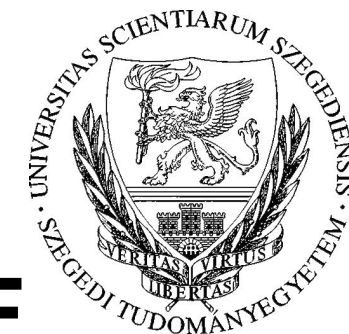




SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
UNIVERSITAS SCIENTIARUM SZEGEDIENSIS
MÉRNÖKI KAR



Nanorészecskékkel módosított PVDF membránok előállítása olajemulziók membránszeparációjára

Miklós Tímea*, Illés Erzsébet, Gyulavári Tamás, Kopniczky Judit,
László Zsuzsanna, Kertész Szabolcs, Veréb Gábor

*PhD hallgató

Szegedi Tudományegyetem

Mérnöki Kar

Biológiai Rendszerek Műszaki Intézete



Dulovics Junior Szimpózium 2026
2026.03.04.



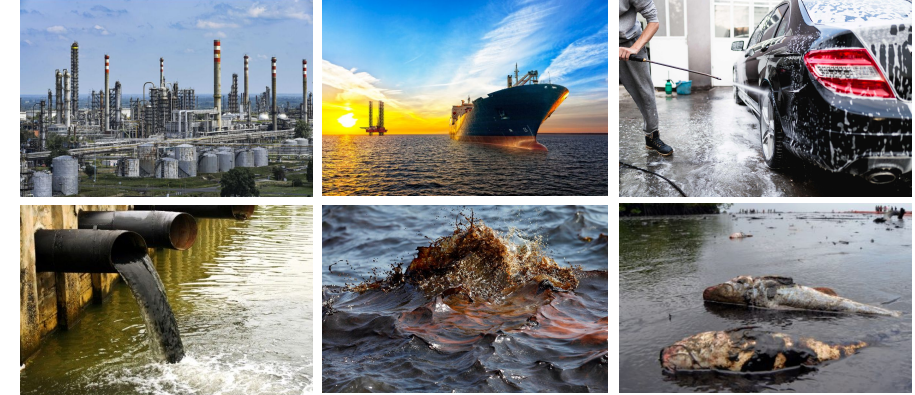
MENTOR EGYESÜLET
— maszesz —

BEVEZETÉS

Olajszennyezett vizek

EU 2024/3019 irányelve

<i>Ipari eljárás</i>	<i>Olaj koncentráció (mg/L)</i>	<u>Határérték:</u> 3-10 mg/L
Kőolaj finomítás	20-4000	
Étkezési olaj finomítás	4000-6000	
Fémfeldolgozás	100-20000	
Alumínium lemez gyártás	5000-50000	
Élelmiszer-feldolgozás	500-14000	
Hajók tisztítása	30-2000	
Autómosás	50-2000	
Bőrfeldolgozás	200-40000	
Festékgyártás	1000-2000	



Felúszó és diszpergált olaj
Hagyományos kezelési módszerek

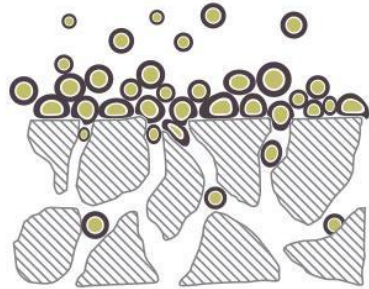
Emulgeált olaj?
($<1\mu\text{m}$)



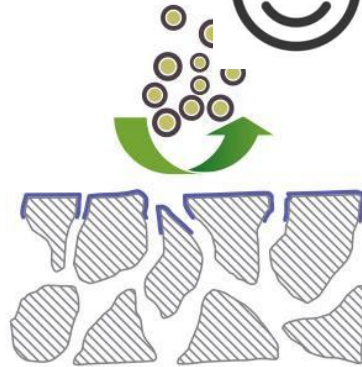
Szénhidrogének: benzol, toluol, xilol, policiklusos és illékony aromás vegyületek

BEVEZETÉS

Membránszeparáció



PVDF membrán



Módosítás hidrofil nanorészecskékkel

Felület eltömődése

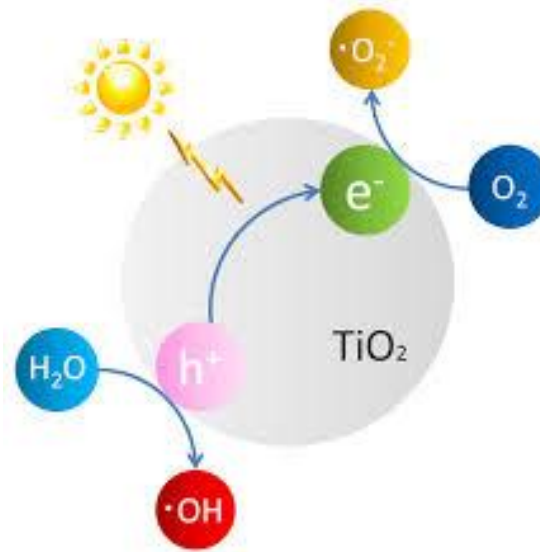


Fotokatalizátor réteg
Hidrofil jelleg

Fluxusnövekedés
Fluxus visszanyerés

Fotokatalitikus nanorészecskékkel módosított membránok:

- ✓ Kiváló tisztítási hatékonyság (>99%)
- ✓ Fotokatalitikus regenerálhatóság
- ✓ Vegyszermentes eljárás



TiO₂

Li et al., 2003
Gao et al., 2009
Leong et al., 2014
Kovács et al., 2018

TiO₂/CNT (2%)

Veréb et al., 2019
Fekete et al., 2023

Surface coating

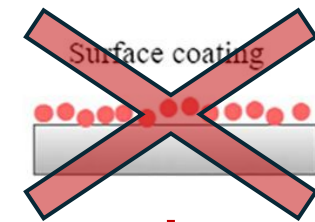
TiO₂/CNT-COOH

Fazekas et al., 2023

Zéta potenciál:
Membrán: -40 mV
Olaj: -43 mV

CÉLKITŰZÉS

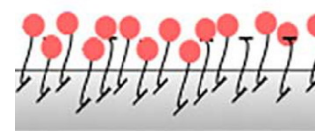
- 1) Nanorészecskék tartósabb rögzítése – *blending* és *grafting*;
- 2) Membránmódosítási eljárások optimalizálása;
- 3) TiO_2 és $\text{TiO}_2/\text{CNT-COOH}$ alkalmazása membránmódosításra;
- 4) Membránok felületi jellemzése (CA, AFM, SEM);
- 5) Olajemulziók jellemzése (DLS, zéta potenciál, vezetőképesség);
- 6) Különböző olajemulziók membránszűrése (fluxus, FRR, ellenállások);
- 7) Membránok fotokatalitikus regenerálása.



