjai.



28. ábra Tiszta és TiO_2 P25-tel módosított PVDF membránok ATR-IR spektrumai, a C-H vegyértékrezgési (a), valamint a CH szögdeformációs és a CF vegyértékrezgési tartományban (b). Az egyes sávok hozzárendelése (Tashiro és mtsai, 1985) alapján történt.

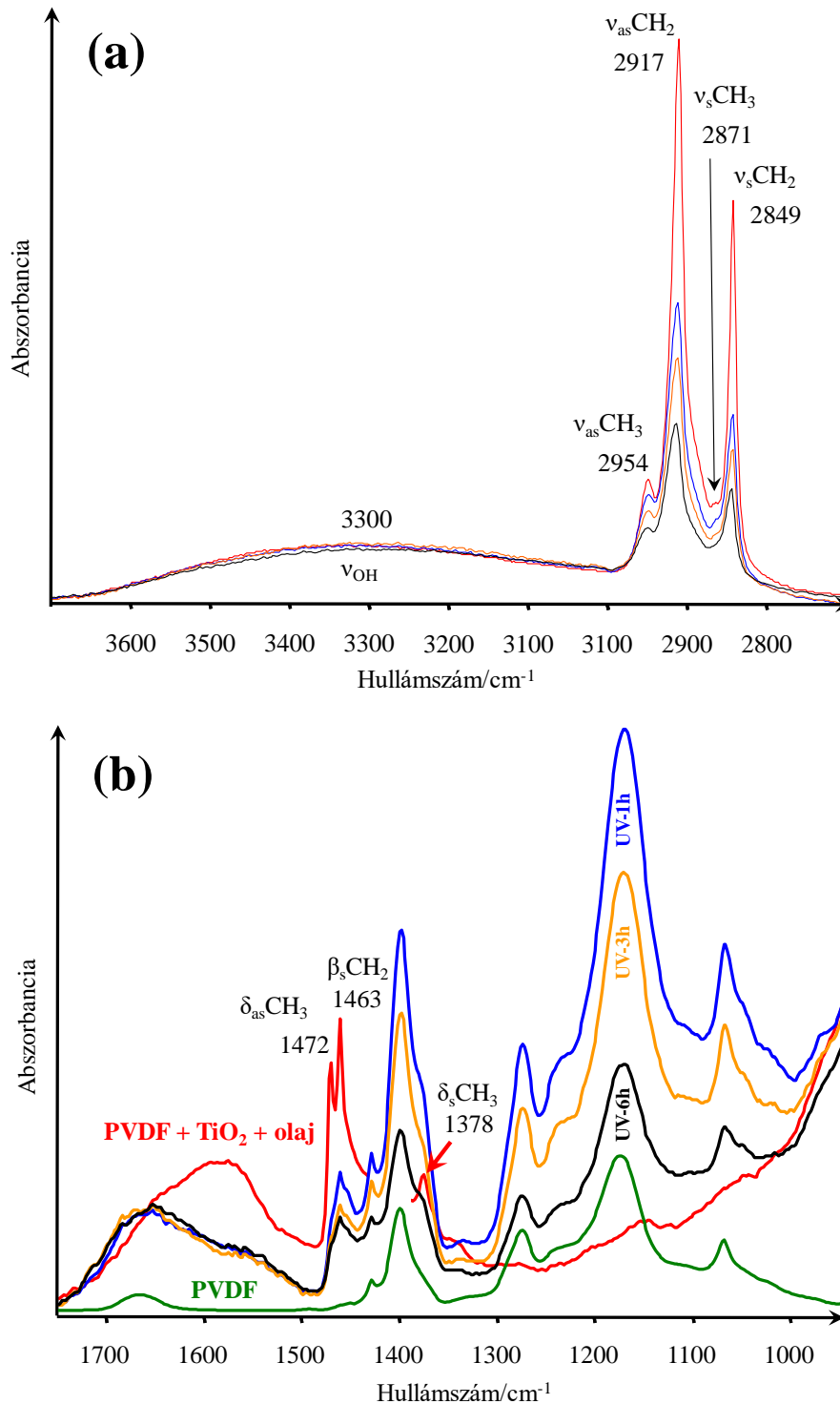
A PVDF színeképek értelmezése során figyelembe kell venni, hogy a szerves vegyületek esetében ez az ún. ujjlenyomat tartomány része, ahol a megjelenő sávok több belső koordináta hozzájárulásából származó normálkoordináták eredményei. Jelen esetben a CH

szögdeformációs, a C-C vegyértékrezgési és a CF vegyértékrezgési koordináták alkotják a komponenseket. A tartományban megjelenő sávok alapján a membrán egyértelműen a PVDF, Boccaccio és munkatársi szerint „form I”-ként azonosított, állapotban van (Boccaccio és mtsai., 2002). Tashiro és munkatársinak a közleménye alapján hozzárendelhetők a tartományban látható sávok az egyes belső koordináták deformációihoz (Tashiro és mtsai., 1985). Az ő eredményeiket különböző kvantummechanikai módszerekkel is megerősítették pl. Nakhmanson és munkatársi (Nakhmanson és mtsai., 2010). Ezek szerint a metilén-csoport rezgései közül csökkenő hullámszám szerint az ollózó ($\beta_s\text{CH}_2$), a szén-szén vegyértékrezgésekkel (ν_{CC}) kombinálódott bólogató ($\gamma_s\text{CH}_2$) rezgések azonosíthatók. A CF_2 -csoport rezgési közül a szimmetrikus vegyértékrezgés ($\nu_s\text{CF}_2$) szintén a szénlánc vegyértékrezgéseivel együtt alkot normálkoordinátát, míg a megfelelő antiszimmetrikus/aszimmetrikus vegyértékrezgési koordinátához ($\nu_{\text{as}}\text{CF}_2$), a saját kaszáló ($\beta_{\text{as}}\text{CF}_2$) koordinátája járul hozzá. Az 1073 cm^{-1} -nél megjelenő sávot igen összetettként azonosítják, a szén-szén vegyértékrezgés, és a CH_2 -, valamint a CF_2 -csoportok bólogató rezgéseinek ellentétes fázisú ($\gamma_s\text{CH}_2 - \gamma_s\text{CF}_2$) kombinációihoz rendelhető.

A különböző sókoncentráció mellett olaj a vízben emulziók szűrése után, illetve azok különböző idejű UV besugárással történő tisztítása után felvett infravörös színeképek közül a 250 mg/dm^3 sókoncentráció mellett készítetteteket mutatom be tipikus példaként (29. ábra). A színeképeket a TiO_2 -re adszorbeálódott víz vegyértékrezgéseinek sávjaihoz normáltam, hogy a katalizátor, és az olaj relatív mennyiségének változását szemléltethessem.

A CH vegyértékrezgési tartomány alapján egyértelmű, hogy a katalizátorhoz képest a besugárzás hatására folyamatosan csökken az olaj mennyisége. A színeképek (b) tartománya ezen felül azt az információt nyújtotta, hogy a szűrt emulzió olajtartalma teljes egészében befedte a membrán vizsgált felületét, mivel csak az olaj szénhidrogénláncára jellemző szögdeformációs sávok láthatók a tartományban, amelyek relatív intenzitása szintén csökken a besugárzás hatására.

Az olajréteg jelenléte kimutatható volt 6 óra besugárzást követően is, annak ellenére, hogy a kontaktszög értékek elérték, vagy közelítettek a tiszta TiO_2 bevonattal ellátott membrán kezdeti értékéhez. Az ATR-IR spektrumok, illetve a kontaktszög eredmények (27. ábra, 29. ábra) is azt mutatják, hogy az olajréteg nem bomlik le teljes mértékben 6 óra megvilágítás hatására sem, ami fokozottabb eltömődéshez vezethet a membrán újbóli használata esetén.



