

# AZ OLAJ ÖSSZETÉTELÉNEK ÉS A CNT FUNKCIONALIZÁLÁSNAK HATÁSA AZ OLajos SZENNYVIZEK $TiO_2/(f)CNT/PVDF$ KOMPOZITMEMBRÁNOKKAL TÖRTÉNŐ MEMBRÁNSZŰRÉSÉRE



FAZEKAS Ákos Ferenc<sup>1</sup>, GYULAVÁRI Tamás<sup>2</sup>, PAP Zsolt<sup>2</sup>, BODOR Attila<sup>3</sup>, LACZI Krisztián<sup>3</sup>, PEREI Katalin<sup>3</sup>, ILLÉS Erzsébet<sup>4</sup>, LÁSZLÓ Zsuzsanna<sup>1</sup>, VERÉB Gábor<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Biosystems Engineering, Faculty of Engineering, University of Szeged, Moszkvai Blvd. 9, Szeged, Hungary

<sup>2</sup>Department of Applied and Environmental Chemistry, Institute of Chemistry, University of Szeged, Rerrich Béla sq. 1, Szeged, Hungary

<sup>3</sup>Department of Biotechnology, Institute of Biology, University of Szeged, Közép Alley 52, H-6726 Szeged, Hungary

<sup>4</sup>Department of Food Engineering, Faculty of Engineering, University of Szeged, Mars Sq. 7, H-6724 Szeged, Hungary

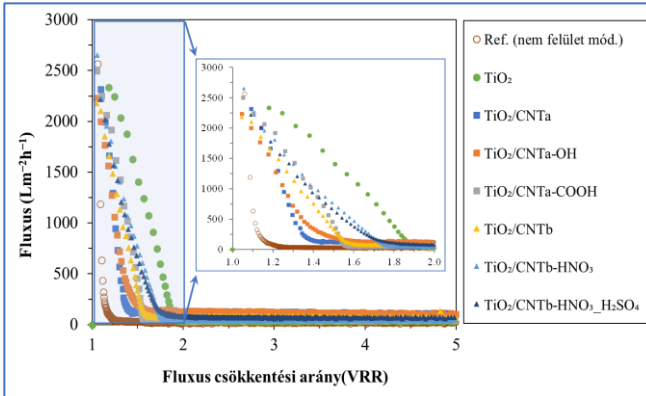
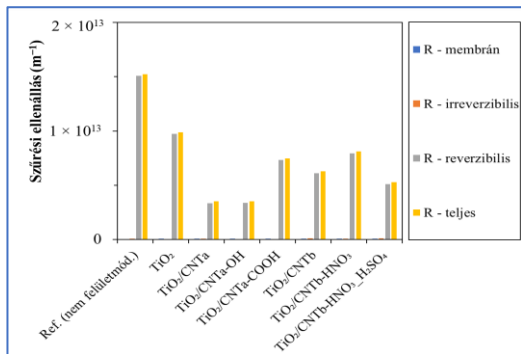
\*verebg@mk.u-szeged.hu

A membránszűrés egy vegyszermentesen alkalmazható nagy tisztítási hatékonyságot eredményező módszer a mikro- és nanoméretű olajcseppek eltávolítására. A membránok hidrofób szennyeződések okozta elszennyeződése azonban komoly akadályt jelent az alkalmazásuk során, mivel már egy vékony hidrofób réteg is jelentősen csökkentheti a vízáramlást. Korábbi eredményeink igazolták, hogy a  $TiO_2$  és  $TiO_2/CNT$  kompozitok előnyösek lehetnek a membránfelületek módosítására, az olajcseppek megtapadásának csökkentésére. Jelen kutatásban 6 különböző  $TiO_2/(f)CNT$  nanokompozittal bevont (többek között -OH és -COOH funkcionálizált fCNT-et tartalmazó) PVDF membránt állítottunk elő és alkalmaztuk olajemulziók szűrésére.

Rövidítés	Funkcionalizálás/ Módosítás	Gyártó
$CNT_x$	-	Nanografi
$CNT_x-OH$	hidroxil csoportokkal funkcionálizált	Nanografi
$CNT_x-COOH$	karboxil csoportokkal funkcionálizált	Nanografi
$CNT_x$	-	Alfa Aesar
$CNT_x-HNO_3$	15 M $HNO_3$	Alfa Aesar
$CNT_x-H_2SO_4/HNO_3$	10 M $HNO_3/H_2SO_4$	Alfa Aesar

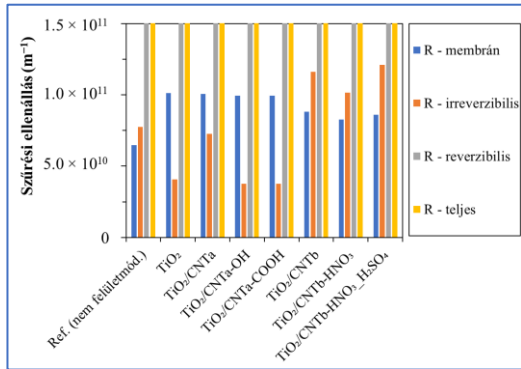
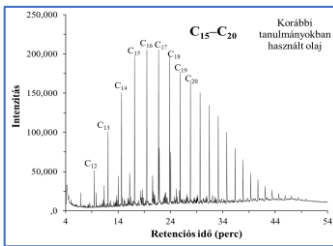
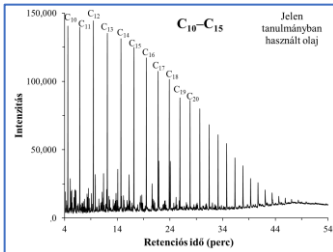
Membrán	Jvíz ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ )		
	J <sub>emulzió</sub> (VRR = 1.5-nél)	J <sub>emulzió</sub> (VRR = 5-nél)	J <sub>emulzió</sub> (VRR = 5-nél)
Ref. (nem felületmódosított)	5638	30	24
$TiO_2$	3608	1406	37
$TiO_2/CNT_x$	3626	117	104
$TiO_2/CNT_x-OH$	3681	194	104
$TiO_2/CNT_x-COOH$	3678	455	49
$TiO_2/CNT_x$	4146	333	58
$TiO_2/CNT_x-HNO_3$	4419	774	45
$TiO_2/CNT_x-HNO_3-H_2SO_4$	4255	678	69