Blending



Surface grafting

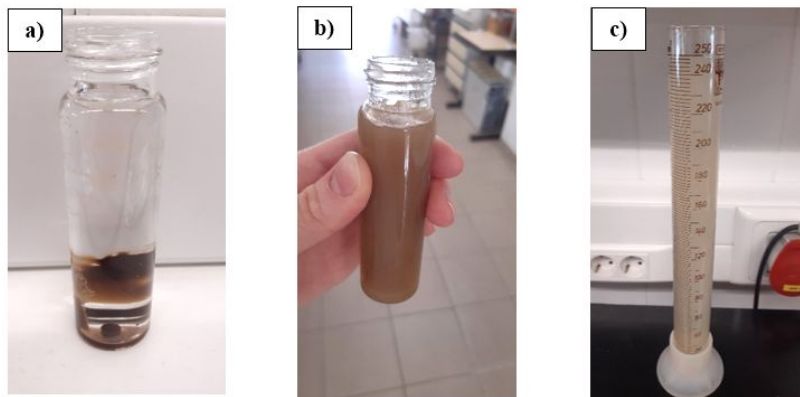


EREDMÉNYEK #1 Olajemulzió jellemzése

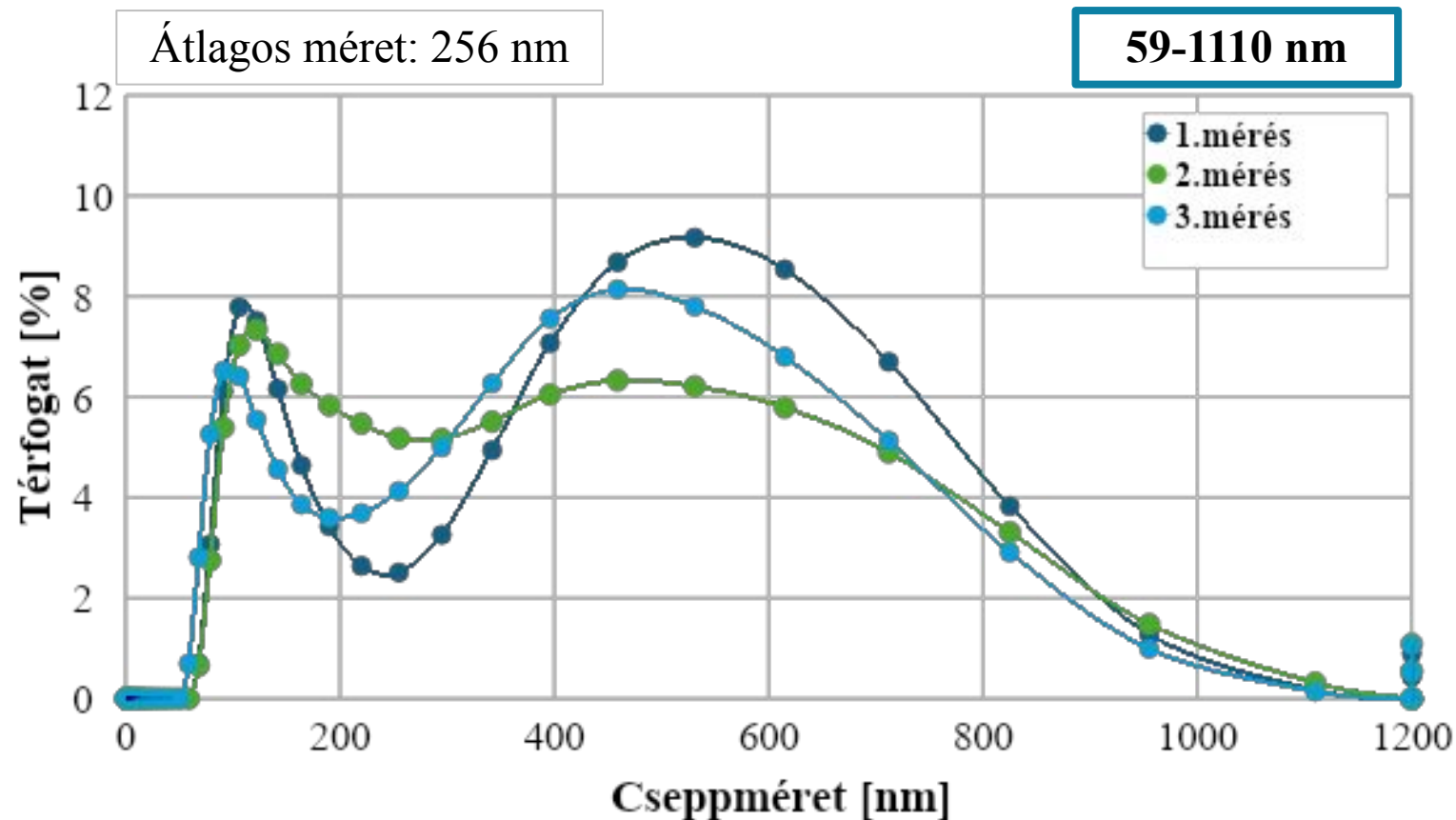


- a) 0,38 g kőolaj + 37,62 g desztillált víz
- b) Intenzív keverés (35000 rpm) □ Diszperzió (1 m/m%)
- c) 495 mL desztillált víz + 5 mL diszperzáló □ 10 perc ultrahangos homogenizálás □ 100 ppm extrahálható olajtartalmú emulzió (pH=7; KOI=260 mg/l)

Zéta potenciál [mV]	Vezetőképesség [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
$-68,2 \pm 1$	30,2