29. ábra A membrán felületén mért ATR-IR spektrumok az UV tisztítás (0h, 1h, 3h és 6h) során olaj a vízben emulzió esetén, 250 mg dm^{-3} sókoncentráció mellett, a C-H vegyértékrezgési (a), valamint a CH szögdeformációs és a CF vegyértékrezgési tartományban (b), mely tartományban a PVDF színképét is megadtam referenciaként. A színképek intenzitását a TiO_2 -re adszorbeálódott víz vegyértékrezgési sávjaihoz normáltam.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Az olaj a vízben emulziók elválasztására egy hatékony módszer a membránszűrés. A legelterjedtebben alkalmazott eljárás a nyomáskülönbségen alapuló ultraszűrés. A módszer fejlesztésére irányuló kutatások a jelenleg forgalomban lévő membránoknál kisebb eltömődési hajlamú, jobb visszatartással és stabilitással rendelkező membránok előállításával foglalkoznak. A membráneltömődés csökkentése érdekében elsősorban a membránok anyagának és kialakításának fejlesztésére és üzemeltetési paraméterek optimalizálására van lehetőség.

Munkám során ezért olyan fotokatalizátor nanorészecskékkel történő membránmódosítási eljárás hatásait vizsgáltam, amely lehetővé teszi a membráneltömődés csökkentését olaj a vízben emulziók szűrése során és az így eltömődött membránok regenerálását is. Vizsgáltam a membráneltömődés csökkentésének lehetőségét különböző alapanyagú polimer membránok TiO_2 fizikai depozícióval történő módosításával, illetve a membránok vegyszermentes tisztíthatóságát is ultraibolya-fény segítségével.

Dolgozatomban bemutatom a kísérleteimhez felhasznált kétféle TiO_2 nanorészecske fizikai rögzíthetősége, fedőképessége, fotokatalitikus aktivitása szempontjából elvégzett jellemzést, valamint a háromféle (PES, PAN, PVDF) polimer membrán felületi tulajdonságait és ultraibolya fényvel szembeni ellenállását. A TiO_2 -dal módosított membránok esetében is megvizsgáltam felületi tulajdonságaikat, és a létrehozott réteg fotokatalitikus aktivitását is. A TiO_2 nanorészecskék a kísérleti körülmények között stabil, hidrofil és fotokatalitikusan aktív réteget képeztek a polimer membránok felületén. Tanulmányoztam a katalizátorral történő módosítás hatását az eltömődés mértékére és mechanizmusára olaj a vízben emulziók szűrése során.

A módosított membránok membránszűrési paramétereit olaj a vízben emulzió szűrése során, a fluxus csökkenésének mérésével, illetve a membrán ellenállások és a membrán eltömődési mechanizmusok meghatározásával végeztem. Az eredményeket összehasonlítottam az eredeti membránok paramétereivel. A PAN és a PVDF membránok esetében a TiO_2 réteg hatására a membrán fluxus csökkenése alacsonyabb az eredeti polimer membránhoz viszonyítva. A TiO_2 réteg megakadályozza a jelentős ellenállást okozó olajréteg kialakulását a membrán felületén.

Az olajjal szennyezett vizek nagyon eltérő sókoncentrációval rendelkezhetnek, ezért vizsgáltam az olaj a vízben emulzió sókoncentrációjának hatását is a membrán eltömődésre és a membránok módosításának hatását az emulziók szűrhetőségére. Megállapítottam, hogy a TiO_2 P25-tel történő módosítás hatására a magas sótartalmú emulziók esetén is csökken a membrán eltömődési hajlama.

A módosított és eredeti olajjal eltömődött membránok ultraibolya fényvel történő regenerálhatóságát is vizsgáltam. Ennek eredményeként megállapítottam, hogy a katalizátorréteggel módosított, olajjal eltömődött membránok vízfluxusa és nedvesíthetősége visszaállítható az eltömődést megelőző állapotba. A felület infravörös spektroszkópiával történő vizsgálata azt mutatta, hogy a felületen lerakódott olajréteg teljes lebomlására nem került sor. A felület tisztulásának mértékére hatással van a fényforrás erőssége és a megvilágítás ideje is. Megállapítottam, hogy a sótartalom a membrán fotokatalitikus tisztathatóságára nincs jelentős negatív hatással.

Összességében megállapítottam, hogy a katalizátorréteggel történő módosítás, olaj a vízben típusú emulziók szűrésénél, akár nagyobb sótartalom esetében is, jelentősen csökkenti a membráneltömődést és lehetővé teszi az eltömődött felület fotokatalitikus tisztítását, meghosszabbítva ezzel a membrán élettartamát.

7. SUMMARY

An effective method of separating oil-in-water emulsions is membrane filtration. The most used pressure driven filtration method for this purpose is ultrafiltration. Research concerned with the improvement of the method is aimed to produce membranes with better retention and stability than those currently available. In order to reduce membrane fouling, it is possible to improve the material properties and the design of the membranes and to optimize the operating parameters.

Therefore, the effects of a membrane modification using photocatalyst nanoparticles was investigated, which allows the reduction of membrane fouling during the filtration of oil-in-water emulsions and the regeneration of the fouled membranes. The possibility of membrane fouling reduction by the physical deposition of TiO₂ on polymeric membranes, as well as the chemical-free purification of modified membranes by ultraviolet light was investigated.

In my dissertation I present the characterization of the two types of TiO₂ nanoparticles used for my experiments in terms of physical deposition, coverage, photocatalytic activity, as well as surface properties and UV resistance of the three types of polymer membranes (PES, PAN, PVDF). Surface properties and the photocatalytic activity of TiO₂ modified membranes were investigated. Under the experimental conditions, the TiO₂ nanoparticles formed a stable, hydrophilic and photocatalytically active layer on the surface of the polymer membranes. I studied the effect of catalyst modification on the degree and mechanism of fouling during oil in water filtration.

The membrane filtration parameters of the modified membranes were determined by measuring the flux decrease during oil-in-water filtration, and by determining the membrane resistances and membrane fouling mechanisms. The results were compared with the parameters of the original membranes. In the case of PAN and PVDF membranes, the TiO₂ layer had a significantly lower flux reduction compared to the original polymer membrane. The TiO₂ layer prevents the oil layer formation with a significant resistance on the membrane surface.

Waters contaminated with oil may have very different salt concentrations, therefore, the effect of salt concentration on membrane fouling and the effect of membrane modification

were investigated. It was found that the modification with TiO₂ P25 decreases the membrane fouling propensity even in the case of emulsions with high salt concentrations.

Ultraviolet light regeneration of modified and original fouled membranes was also investigated. As a result, it was determined that the water-flux and wettability of the fouled membranes modified by the catalyst layer can be restored to the initial state. Examination of the surface by infrared spectroscopy showed that the oil layer on the surface was not completely degraded. The degree of cleansing of the surface is affected by the intensity of the light source and the time of exposure. It was found that the salinity has no significant negative effect on the photocatalytic cleanability of the membrane.

Overall, it was found that membrane modification with a catalyst layer, even in case of higher salt content, in case of oil-in-water emulsion filtration, significantly reduces the membrane fouling and allows the photocatalytic cleaning of the fouled surface, thus prolonging membrane life.

8. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Polimer membránok TiO₂-dal történő módosítása során kapott új tudományos eredmények:

Igazoltam, hogy a TiO₂ réteg kevertetett, állandó nyomású szakaszos üzemű szűrés közben a kísérleti elrendezésből adódó körülmények között stabilan a membrán felületén marad. Megállapítottam, hogy a TiO₂ P25 vagy TiO₂ NR katalizátor segítségével polimer lapmembránok fizikai depozícióval történő stabil, teljes lefedettségét 1,2 mg cm⁻² katalizátor mennyiséggel el lehet elérni.

A TiO₂ P25 és TiO₂ NR katalizátorok hidrofil réteget képeznek a PES, PAN és PVDF polimer membránok felületén, a réteg hidrofilitása nő a katalizátor mennyiségével a teljes lefedettség eléréséig. Kisebb mennyiségek esetén a katalizátor nem biztosít egyenletes lefedettséget, és a nedvesíthetőséget az eredeti membrán anyagának jellege határozza meg. A TiO₂ rétegek a megnövekedett hidrofilitás mellett megnövekedett felületi szabadenergia értékeket eredményeztek. Ezen vizsgálatok azt is bizonyították, hogy a kontaktszög mérés alkalmas módszer lehet a katalizátorréteg minőségének vizsgálatára. Vizsgálataim alapján kijelenthető, hogy a megadott mennyiségnél 50%-kal kevesebb (0,6 mg cm⁻²) katalizátor mennyiség nem biztosít teljes befedettséget, míg az 50%-kal több (1,8 mg cm⁻²) nem biztosít stabil réteget a felületen.