Membrán	Kontaktsszög (°)	zéta-potenciál (pH=6) (mV)	Fluxus visszanyerési arány (FRR)		Fluxus csökkenési arány (FDR)	
			(%)	(%)	(%)	(%)
Ref. (nem)	46.6 ± 1.3	-11 ± 0.7	45.5	99.6		
$TiO_2$	0 ± 0	-25 ± 3.4	71.3	99		
$TiO_2/CNT_x$	20.9 ± 1.9	-30 ± 5.3	58.2	97.1		
$TiO_2/CNT_x-OH$	13.8 ± 0.8	-22 ± 4.3	72.6	97.2		
$TiO_2/CNT_x-COOH$	4.4 ± 0.6	-40 ± 6.8	72.6	98.7		
$TiO_2/CNT_x$	0 ± 0	-5.0 ± 2.5	43.1	98.6		
$TiO_2/CNT_x-HNO_3$	0 ± 0	-4.5 ± 1.3	44.9	99		
$TiO_2/CNT_x-HNO_3-H_2SO_4$	0 ± 0	-6.5 ± 0.7	42	98.4		



• A korábban használt olaj számos felületaktív hatását, poláris frakciókkal rendelkező komponensek tartalmazott (például, 1-jód-dekán, 2-amino-1-(o-metoxi-fenil)propán, 4-klór-6-fenil-pirimidin-1-oxid, 6-amino-hex-2-en-1-ol, 1-jód-hexadecan, 1-klór-oktadecan és eikozánsav-hexadecil-észter) → természetes emulgeálószerként hozzájárultak az olajcseppek kisebb mértékű koaleszcenciájához.

• A jelen kutatásban használt olaj jelentős számú,  $\pi$  elektronokkal rendelkező vegyületet is tartalmazott (pl. benzol, (1,1-dimetil-propil); benzol, (1,2,3,5-tetrametil); benzol, (1,2,3-trimetil); naftalin; naftalin, 1,4,6-trimetil), amelyek  $\pi$ - $\pi$  kötések tudtak kialakítani a CNT  $\pi$ -elektronjaival → az aromás vegyületek könnyebben megtapadtak a CNT felületén → a  $TiO_2/(f)CNT$  kompozittal bevont membránok a kezdeti szűrési fázisban kisebb fluxust biztosítottak, mint a „csak”  $TiO_2$ -dal módosított membrán.



membranes 2023, 13(10), 812. <https://doi.org/10.3390/membranes13100812>

Effects of Different  $TiO_2/CNT$  Coatings of PVDF Membranes on the Filtration of Oil-Contaminated Wastewaters

Ákos Ferenc Fazekas<sup>1,2</sup>, Tamás Gyulavári<sup>2,3</sup>, Zsolt Pap<sup>2,4</sup>, Attila Bodor<sup>3</sup>, Krisztián Laczi<sup>3</sup>, Katalin Perei<sup>3</sup>, Erzsébet Illés<sup>4</sup>, Zsuzsanna László<sup>1,2</sup> and Gábor Veréb<sup>1,2,\*</sup>

membranes 2023, 13(2), 206. <https://doi.org/10.3390/membranes13020206>

Outstanding Separation Performance of Oil-in-Water Emulsions with  $TiO_2/CNT$  Nanocomposite-Modified PVDF Membranes

Zsolt Pap<sup>1,2</sup>, Ákos Ferenc Fazekas<sup>1,2</sup>, Cecília Hódi<sup>1</sup>, Zsuzsanna László<sup>1,2</sup>, Ákos Agócs<sup>1</sup>, László Jeney<sup>1,2</sup>, Zsolt Gyulavári<sup>2,3</sup>, Gábor Veréb<sup>1,2</sup> and Gábor Veréb<sup>1,2,\*</sup>

- A szűrés kezdeti szakaszában (VRR < 1,5) az fCNT-et tartalmazó kompozitokkal bevont membránok kiemelkedő fluxust biztosítottak a nem funkcionálizált CNT-et tartalmazó kompozitbevonatokhoz képest.
- A  $TiO_2$  (~50%), és még inkább a  $TiO_2/(f)CNT$  kompozit bevonatok jelentős fluxusnövekedést biztosítottak (~50%-300%) a membránseparációs kísérletek végső fázisaiban (VRR=5) is.
- Az irreverzibilis szűrési ellenállások igazolták, hogy mind a kellően nagy hidrofilitásnak, mind a negatív felületi töltésnek (zéta-potenciálnak) döntő szerepe van a membránok olajszennyezések okozta eltömődésének a visszaszorításában.
- Korábbi eredményekhez viszonyítva jelen tanulmányban gyorsabb és intenzívebb fluxuscsökkenést tapasztaltunk már kisebb térfogatsűrítési arányoknál (VRR=1,1-1,8) is, ami az olaj összetételével volt magyarázható: GC-MS mérésekkel igazoltuk a természetes emulgeálószerként viselkedő szénhidrogén komponensek hiányát, ami kevésbé stabil emulziót és intenzívebb koaleszcenciát (kompaktabb olajréteget) eredményezett a jelenlegi tanulmány membránszűrési során.