- 250 mL emulzió □ 200 mL szűrlet (VRR=5)
- 0,1 MPa TMP; 350 rpm



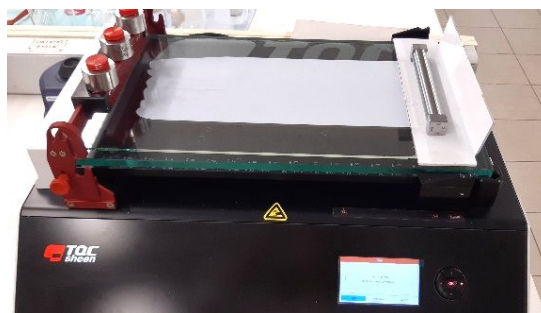
EREDMÉNYEK #2 Membránelőállítás optimalizálása

Anyagmódosítás:

Alapanyag	Mennyiség	
	[m/m%]	[g]
PVDF por	10,88	4,00
Nanorészecske	5,11	1,88
NMP oldószer	84,01	30,90

Felületmódosítás:

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



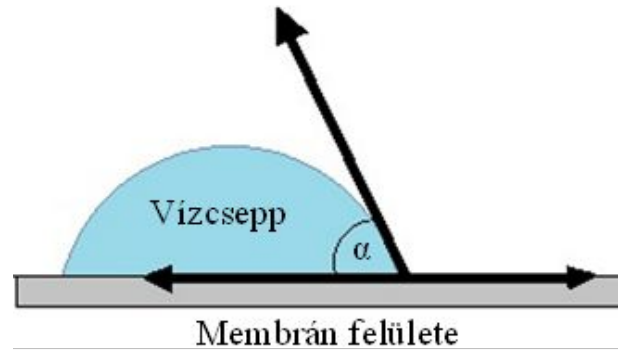
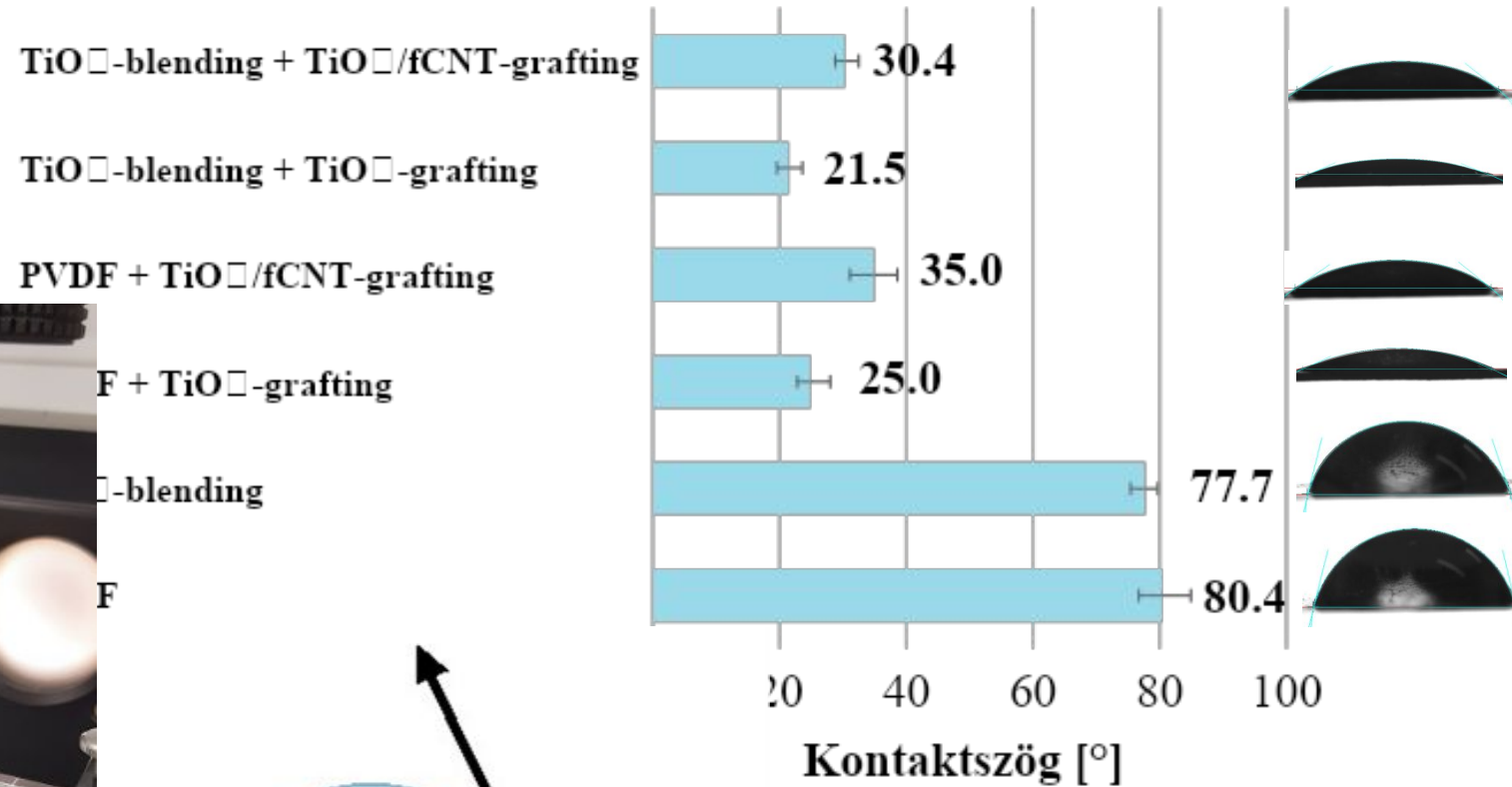
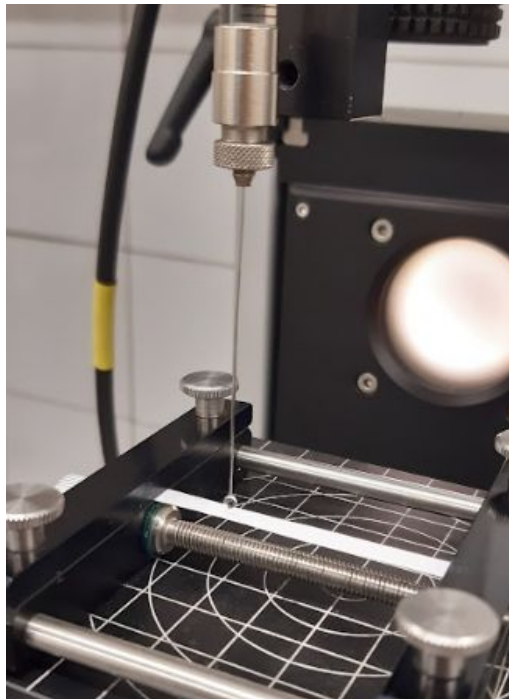
Blending