Az Acid red 1 festékkoldattal történő vizsgálatok azt mutatták, hogy a módosított membránok rendelkeznek fotokatalitikus aktivitással.

2. Olaj a vízben emulziók TiO₂-dal módosított membránon való szűrése során kapott új tudományos eredmények:

Megállapítottam mind a PAN mind a PVDF membránok esetében, hogy a TiO₂ réteggel módosított membránoknál az olaj a vízben emulziók szűrése során nem tapasztalható az eredeti polimer membránok esetében megfigyelhető drasztikus fluxuscsökkenés; a módosítás hatására legalább egy nagyságrenddel csökken a teljes szűrési ellenállás. A szűrési mechanizmusok részletes vizsgálatával bizonyítottam, hogy a TiO₂ réteg megakadályozza a nagy szűrési ellenállást eredményező, iszaplepenyként viselkedő olajréteg kialakulását a membrán felületén.

Az eredeti PAN és PVDF membránok esetében olaj a vízben emulzió szűrése során a szűrés kezdeti szakaszában részleges pórusos eltömődés játszódik le, amelyet a szűrés előrehaladtával az iszaplepleny-szűrés követ. A PAN membrán TiO_2 P25-tel történő módosításának hatására az olaj a vízben emulzió szűrése során kialakuló reverzibilis és irreverzibilis ellenállások alacsonyabbak a membránellenállásnál, illetve jelentősen alacsonyabba a nem-módosított membrán esetében kialakuló reverzibilis és irreverzibilis ellenálláshoz képest, azaz nem játszódik le jelentős membráneltömődés. A PVDF membrán TiO_2 P25-tel történő módosításának hatására a membrán jelentősen lassabban tömődik el, a modellszámítások alapján nem alakul ki egységes olajréteg, a felületre tapadó olajcseppek reverzibilis ellenállást képeznek.

3. Olajjal eltömődött TiO_2 -dal módosított membránok tisztítása során kapott új tudományos eredmények:

Bebizonyítottam, hogy az olaj a vízben emulzió szűrése során eltömődött TiO_2 P25 katalizátor réteggel módosított polimer membrán felülte ultraibolya fénnel történő megvilágítással tisztítható, a membrán kezdeti fluxusa visszaállítható.

Az UV megvilágítás idejének növelésével az eltömődött membránok kezdeti kontaktszög-értéke jó közelítéssel elérhető. Ugyanakkor a felület infravörös spektroszkópiai vizsgálata azt mutatta, hogy ez nem jelenti a szennyezőanyagok teljes lebomlását és eltávolítását, bomlástermékek, illetve olajmaradványok maradhatnak a felületen a tisztítást követően is, de annak mértéke nem akadályozza meg a membrán ismételt alkalmazást. Több, egymást követő szűrési és tisztítási ciklus ismétlésével igazoltam, hogy a fotokatalitikus tisztítási lépéssel jelentősen meghosszabbítható a módosított membrán élettartama.

4. Különböző só koncentrációjú olaj a vízben emulziók TiO_2 -dal módosított membránokon történő szűrés során kapott új tudományos eredmények:

Bizonyítottam, hogy magas sótartalmú emulziók esetén is csökken a membrán eltömődési hajlama a TiO_2 P25-tel történő módosítás hatására. A sótartalom a membrán fotokatalitikus tisztathatóságára sincs jelentős negatív hatással.

A módosítatlan PVDF membrán felületi töltése megnő a nagy sókoncentráció következtében, ezáltal megnő a cseppek és a felület közötti elektrosztatikus taszítás, lecsökken a reverzibilis ellenállás. A sótartalom növekedésével párhuzamosan növekszik az olajcseppek átlagos cseppmérete, amely csökkenti a membrán irreverzibilis eltömődését.

A TiO₂ réteg a felület megnövekedett hidrofilitásának köszönhetően csökkenti mind a reverzibilis, mind az irreverzibilis ellenállást a nem-módosított membrán ellenálláshoz képest, a vizsgált (0, 250, 2500, 25000 mg dm⁻³) sókoncentrációjú emulziók szűrése során.

9. IRODALMOJEGYZÉK

1. Al-Mutairi, N., Bufarsan, A., és Al-Rukaibi, F. (2008). Ecorisk evaluation and treatability potential of soils contaminated with petroleum hydrocarbon-based fuels. *Chemosphere*, 74, 142-148. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.08.020
2. Atitar, M. F., Belhadj, H., Dillert, R., és Bahnemann, D. W. (2015). The Relevance of ATR-FTIR Spectroscopy in Semiconductor Photocatalysis. In M. L. Larramendy, és S. Soloneski (szerk.), *Emerging Pollutants in the Environment*. doi:10.5772/60887
3. Attiogbe, F., Glover-Amengor, M., és Nyadziehe, K. (2007). Correlating biochemical and chemical oxygen demand of effluents – A case study of selected industries in Kumasi, Ghana. *West African Journal of Applied Ecology*, 11. doi:10.4314/wajae.v11i1.45722
4. Bae, T.-H., és Tak, T.-M. (2005a). Effect of TiO₂ nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration. *Journal of Membrane Science*, 249, 1-8. doi:10.1016/j.memsci.2004.09.008
5. Bae, T.-H., és Tak, T.-M. (2005b). Preparation of TiO₂ self-assembled polymeric nanocomposite membranes and examination of their fouling mitigation effects in a membrane bioreactor system. *Journal of Membrane Science*, 266, 1-5. doi:10.1016/j.memsci.2005.08.014
6. Bai, H., Liu, Z., és Sun, D. D. (2010). Hierarchically multifunctional TiO₂ nanothorn membrane for water purification. *Chemical Communications*, 46, 6542-6544. doi:10.1039/C0CC01143F
7. Banu, J. R., Anandan, S., és Kaliappan Ick-TaeYeom, S. (2008). Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods. *Solar Energy*, 82(9), 812-819. doi:10.1016/j.solener.2008.02.015
8. Bellobono, I. R., Barni, B., és Gianturco, F. (1995). Pre-industrial experience in advanced oxidation and integral photodegradation of organics in potable waters and waste waters by PHOTOPERM™ membranes immobilizing titanium dioxide and promoting photocatalysts. *Journal of Membrane Science*, 102, 139-147. doi:10.1016/0376-7388(94)00273-2
9. Bellobono, I. R., Bonardib, M., Castellano, L., és Selli, E. (1992). Degradation of some chloro-aliphatic water contaminants by photocatalytic membranes

- immobilizing titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 67, 109-115. doi:10.1016/1010-6030(92)85173-R
10. Bhattacharjee, S., Sharma, A., és Bhattacharya, P. K. (1996). Estimation and Influence of Long Range Solute. Membrane Interactions in Ultrafiltration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 3108-3121. doi:10.1021/ie9507843
 11. Bolis, V., Busco, C., Ciarletta, M., Distasi, C., Erriquez, J., Fenoglio, I., Morel, S. (2012). Hydrophilic/hydrophobic features of TiO₂ nanoparticles as a function of crystal phase, surface area and coating, in relation to their potential toxicity in peripheral nervous system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 369, 28-39. doi:10.1016/j.jcis.2011.11.058.
 12. Bolton, G. D. L., és Kuriyel, R. (2006). Combined models of membrane fouling: Development and application to microfiltration and ultrafiltration of biological fluids. *Journal of Membrane Science*, 277(1-2), 75-84. doi:10.1016/j.memsci.2004.12.053
 13. Brant, J. A., és Childress, A. E. (2002). Assessing short-range membrane–colloid interactions using surface energetics. *Journal of Membrane Science*, 203, 257–273. doi:10.1016/S0376-7388(02)00014-5
 14. Burger, K. (1999). *Az analitikai kémia alapjai: Kémiai és műszeres elemzés.* Budapest: Semmelweis Kiadó.
 15. Chang, Q., Jian-er, Z., Yongqing, W., Jian, L., Xiaozhen, Z., Sophie, C., Yingchao, D. (2014). Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO₂ coating in separation of a stable oil-in-water emulsion. *Journal of Membrane Science*, 456, 128-133. doi:10.1016/j.memsci.2014.01.029
 16. Cheryan, M. (1998). *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook.* CRC Press.
 17. Chin, S. S., Chiang, K., és Fane, A. G. (2006). The stability of polymeric membranes in a TiO₂ photocatalysis process. *Journal of Membrane Science*, 275(1-2), 202-211. doi:10.1016/j.memsci.2005.09.033
 18. Choi, W., Termin, A., és Hoffmann, M. R. (1994). The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*(98), 13669-13679. doi:10.1021/j100102a038

19. Chollangi, A., és Hossain, M. M. (2007). Separation of proteins and lactose from dairy wastewater. *Chemical Engineering and Processing*, 46, 398-404. doi:10.1016/j.cep.2006.05.022
20. Choo, K.-H., és Lee, C.-H. (2000). Understanding Membrane Fouling in Terms of Surface Free Energy Changes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 226(2), 367-370. doi:10.1006/jcis.2000.6845
21. Cuartas-Uribe, B., Alcaina-Miranda, M., Soriano-Costa, E., Mendoza-Roca, J., Iborra-Clar, M., és Lora-García, J. (2009). A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration. *Desalination*, 241, 244-255. doi:10.1016/j.desal.2007.11.086
22. Damodar, R. A., You, S.-J., és Chou, H.-H. (2009). Study the self cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO₂ entrapped PVDF membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1321–1328. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.07.13
23. Daufin, G., Escudier, J., Carrère, H., Bérot, S., Fillaudeau, L., és Decloux, M. (2001). RECENT AND EMERGING APPLICATIONS AND DAIRY INDUSTRY OF MEMBRANE PROCESSES IN THE FOOD. *Food and Bioproducts Processing*, 79(2), 89-102. doi:10.1205/096030801750286131
24. Dickhout, J., Moreno, J., Biesheuvel, P., Boels, L., Lammertink, R., és de Vos, W. (2017). Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective. *Journal of Colloid and Interface Science*, 487, 523-534.
25. Dinya Zoltán, *Infravörös spektroszkópia*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1981, 68-83 oldalak.
26. Di Paola, A., Bellardita, M., Palmisano, L., Barbieriková, Z., Brezová, V. (2014) Influence of crystallinity and OH surface density on the photocatalytic activity of TiO₂ powders. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 273, 59-67. doi:10.1016/j.jphotochem.2013.09.008
27. Fakhru'l-Razi, A., Alireza, P., Luqman, C. A., Dayang, R. A., Sayed, S. M., és Zurina, Z. A. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 530-551. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.044
28. Florenza, X., Solano, A. M., Centellas, F., Martínez-Huitle, C. A., Brillas, E., és Garcia-Segura, S. (2014). Degradation of the azo dye Acid Red 1 by anodic

- oxidation and indirect electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. Relationship between decolorization, mineralization and products. *Electrochimica Acta*, 142, 276-288. doi:10.1016/j.electacta.2014.07.117
29. Fox, P., és McSweeney, P. (2003). *Advanced Dairy Chemistry, Volume 1: Proteins*. London: Kluwer Academic/Plenum New York.
30. French, R. A., Jacobson, A. R., Kim, B., Isley, S. L., Penn, R. L., és Baveye, P. C. (2009). Influence of Ionic Strength, pH, and Cation Valence on Aggregation Kinetics of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 43(5), 1354–1359. doi:10.1021/es802628n
31. Gondal, M. A., Sadullah, M. S., Dastageer, M. A., és McKinley Gareth, H. (2014). Study of Factors Governing Oil–Water Separation Process Using TiO₂ Films Prepared by Spray Deposition of Nanoparticle Dispersions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(16), 13422-13429. doi:10.1021/am501867b
32. He, Y., és Jiang, Z.-W. (2008). Technology review: Treating oilfield wastewater. *Filtration & Separation*, 45(5), 14-16. doi:10.1016/S0015-1882(08)70174-5
33. Heng, S., Yi, H., Yang, P., Di, H., Guangyong, Z., Lei, Z., és Chunli, Z. (2016). A modified mussel-inspired method to fabricate TiO₂ decorated superhydrophilic PVDF membrane for oil/water separation. *Journal of Membrane Science*, 506, 60-70. doi:10.1016/j.memsci.2016.01.053
34. Hesampour, M., Krzyzaniak, A., és Nyström, M. (2008). Treatment of wastewater from metal working by ultrafiltration, considering the effects of operating conditions. *Desalination*, 222, 212-221. doi:10.1016/j.desal.2007.01.155
35. Hoek, E. M., Bhattacharjee, S., és Elimelech, M. (2003). Effect of Membrane Surface Roughness on Colloid-Membrane DLVO Interactions. *Langmuir*, 19, 4836-4847. doi:10.1021/la027083c
36. Hu, B., és Scott, K. (2008). Microfiltration of water in oil emulsions and evaluation of fouling mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 136(2-3), 210-220. doi:10.1016/j.cej.2007.04.003
37. Hu, J., Ma, Y., Zhang, L., Gan, F., és Ho, Y. (2010). A historical review and bibliometric analysis of research on lead in drinking water field from 1991 to 2007. *Journal of Environmental Science and Technology*, 408(7), 1738-1744. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.12.038

38. Hwang, K.-J., Liao, C.-Y., és Tung, K.-L. (2008). Effect of membrane pore size on the particle fouling in membrane filtration. *Desalination*, 234, 16–23. doi:10.1016/j.desal.2007.09.065
39. Igunnu, E. T., és Chen, G. Z. (2012). Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 9(3), 157–177. doi:10.1093/ijlct/cts049
40. Iritani, E. (2013). A Review on Modeling of Pore-Blocking Behaviors of Membranes During Pressurized Membrane Filtration. *Drying Technology*, 31(2), 146-162. doi:10.1080/07373937.2012.683123
41. Jönsson, C., és Jönsson, A.-S. (1995). Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 108, 79-87. doi:10.1016/0376-7388(95)00144-X
42. Kertész, S., Cakl, J., és Jiráňková, H. (2014). Submerged hollowfiber microfiltration as a part of hybrid photocatalytic process for dye wastewater treatment. *Desalination*, 343, 106-112. doi:10.1016/j.desal.2013.11.013
43. Kim, J., és 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, 2335-2349. doi:10.1016/j.envpol.2010.03.024
44. Kim, S. H., Kwak, S.-Y., Sohn, B.-H., és Park, T. H. (2003). Design of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem. *Journal of Membrane Science*, 211, 157–165. doi:10.1016/S0376-7388(02)00418-0
45. Kiss, Z., Kertész, S., Beszédes, S., Hodúr, C., és László, Z. (2013). Investigation of parameters affecting the ultrafiltration of oil-in-water emulsion wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 51, 4914–4920.
46. Kolltweit, Y. (2016). Relationship Between Crude Oil Composition and Physical-Chemical Properties. Master Thesis, Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Science, University of Bergen.
47. Ku, Y., és Jung, I.-L. (2001). Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*, 35(1), 135-142. doi:10.1016/S0043-1354(00)00098-1