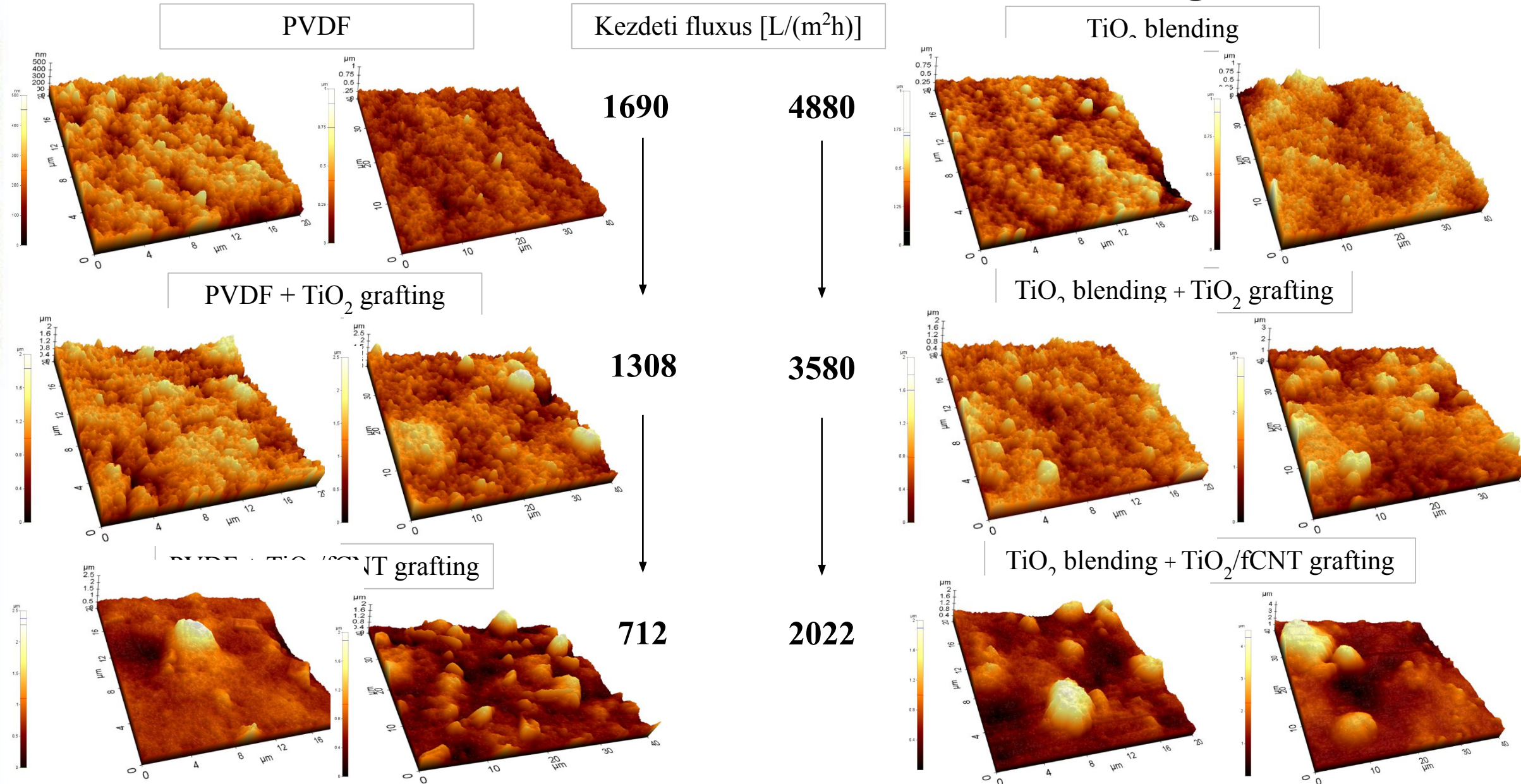
Surface grafting



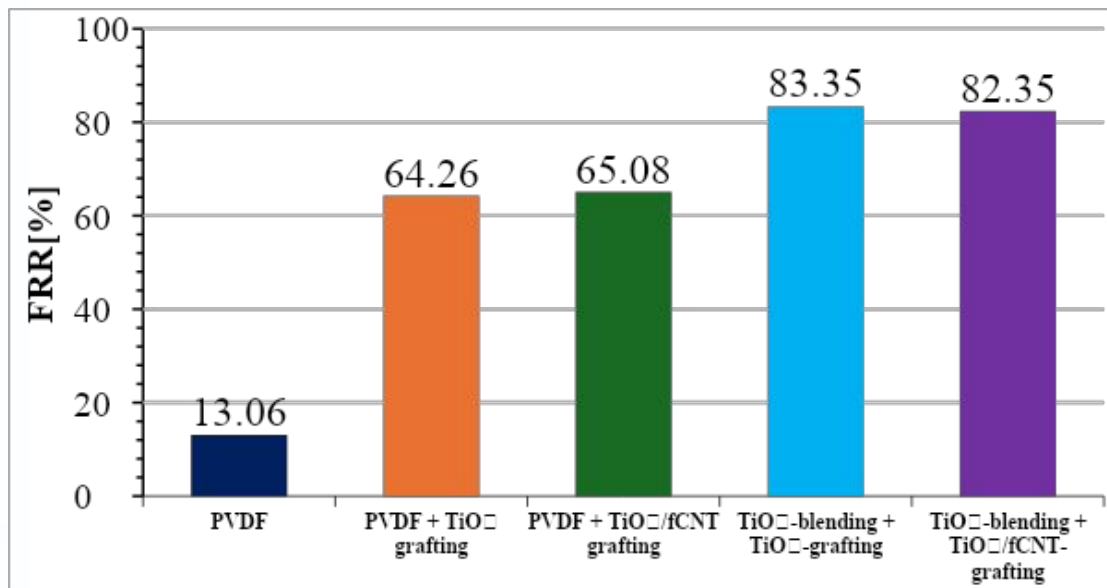