48. Lee, S.-A., Choo, K.-H., Lee, C.-H., Lee, H.-I., Hyeon, T., Choi, W., és Kwon, H.-H. (2001). Use of Ultrafiltration Membranes for the Separation of TiO₂ Photocatalysts in Drinking Water Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(7), 1712-1719. doi:10.1021/ie000738p
49. Leong, S., Razmjou, A., Wang, K., Hapgood, K., Zhang, X., és Wang, H. (2014). TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. *Journal of Membrane Science*, 472, 167-184.
50. Li, J.-F., Xu, Z.-L., Yang, H., Yu, L.-Y., és Liu, M. (2009). Effect of TiO₂ nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane. *Applied Surface Science*, 255, 4725–4732. doi:10.1016/j.apsusc.2008.07.139
51. Lin, T., Lu, Z., és Chen, W. (2014). Interaction mechanisms and predictions on membrane fouling in an ultrafiltration system, using the XDLVO approach. *Journal of Membrane Science*, 461, 49-58.
52. Low, Z.-X., Wang, Z., Leong, S., Razmjou, A., Dumée, L. F., és Zhang, X. (2015). Enhancement of the Antifouling Properties and Filtration Performance of Poly(ethersulfone) Ultrafiltration Membranes by Incorporation of Nanoporous Titania Nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(44), 11188–11198. doi:10.1021/acs.iecr.5b03147
53. Low, Z.-X., Wang, Z., Leong, S., Razmjou, A., Dumée, L. F., Zhang, X., és Wang, H. (2015). Enhancement of the Antifouling Properties and Filtration Performance of Poly(ethersulfone) Ultrafiltration Membranes by Incorporation of Nanoporous Titania Nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(44), 11188-11198. doi:10.1021/acs.iecr.5b03147
54. Lucas, M. S., Tavares, P. B., Peres, J. A., Faria, J. L., Rocha, M., Pereira, C., és Freire, C. (2013). Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 with TiO₂-coated magnetic nanoparticles. *Catalysis Today*, 209, 116-121. doi:10.1016/j.cattod.2012.10.024
55. Luján-Facundo, M., Mendoza-Roca, J., Cuartas-Urbe, B., és Álvarez-Blanco, S. (2015). Evaluation of cleaning efficiency of ultrafiltration membranes fouled by BSA using FTIR–ATR as a tool. *Journal of Food Engineering*, 163, 1-8. doi:10.1016/j.jfoodeng.2015.04.015

56. Luo, M.-L., Zhao, J.-Q., Tang, W., és Pu, C.-S. (2005). Hydrophilic modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles. *Applied Surface Science* (249), 76-84. doi:10.1016/j.apsusc.2004.11.054
57. Luxbacher, T., Coday, B., és Cath, T. (2014). Does the surface zeta potential approach zero at high salinity? The 2014 World Congress on Advances in Civil, Environmental, and Materials Research (ACEM14). Busan, Korea.
58. Mahani, H., Keya, A., Berg, S., Bartels, W., Nasralla, R., és Rossen, W. (2015). Driving Mechanism of Low Salinity Flooding in Carbonate Rocks. EUROPEC 2015, 1-4 June, Madrid, Spain (old.: 1-27). Madrid: *Society of Petroleum Engineers*. doi:10.2118/174300-MS
59. Mansourizadeh, A., és Azad, A. J. (2014). Preparation of blend polyethersulfone/cellulose acetate/polyethylene glycol asymmetric membranes or oil–water separation. *Journal of Polymer Research*, 375, 1-9. doi: 10.1007/s10965-014-0375-x
60. Mansourpanah, Y., Madaeni, S., Rahimpour, A., Farhadian, A., és Taheri, A. (2009). Formation of appropriate sites on nanofiltration membrane surface for binding TiO₂ photo-catalyst: Performance, characterization and fouling-resistant capability. *Journal of Membrane Science*, 330, 297–306. doi:10.1016/j.memsci.2009.01.001
61. Mänttari, M., Pihlajamäki, A., Kaipainen, E., és Nyström, M. (2002). Effect of temperature and membrane pre-treatment by pressure on the filtration properties of nanofiltration membranes. *Desalination*, 145(1-3), 81-86. doi:10.1016/S0011-9164(02)00390-9
62. Mänttari, M., Puro, L., Nuortila-Jokinen, J., és Nyström, M. (2000). Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 165(1), 1–17.
63. Meireles, M., Aimar, P., és Sanchez, V. (1991). Effects of protein fouling on the apparent pore size distribution of sieving membranes. *Journal of Membrane Science*, 56, 13-28. doi:10.1016/0376-7388(91)85013-U
64. Mo, H., Tay, K. G., és Ng, H. Y. (2008). Fouling of reverse osmosis membrane by protein (BSA): Effects of pH, calcium, magnesium, ionic strength and temperature. *Journal of Membrane Science*, 315, 28-35. doi:10.1016/j.memsci.2008.02.002

65. Mogyorósi, K., Balázs, N., Srankó, F., Tombácz, E., Dékány, I., Oszkó, A., Dombi, A. (2010). The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO₂ photocatalysts in phenol decomposition. Part 3: The importance of surface quality. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96., 577–585. doi:10.1016/j.apcatb.2010.03.007
66. Mohammad, A., Ng, C., Lim, Y., és Ng, G. (2012). Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane Fouling, and Fouling Control. *Food and Bioprocess Technology*, 5, 1143–1156.
67. Molinari, R., Mungari, M., Drioli, E., Di Paola, A., Loddo, V., L., P., és Schiavello, M. (2000). Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification. *Catalysis Today*, 55, 71–78. doi:10.1016/S0920-5861(99)00227-8
68. Molinari, R., Palmisano, L., Drioli, E., és Schiavello, M. (2002). Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification. *Journal of Membrane Science*, 206, 399–415. doi:10.1016/S0376-7388(01)00785-2
69. Molinari, R., Pirillo, F., Falco, M., Loddo, V., és Palmisano, L. (2004). Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 1103–1114. doi:10.1016/j.cep.2004.01.008
70. Mozia, S., és Morawski, A. (2013). Photocatalytic membrane reactors: fundamentals, membrane materials and operational issues. In Handbook of membrane reactors (old.: 236-295). Woodhead Publishing Limited. doi:10.1533/9780857097347.1.236
71. Nakahira, A., Kato, W., Tamai, M., Isshiki, T., és Nishio, K. (2004). Synthesis of nanotube from a layered H₂Ti₄O₉ · H₂O in a hydrothermal treatment using various titania sources. *Journal of Materials Science*, 3(9), 4239-4245. doi:10.1023/B:JMSC.0000033405.73881.7c
72. Nakhmanson, S.M., Korlacki, R., Johnston, J.T., Ducharme, S., Zhongxin Ge, and Takacs, J.M. (2010). Vibrational properties of ferroelectric β -vinylidene fluoride polymers and oligomers, *Physical Review B*, 81, 174120. doi: 10.1103/PhysRevB.81.174120

73. Nath, K., Dave, H. K., és Patel, T. M. (2018). Revisiting the recent applications of Nanofiltration in Food processing industries: progress and prognosis. *Trends in Food Science & Technology*, 73, 12-24. doi:10.1016/j.tifs.2018.01.001
74. Nghiem, L. D., és Hawkes, S. (2007). Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size. *Separation and Purification Technology*, 57, 176–184. doi:10.1016/j.seppur.2007.04.002
75. Nian, J.-N., és Teng, H. (2006). Hydrothermal Synthesis of Single-Crystalline Anatase TiO₂ Nanorods with Nanotubes as the Precursor. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 4193-4198. doi:10.1021/jp0567321
76. Ochoa, N. A., Masuelli, M., és Marchese, J. (2003). Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes. *Journal of Membrane Science*, 226(1-2), 203-211. doi:10.1016/j.memsci.2003.09.004
77. Oliveira, R. (1997). Understanding Adhesion: A Means for Preventing Fouling. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 14, 316-322. doi:10.1016/S0894-1777(96)00134-3
78. Padaki, M., Murali, R. S., Abdullah, M., Misdan, N., Moslehyani, A., Kassim, M., Ismail, A. (2015). Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. *Desalination*, 357, 197-207. doi:10.1016/j.desal.2014.11.023
79. Rahimpour, A., Madaeni, S., Taheri, A., és Mansourpanah, Y. (2008). Coupling TiO₂ nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 313, 158–169. doi:10.1016/j.memsci.2007.12.075
80. Razmjou, A., Mansouri, J., és Chen, V. (2011). The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 378(1-2), 73-81. doi:10.1016/j.memsci.2010.10.019
81. Reddy, M. V., Devi, M. P., Chandrasekhar, K., Goud, R. K., és Mohan, S. V. (2011). Aerobic remediation of petroleum sludge through soil supplementation: *Journal of Hazardous Materials*, 197, 80-87. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.09.061