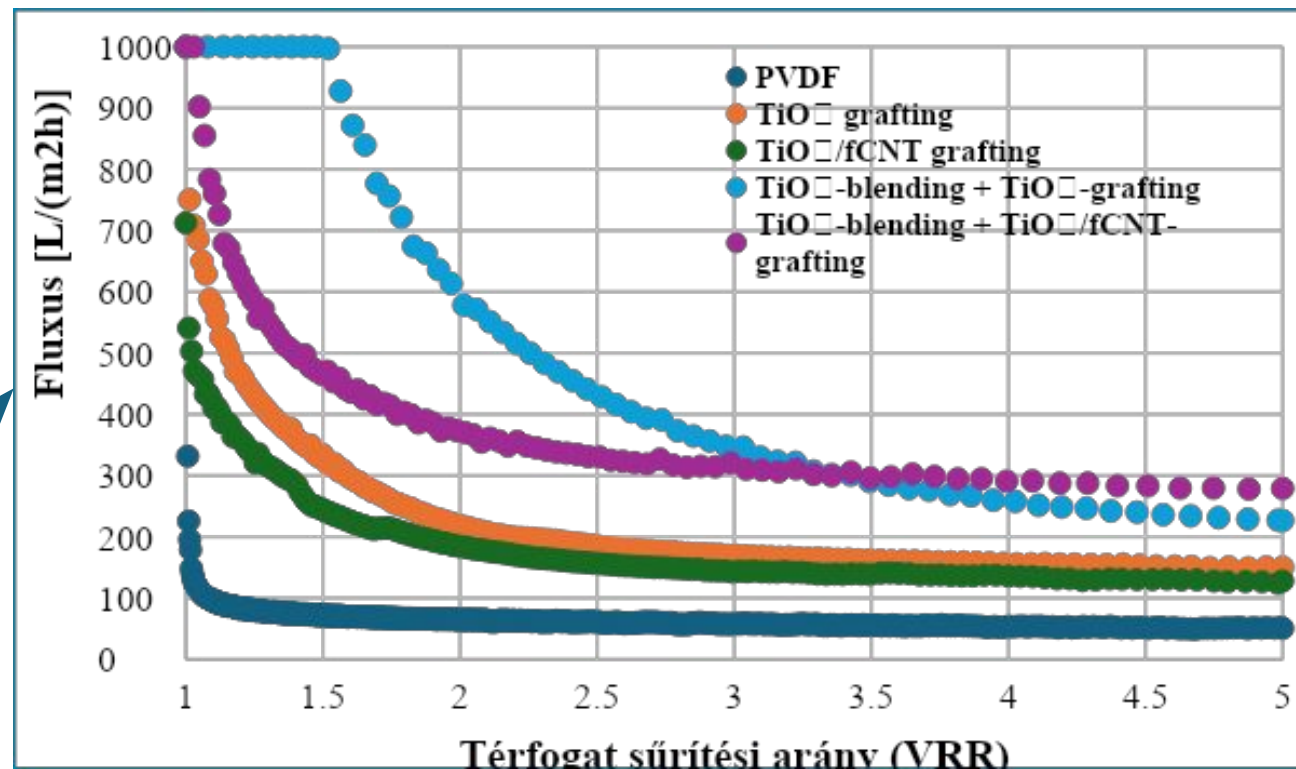
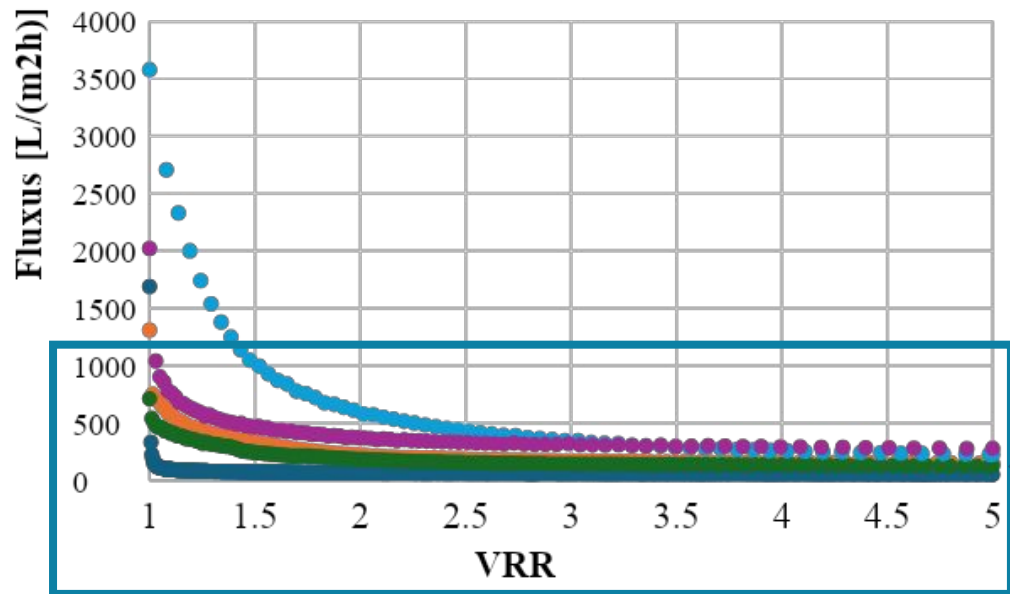
EREDMÉNYEK #3 Membránok felületének hidrofilitása



EREDMÉNYEK #4 Membránok felületi érdessége

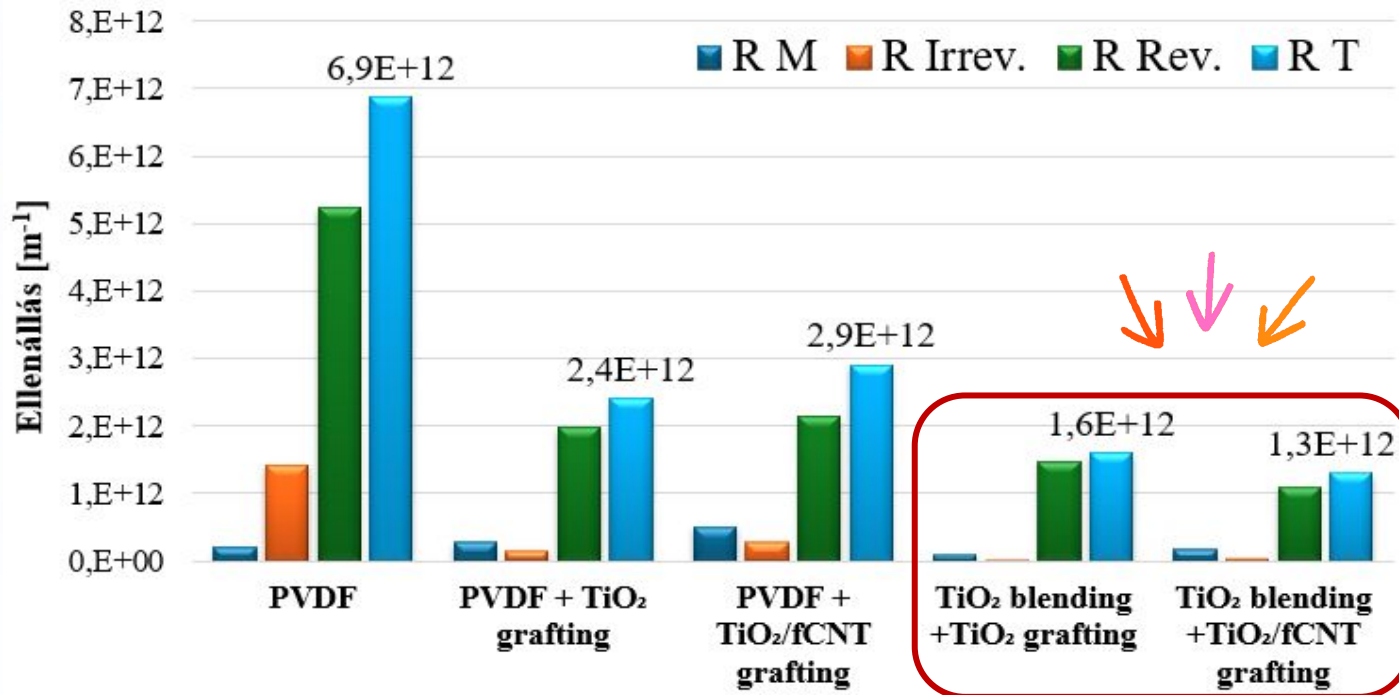


EREDMÉNYEK #5 Fluxus-értékek



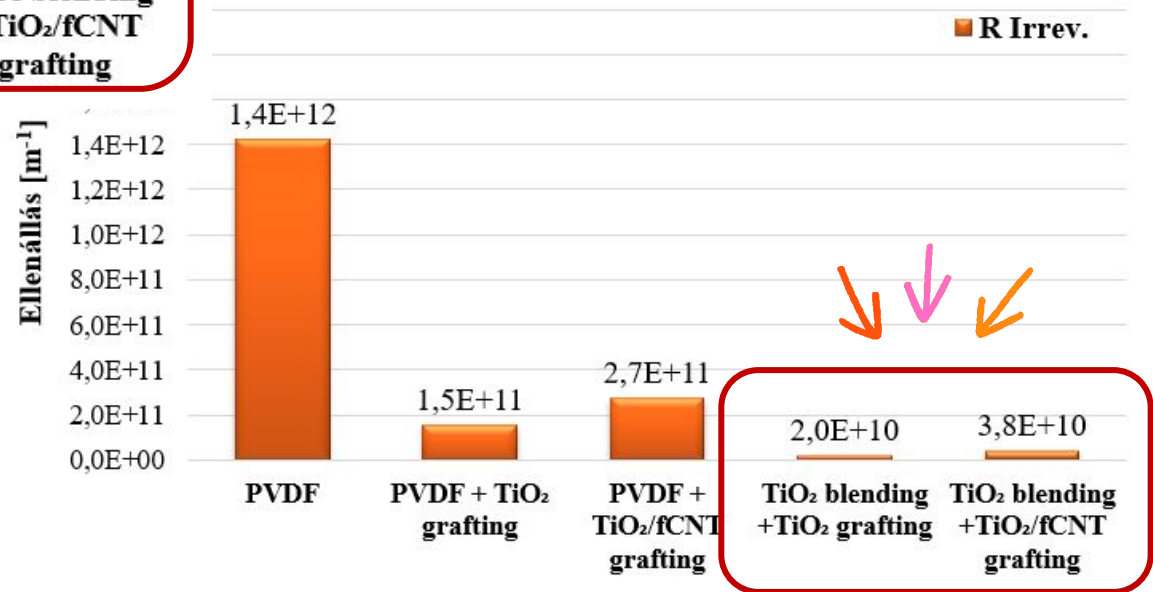
Fluxus visszanyerési arányok
(FRR=flux reduction ratio)

EREDMÉNYEK #6 Szűrési ellenállások



R M: Membrán saját ellenállása
R Irrev.: Irreverzibilis ellenállás
R Rev.: Reverzibilis ellenállás
R T: Teljes ellenállás (fentiek összege)

Irreverzibilis ellenállások:



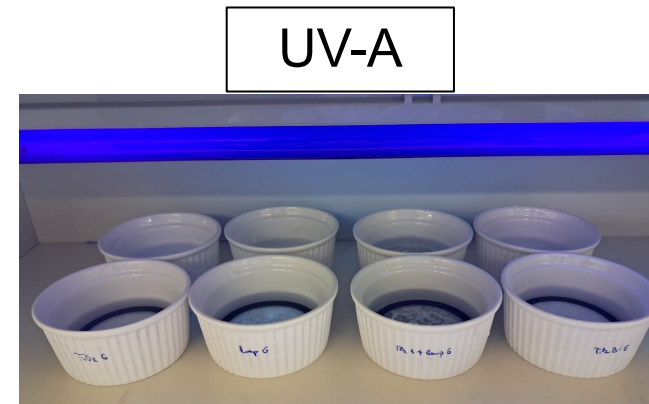
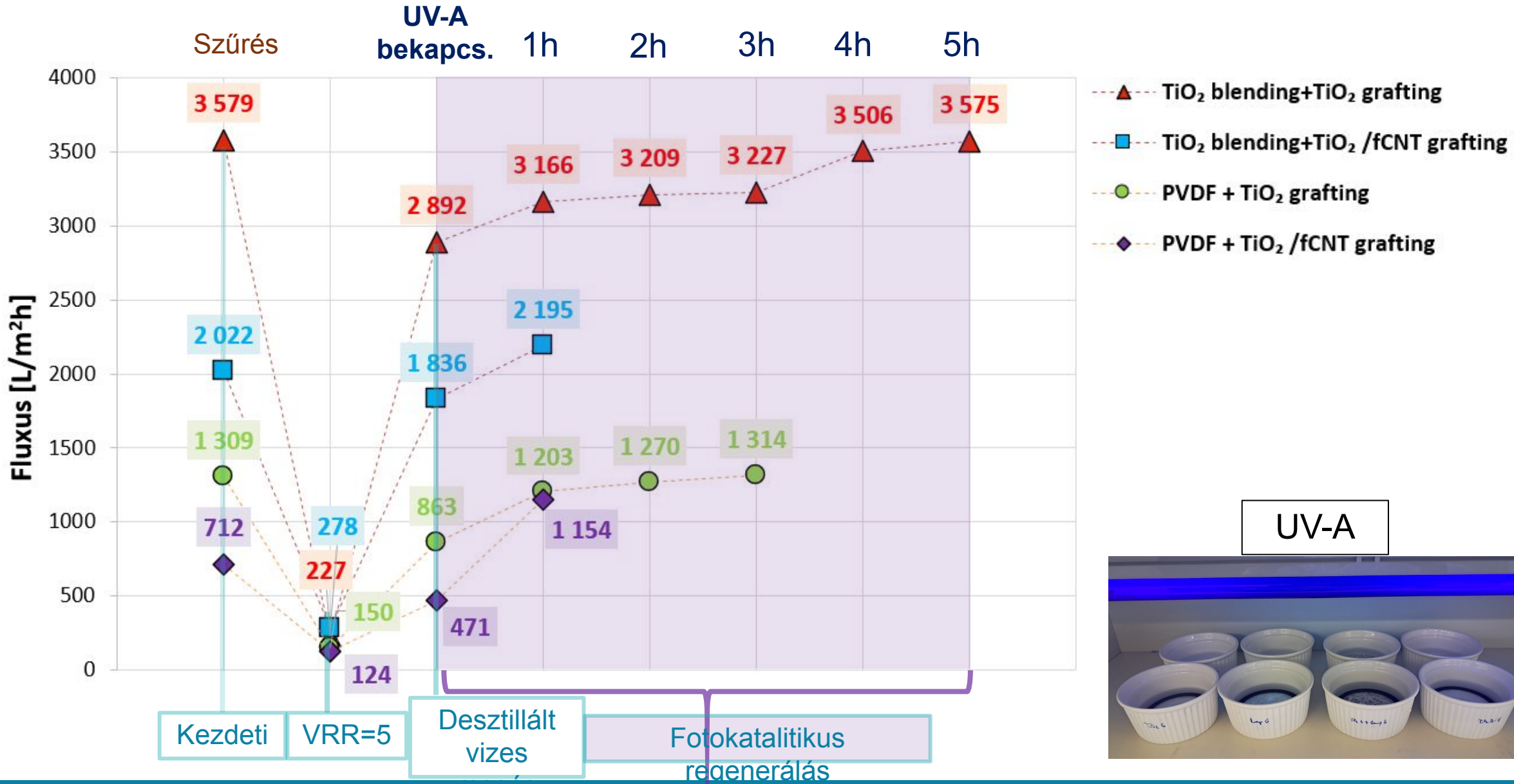
$$R_{\text{teljes}} = R_{\text{membrán}} + R_{\text{reverzibilis}} + R_{\text{irreverzibilis}} \quad [\text{m}^{-1}]$$

$$R_{\text{membrán}} = \frac{\Delta p}{J_w \cdot \eta_w} \quad [\text{m}^{-1}]$$

$$R_{\text{irreverzibilis}} = \frac{\Delta p}{J_w A \cdot \eta_w} - R_{\text{membrán}} \quad [\text{m}^{-1}]$$

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

EREDMÉNYEK #7 Fotokatalitikus regenerálás



Dulovics Junior Szimpózium 2026
2026.03.04.

Köszönöm a megtisztelő figyelmet!



KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

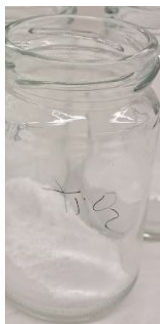
- Köszönöm témavezetőmnek, **Dr. Veréb Gábornak** a szakmai támogatást;
- A kutatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFI_FK_20_135202) támogatta;
- A KUTATÁS A KULTURÁLIS ÉS INNOVÁCIÓS MINISZTERIUM EGYETEMI KUTATÓI ÖSZTÖNDÍJ PROGRAMJÁNAK A NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI ÉS INNOVÁCIÓS ALAPBÓL FINANSZÍROZOTT SZAKMAI TÁMOGATÁSÁVAL KÉSZÜLT (EKÖP-256-SZTE).