82. Rezakazemi, M., Khajeh, A., és Mesbah, M. (2018). Membrane filtration of wastewater from gas and oil production. *Environmental Chemistry Letters*, 16(2), 367–388. doi:10.1007/s10311-017-0693-4
83. Ricq, L., Pierre, A., Bayle, S., és Reggiani, J. (1997). Electrokinetic characterization of polyethersulfone UF membranes. *Desalination*, 109(3), 253-261.
84. Robertson, S. J., McGill, W. B., Massicotte, H. B., és Rutherford, P. M. (2007). Petroleum hydrocarbon contamination in boreal forest soils: a mycorrhizal ecosystems perspective. *Biological Reviews*, 82, 213–240. doi:10.1111/j.1469-185X.2007.00012.x
85. Rojas-Serrano, F., Pérez, J. I., és Gómez, M. Á. (2016). Comparative study of in-line coagulation and/or ozonation pre-treatment for drinking-water production with spiral-wound ultrafiltration membranes. *Chemical Engineering and Processing*, 105, 21-29. doi:10.1016/j.cep.2016.04.004
86. Ruckenstein, E., és Kalthod, D. G. (1981). Role of Hydrodynamics and Physical Interactions in the Adsorption and Desorption of Hydrosols or Globular Proteins. In B. Hallstrom, D. Lund, és C. Tragardh, *Fundamentals and Applications of Surface Phenomena Associated with Fouling and Cleaning in food processing* (old.: 115-167). Tyosand, Svédország.
87. Salgin, S., Salgin, U., és Soyer, N. (2013). Streaming Potential Measurements of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes to Determine Salt Effects on Membrane Zeta Potential. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 4073-4084.
88. Schlichter, B., Mavrov, V., és Chmiel, H. (2003). Study of a hybrid process combining ozonation and membrane filtration - filtration of model solutions. *Desalination* (156), 257-265. doi:10.1016/S0011-9164(03)00348-5
89. Scriven, L. E. (1988). Physics and Applications of Dip Coating and Spin Coating. *Materials Research Society*, 121, 717-729. doi:10.1557/PROC-121-717
90. Shin, S. H., és Kim, S. (2001). Studies on the Interfacial Characterization of O/W Emulsion for the Optimization of Its Treatment. *Environmental Science & Technology*, 35, 3040-3047. doi:10.1021/es001592o
91. Shirazi, S., Lin, C.-J., és Chen, D. (2010). Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes — A critical review. *Desalination*, 250, 236–248. doi:10.1016/j.desal.2009.02.056

92. Shukla, R., és Cheryan, M. (2002). Performance of ultrafiltration membranes in ethanol–water solutions: effect of membrane conditioning. *Journal of Membrane Science*, 198(1), 75-85. doi:10.1016/S0376-7388(01)00638-X
93. Simmons, M., Jayaraman, P., és Fryer, P. (2007). The effect of temperature and shear rate upon the aggregation of whey protein and its implications for milk fouling. *Journal of Food Engineering*, 79(2), 517-528. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.02.013
94. Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley Online Library.
95. Tashiro, K., Itoh, Y., Kobayashi, M., and Tokadoro, H. (1985). Polarized Raman spectra and LO-TO splitting of poly(vinylidene fluoride) crystal form I, *Macromolecules*, 18, 2600.
96. Tóth, I. (2013). Méretvariált magnetit nanorészecskék előállítása és felületmódosítása polianionos védőrétegekkel (Doktori (Ph.D.) értekezés). Szeged: Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, Kémia Doktori Iskola.
97. Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., Van Gestel, T., Doyen, W., és Leysen, R. (2003). A Review of Pressure-Driven Membrane Processes in Wastewater Treatment and Drinking Water Production. *Environmental Progress*, 22, 46-56. doi:10.1002/ep.670220116
98. Veréb, G., Ambrus, Z., Pap, Z., Kmetykó, Á., Dombi, A., Danciu, V., Mogyorósi, K. (2012). Comparative study on UV and visible light sensitive bare and doped titanium dioxide photocatalysts for the decomposition of environmental pollutants in water. *Applied Catalysis A: General*, 417–418., 26-36. doi:10.1016/j.apcata.2011.12.018
99. Warsinger, D. M., Chakraborty, S., Tow, E. W., Plumlee, M. H., Bellona, C., Loutatidou, S., Curcio, S. (2018). A review of polymeric membranes and processes for potable waterreuse. *Progress in Polymer Science*, 81, 209–237. doi:10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004
100. Yamato, N., Kimura, K., Miyoshi, T., és Watanabe, Y. (2006). Difference in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) caused by membrane polymer materials. *Journal of Membrane Science*, 208, 911–919.

101. Yang, Y., Zhang, H., Wang, P., Zheng, Q., és Li, J. (2007). The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. *Journal of Membrane Science*, 288, 231–238. doi:10.1016/j.memsci.2006.11.019
102. Yanqiu, P., Tingting, W., Hongmei, S., és Wei, W. (2012). Preparation and application of titanium dioxide dynamic membranes in microfiltration of oil-in-water emulsions. *Separation and Purification Technology*, 89, 78–83. doi:10.1016/j.seppur.2012.01.010
103. Yi, X., Yu, S., Shi, W., Sun, N., Jin, L., Wang, S., Sun, L. (2011). The influence of important factors on ultrafiltration of oil/water emulsion using PVDF membrane modified by nano-sized TiO₂/Al₂O₃. *Desalination*, 281, 179–184. doi:10.1016/j.desal.2011.07.056
104. Ying, W., Jiang, F., Qianxin, L., Xianguo, L., Xiaoyu, W., és Guoping, W. (2013). Effects of crude oil contamination on soil physical and chemical properties in Momoge Wetland of China. *Chinese Geographical Science*, 23(6), 708-715. doi:10.1007/s11769-013-0641-6
105. Yutang, K., Shihui, J., Yue, Z., Zhenwei, Z., Boran, W., és Guangsheng, P. (2019). Stainless steel mesh supported TiO₂ nanowires membrane with ultrahigh flux for separation of oil-in-water mixtures and emulsions. *Surface and Coatings Technology*, 375, 518-526. doi:10.1016/j.surfcoat.2019.07.049
106. Zhao, Q., Liu, Y., Wang, C., Wang, S., és C, M.-S. (2005). Effect of surface free energy on the adhesion of biofouling and crystalline fouling. *Chemical Engineering Science*, 60, 4858 – 4865. doi:10.1016/j.ces.2005.04.006

10. A DOKTORI ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ KÖZLEMÉNYEK

- I. Fouling mitigation and cleanability of TiO₂ photocatalyst-modified PVDF membranes during ultrafiltration of model oily wastewater with different salt contents**

Ildikó Kovács, Gábor Veréb, Szabolcs Kertész, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László

ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH 25:(35) p. 34912-34921 (2018)

- II. Investigation of surface and filtration properties of TiO₂ coated ultrafiltration polyacrylonitrile membranes**

I Kovács, G Veréb, Sz Kertész, S Beszédes, C Hodúr, Zs László

WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY 77:(4) p. 931-938. (2018)

- III. Investigation of titanium-dioxide coatings on membrane filtration properties**

Kovács I, Beszédes S, Kertész S, Veréb G, Hodúr C, Papp I Z, Kukovecz Á, László Z

STUDIA UNIVERSITATIS BABES-BOLYAI CHEMIA 62:(1) p. 249-259. (2017)

EGYÉB KÖZLEMÉNYEK

- 1. Membrane fouling control by means of TiO₂ coating during model dairy wastewater filtration**

Ildikó Kovács, Szabolcs Kertész, Gábor Veréb, Ibolya Zita Papp, Ákos Kukovecz, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László

DESALINATION AND WATER TREATMENT 73: p. 415-421. (2017)

- 2. Effects of shear rate on membrane filtration**

Szabolcs Kertész, Péter Bor, Cecilia Hodúr, József Csanádi, Gábor Veréb, Ildikó Kovács, Gábor KeszthelyiSzabó, Zsuzsanna László

DESALINATION AND WATER TREATMENT 69: p. 4349. (2017)

- 3. Ultrasound membrane hybrid processes for dairy wastewater treatment: pilotscale analysis**