Felhasznált irodalom:

- Adetunji AI, Olaniran AO (2021): Treatment of industrial oily wastewater by advanced technologies: a review. *Applied Water Science* 11, 98
- European Parliament & Council of the European Union (2024) Directive (EU) 2024/3019 of 27 November 2024 on urban wastewater treatment. *Official Journal of the European Union*
- Fekete L, Fazekas ÁF, Hodúr C, László Z, Ágoston Á, Janovák L, Gyulavári T, Pap Z, Hernadi K, Veréb G. (2023): Outstanding Separation Performance of Oil-in-Water Emulsions with TiO₂/CNT Nanocomposite-Modified PVDF Membranes. *Membranes* 13(2):209
- Fazekas, ÁF, Gyulavári T, Pap Z, Bodor A, Laczi K, Perei K, Illés E, László Z, Veréb G (2023): Effects of Different TiO₂/CNT Coatings of PVDF Membranes on the Filtration of Oil-Contaminated Wastewaters. *Membranes* 13, 812.
- Gao B, Chen GZ, Li PG (2009): Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol–gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (3-4), 503-509.
- Gokula Krishnan SA., Sasikumar B., Arthanareeswaran G., László Zsuzsanna, Erika Nascimben Santos, Veréb Gábor, Kertész Szabolcs (2022): Surface-initiated polymerization of PVDF membrane using amine and bismuth tungstate (BWO) modified MIL-100(Fe) nanofillers for pesticide photodegradation. *Chemosphere* 304, 135286.
- Heng ZW, Chong WC, Pang YL, Koo CH (2021): Self-assembling of NCQDs-TiO₂ nanocomposite on poly(acrylic acid)-grafted polyethersulfone membrane for photocatalytic removal and membrane filtration. *Materials Today Proceedings* 46 (5), 1901–1907.
- Kovács I, Veréb G, Kertész S, Hodur C, László Z (2018): Fouling mitigation and cleanability of TiO₂ photocatalyst-modified PVDF membranes during ultrafiltration of model oily wastewater with different salt contents. *Environmental Science and Pollution Research* 25 (35), 34912-34921.
- Leong S, Razmjou A, Wang K, Hapgood K, Zhang X, Wang H (2014): TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. *Journal of Membrane Science* 472, 167-184.
- Li XZ, Liu H, Cheng LF, Tong HJ (2003): Photocatalytic oxidation using a new catalyst TiO₂ microsphere for water and wastewater treatment. *Environmental Science & Technology* 37, 3989–3994.
- Veréb G, Kálmán V, Gyulavári T, Kertész S, Beszédes S, Kovács G, Hernádi K, Pap Z, Hodúr C, László Z (2019): Advantages of TiO₂/carbon nanotube modified photocatalytic membranes in the purification of oil-in-water emulsions. *Water Supply* 19 (4), 1167-1174.

Membránelőállítás/anyagmódosítás (*blending*)



Porok kimérése:

- 4 g PVDF
- 1,88 g TiO₂



4 h szárítás, 80 °C

30,9 g NMP

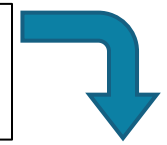


30 min ultrahangos kád

PVDF



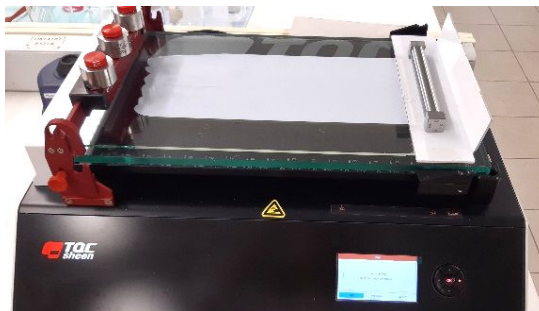
Membrán prekursor oldat/szuszpenzió



Na-lauril-szulfát oldat (3 g/L)



$h = 200 \mu\text{m}$



Membránhúzás



+24 h, 60°C (keverés nélkül)

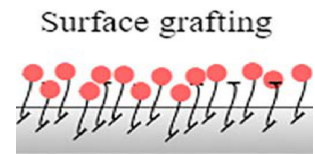
24 h kevertetés, 60°C



30 min ultrahangos kád



Felületmódosítás (grafting)

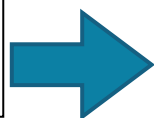


Kompozit előállítása
98% TiO₂ + 2% CNT-COOH



10 perc
ultrahangos kád

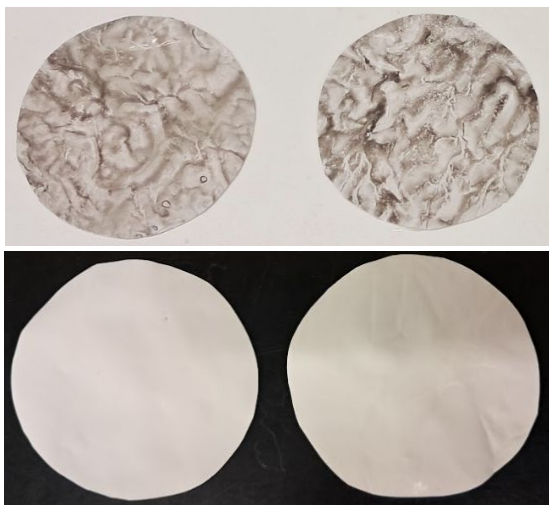
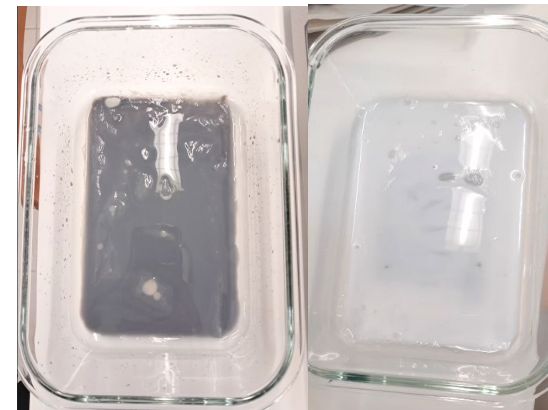
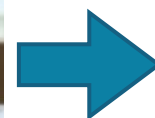
- 1. Desztillált víz
- 2. Akrilsav
- 3. Nanorészecske
- 4. Etilén-glikol
- 5. Kálium-perszulfát



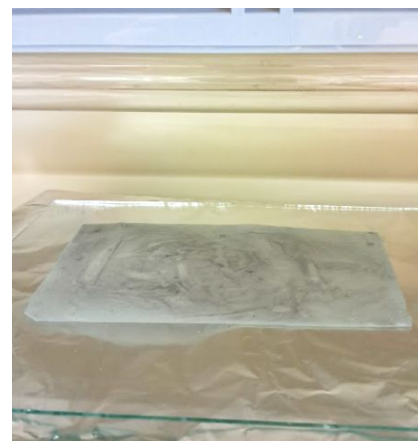
TiO₂/fCNT TiO₂



20 g



16 h, 60°C



30 min UV-C
besugárzás (254 nm)



30 min rázatás