Szabolcs Kertész, Ildikó Kovács, Cecilia Hodúr, Gábor KeszthelyiSzabó, Gábor Veréb, Zsuzsanna László

DESALINATION AND WATER TREATMENT 57: p. 23335-23342. (2016)

4. Treatment of model oily produced water by combined preozonation– microfiltration process

Zsolt László Kiss, Ildikó Kovács, Gábor Veréb, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László
DESALINATION AND WATER TREATMENT 57:(48/49) p. 23225-23231. (2016)

5. Surface analysis of a modern silver coin: SEM/EDS measurements

Papp Z, Kovács I
REVUE ROUMAINE DE CHIMIE 58:(1) p. 6567. (2013)

ELŐADÁSOK, POSZTEREK, KONFERENCIA RÉSZVÉTELEK

1. Dielectric Constant Measurements in Wastewater Treatment Processes

S Beszédes, Sz Kertész, B Lemmer, I Kovács, G KeszthelyiSzabó, C Hodúr
9th Eastern European Young Water Professionals Conference
Budapest, Magyarország, 2017. p. 382389. (ISBN:9789633132562)

2. Investigation of Surface and Filtration Properties of TiO₂ Coated Ultrafiltration Polyacrylonitrile Membranes

I Kovács, G Veréb, Sz Kertész, S Beszédes, C Hodúr, Zs László
9th Eastern European Young Water Professionals Conference
Budapest, Magyarország, 2017. p.375376. (ISBN:9789633132562)

3. Effects of preozonation in case of microfiltration of oil contaminated waters using polyethersulfone membrane at various filtration conditions

Gábor Veréb, Mihály Zakar, Ildikó Kovács, Katalin Pappné Sziládi, Szabolcs Kertész, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László
Desalination for the Environment Clean Water and Energy
Róma, Olaszország, 2016. p. 181.

4. Purification of oil contaminated water by different advanced oxidation processes combined with membrane filtration

Gábor Veréb, Renáta Bozóki, Mihály Zakar, Ildikó Kovács, Cecília Hodúr, Zsuzsanna László
International Conference on Science and Technique Based on Applied and Fundamental Research (ICoSTAF'16)
Szeged, Magyarország, 2016. Szeged: University of Szeged Faculty of Engineering, 2016. p. 44. (ISBN:9789633064825)

5. Purification of model dairy wastewater by advanced oxidation processes combined with membrane filtration

Ildikó Kovács, Sándor Beszédes, Szabolcs Kertész, Gábor Veréb, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László

International Conference on Science and Technique Based on Applied and Fundamental Research (ICoSTAF'16)

Szeged, Magyarország, 2016. p. 27. (ISBN:[9789633064825](#))

6. Effects of heterogeneous photocatalysis on membrane filtration properties using TiO₂ coated membranes

Ildikó Kovács, Szabolcs Kertész, Gábor Veréb, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László

Desalination for the Environment Clean Water and Energy

Róma, Olaszország, 2016. p. 136137.

7. TiO₂ coated membrane surface characterisation with contact angle measurements

Ildikó Kovács, Szabolcs Kertész, Gábor Veréb, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László

22nd International Symposium on Analytical and Environmental Problems. 438 p.

Szeged, Magyarország, 2016. p. 4548. (ISBN:[9789633065075](#))

8. Surface characteristics of TiO₂ coated ultrafiltration membranes

Ildikó Kovács, Gábor Veréb, Szabolcs Kertész, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László

III. Soós Ernő Tudományos Konferencia – Víz és szennyvízkezelés az iparban

Nagykanizsa, Magyarország, 2016. p. 15. (ISBN:[9789631263701](#))

9. TiO₂ coated polyacrylonitrile membranes application to treat oily wastewater

I Kovács, G Veréb, S Beszédes, Sz Kertész, C Hodúr, Zs László

PERMEA International Conference on Membrane Processes

Prága, Csehország, 2016. p. 61. (ISBN:[9788090451766](#))

10. TiO₂ réteg vastagságának optimalizálása, és hatása a membránszűrés paramétereire

Kovács Ildikó, Dr Beszédes Sándor, Dr Kertész Szabolcs, Dr Veréb Gábor, Prof Dr Hodúr Cecilia, Dr László Zsuzsanna

XXII. Nemzetközi Vegyészkonferencia

Temesvár, Románia, 2016. p. 97.

11. Applying ozonization as pretreatment combined with membrane filtration for the purification of oil contaminated waters

Mihály Zakar, Gábor Veréb, Ildikó Kovács, Cecília Hodúr, Zsuzsanna László

International Conference on Science and Technique Based on Applied and Fundamental Research (ICoSTAF'16)

Szeged, Magyarország, 2016. p. 54b. (ISBN:[9789633064825](#))

12. Ultrafiltration of dairy wastewater using vibration module

Péter Bor, Cecilia Hodúr, József Csanádi, Gábor Veréb, Ildikó Kovács, Gábor KeszthelyiSzabó, Zsuzsanna László, Szabolcs Kertész

International Conference on Science and Technique Based on Applied and Fundamental Research (ICoSTAF'16)

Szeged, Magyarország, 2016. p. 18. (ISBN:[9789633064825](#))

13. Effects of shear rate on membrane filtration

Szabolcs Kertész, Péter Bor, Cecilia Hodúr, József Csanádi, Gábor Veréb, Ildikó Kovács, Gábor KeszthelyiSzabó, Zsuzsanna László

Desalination for the Environment Clean Water and Energy.

Róma, Olaszország, 2016. p. 57.

14. Treatment of oil contaminated waters by (photo) fenton reaction and their effects on membrane filtration

Veréb Gábor, Bozóki Renáta, Kovács Ildikó, Kertész Szabolcs, Hodúr Cecilia, László Zsuzsanna

22nd International Symposium on Analytical and Environmental Problems

Szeged, Magyarország, 2016. p. 5760. (ISBN:[9789633065075](#))

15. Purification of oil contaminated waters by coagulation/flocculation, membrane filtration and combined methods

Veréb Gábor, Nagy Lilla, Kovács Ildikó, Kertész Szabolcs, Hodúr Cecilia, László Zsuzsanna

XXII. Nemzetközi Vegyészkonferencia

Temesvár, Románia, 2016. p. 114.

16. Removal of Acid red 1 by TiO₂ nanoparticles coated polyethersulfone membrane under UV irradiation

Ildikó Kovács, Szabolcs Kertész, Sándor Beszédes, Cecilia Hodúr, Ibolya Zita Papp, Ákos Kukovecz, Zsuzsanna László

Ozone and Advanced Oxidation Leadingedge science and technologies Proseedings: 22nd World Congress & Exhibition.

Barcelona, Spanyolország, 2015. p. 10.2110.26. (ISBN:[9791092607024](#))

17. Combination of ultrasonication and ultrafiltration for dairy wastewater treatment

Sz Kertész, I Kovács, C Hodúr, G KeszthelyiSzabó, Zs László

IV. International Conference of CIGR Hungarian National Committee and the Szent István University Faculty of Mechanical Engineering and the XXXVII R&D Conference of Hungarian Academy of Sciences Committee of Agricultural and Biosystems Engineering

Gödöllő, Magyarország, 2015. p. 82. (ISBN:[9789632695051](#))

18. Effect of Fentonreaction pretreatment on membrane filtration parameters of dairy wastewater

I Kovács, K Szabó, C Hodúr, Sz Kertész, S Beszédes, G Veréb, Zs László

IV. International Conference of CIGR Hungarian National Committee and the Szent István University Faculty of Mechanical Engineering and the XXXVII R&D Conference of Hungarian Academy of Sciences Committee of Agricultural and Biosystems Engineering

Gödöllő, Magyarország, 2015. p. 68. (ISBN:[9789632695051](#))

19. TiO₂ Nanorészecskékkel Bevont Membránok Jellemzőinek és Fotokatalitikus Aktivitásának Vizsgálata

Kovács Ildikó, Kertész Szabolcs, Beszédes Sándor, Veréb Gábor, Hodúr Cecilia, László Zsuzsanna

21st International Symposium on Analytical and Environmental Problems

Szeged, Magyarország, 2015. p. 4347. (ISBN:[9789633064115](#))

20. Olajszennyezések ózonos előkezeléssel kombinált membránszűrése desztillált vízben és modell termálvízben

Veréb Gábor, Filus Erik Sándor, Kovács Ildikó, Kertész Szabolcs, Beszédes Sándor, Hodúr Cecília, László Zsuzsanna

XXI. Nemzetközi Vegyészkonferencia

Csíkсомlyó, Románia, 2015. p. 83.

21. Olajszennyezett Vizek Tisztítása Ózonos Előkezeléssel Kombinált Membránszűréssel

Veréb Gábor, Sulumán Ádám, Kovács Ildikó, Kertész Szabolcs, Beszédes Sándor, Hodúr Cecília, László Zsuzsanna

21st International Symposium on Analytical and Environmental Problems

Szeged, Magyarország, 2015. p. 1822. (ISBN:[9789633064115](#))

22. Treatment of model oily produced water by combined preozonationmicrofiltration process

Zsolt László Kiss, Ildikó Kovács, Gábor Veréb, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László

EUROMED Desalination for Clean Water and Energy: Cooperation among Mediterranean Countries of Europe and the MENA Region

Palermo, Olaszország, 2015. p. 67.

23. Effect of advanced oxidation pretreatment on membrane filtration parameters of dairy waste water

Zsuzsanna László, Szabolcs Kertész, Kristóf Szabó, Nándor Csorba, Ildikó Kovács, Cecilia Hodúr

EMR2015 The Energy & Materials Research Conference

Madrid, Spanyolország, 2015. p. 281.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik doktori értekezésem elkészítésében segítettek és támogattak.

Mindenekelőtt szeretném megköszönni témavezetőmnek Dr. László Zsuzsanna egyetemi docensnek a témavezetést, a szakmai segítséget és a folyamatos támogatást. Hálás vagyok mindazért, amit tőle tanulhattam, segítsége és útmutatása nélkül nem juthattam volna el ide, ahol ma tartok és nem készülhetett volna el a dolgozatom.

Köszönettel tartozom Prof. Dr. Keszthelyi-Szabó Gábor Dékán és Intézetvezető Úrnak és Prof. Dr. Hodúr Cecília Intézetvezető Asszonynak, hogy biztosították a feltételeket kutatómunkám elvégzéséhez, valamint szakmai tudásukkal segítették munkámat.

A TiO₂ NP fotokatalizátor előállításában nyújtott segítségért köszönetet mondok Dr. Kukovecz Ákosnak és Pap Ibolya Zitának.

Prof. Dr. Tombácz Etelkának köszönöm a zéta potenciál és cseppméret eloszlás mérésekben nyújtott segítséget és szakmai tanácsait.

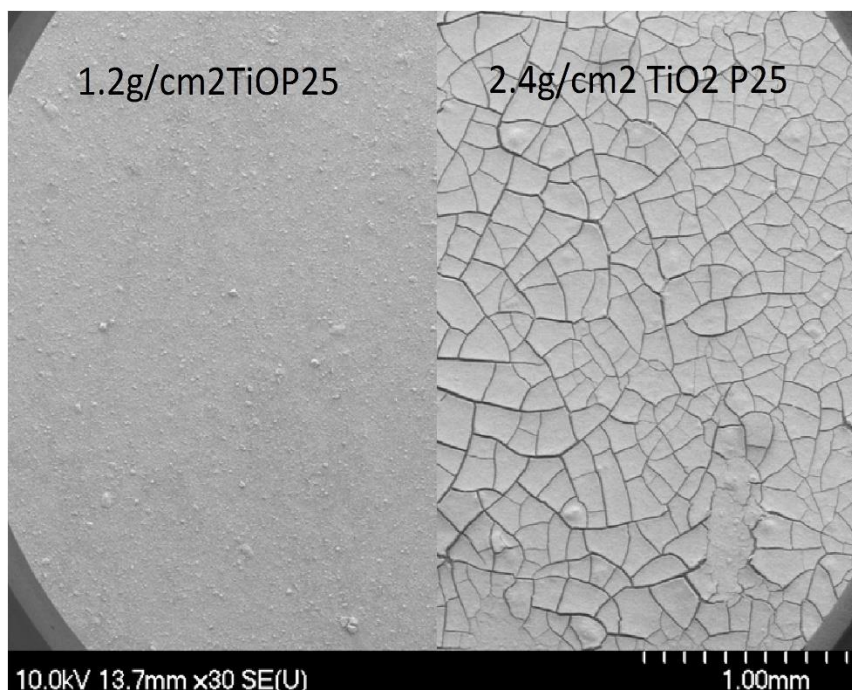
Dr. Berkesi Ottónak köszönöm az ATR-IR spektrumok értékelésében nyújtott segítségét és szakértő javaslatait, Dr. Varga Gábornak pedig köszönöm a mérésekben nyújtott segítségét.

Köszönetet szeretnék mondani Dr. Veréb Gábornak, Dr. Beszédes Sándornak, Dr. Kertész Szabolcsnak és Lemmer Balázsnak a kutatásaim és doktori képzésem alatt nyújtott önzetlen támogatásukért és szakmai segítségükért és a három közösen töltött évünk hétköznapijainak bearanyozásáért. Köszönöm Dr. Kesserű Péternek, hogy példamutatásával és támogatásával átsegített a holtponthoz és hozzájárult személyes és szakmai fejlődésemhez. Köszönetet mondok az SZTE Mérnöki Kar és a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft. Biotechnológiai Divízió minden dolgozójának, akik munkámat segítették.

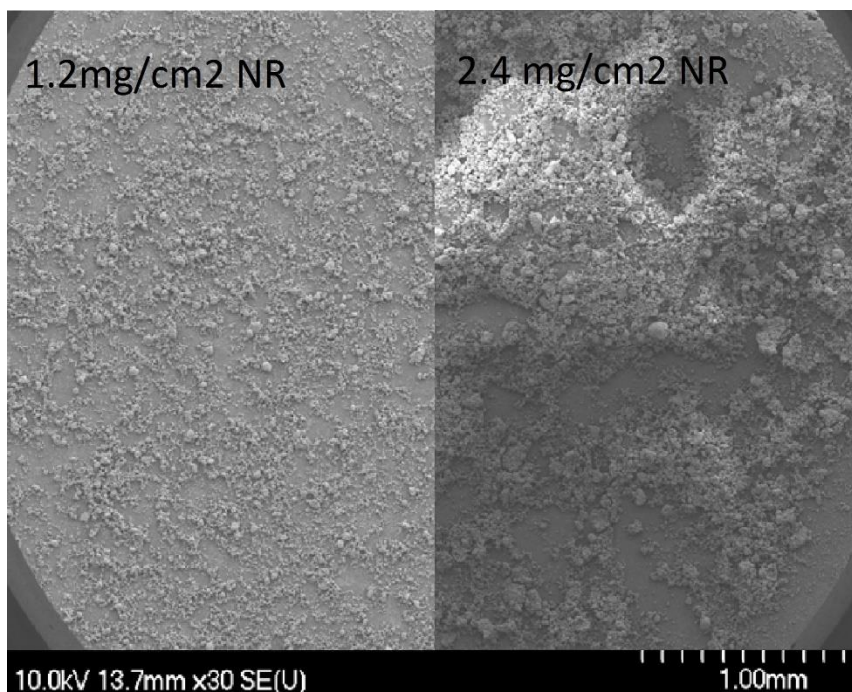
Továbbá szeretnék köszönetet mondani a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által biztosított anyagi támogatásért (NKFI témaszám K112096 és K105021).

Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni a családomnak és barátaimnak a folyamatos támogatást, türelmet és biztatást.

11.Melléklet



M.1. 1,2 és 2,4 g cm⁻² TiO₂ P25-tel borított PES-MF membránok felületéről készült SEM felvétel, amely a membránok különböző katalizátor mennyiség által biztosított lefedettséget ábrázolja



M.2. 1,2 és 2,4 g cm⁻² TiO₂ NR-rel borított PES-MF membránok felületéről készült SEM felvétel, amely a membránok különböző katalizátor mennyiség által biztosított lefedettséget ábrázolja