# مطالعه تجربی تصفیه پساب نفتی با استفاده از غشاء نانوساختار پلی‌اترسولفون

**زینب فلاح نژاد [۱]، غلامرضا باکری *[۲]، مصطفی رحیم نژاد [۲]**
[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران
[۲] استادیار، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران
[۲] استادیار، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران
دریافت: ۹۳/۶/۲۰ پذیرش: ۹۳/۱۲/۲۳

**چکیده**
آلودگی پساب‌های مراکز توزیع فرآورده‌های نفتی یکی از مهم ترین معضلات زیست‌محیطی در دهه اخیر می‌باشد که باید به رفع آن اقدام نمود. در این پژوهش عملکرد غشاهای مختلف در تصفیه پساب نفتی بررسی شده است و تاثیر پارامترهای عملیاتی مانند فشار، غلظت و سرعت جریان خوراک بر عملکرد غشاء نانوساختار الیاف توخالی پلی اتر سولفون مورد ارزیابی قرار گرفته است. با افزایش فشار، میزان فشردگی و گرفتگی غشا افزایش و عملکرد غشا کاهش می یابد؛ بنابراین شرایط بهینه عملیاتی برای انجام آزمایش‌ها فشار bar ۱ و سرعت جریان بالا و غلظت پایین خوراک می باشد. با افزایش اندازه متوسط حفره غشا، شار عبوری از غشا و به همراه آن میزان گرفتگی غشا افزایش می یابد.
در این پژوهش از غشاهای پلی اتر سولفون که از پرکاربردترین غشاها در تصفیه پساب‌های نفتی بشمار می-آیند با قابلیت جداسازی ۱۰۰ درصدی گازوییل از پساب استفاده گردید؛ به‌طوری که غشاء $M_1$، با داشتن حداکثر اندازه حفره (۱۵/۶ نانومتر)، حداکثر شار (۱۲/۴ $L/hr/m^2$) و پس دهی ۱۰۰ درصدی به عنوان غشا مطلوب انتخاب شد.

**کلمات کلیدی:** پساب‌های نفتی، معضلات زیست محیطی، عملکرد غشا، غشاء نانوساختار، غشاء الیاف توخالی پلی‌اترسولفون

## مقدمه

با توسعه و پیشرفت میادین نفتی، پساب‌های تولیدی حاصل از این صنایع افزایش قابل توجهی یافته انـد. بـه منظور حفظ منابع آبی و حفاظت از محیط زیست باید اینگونه پساب ها تصفیه گردند [۱]. محـدوده غلظـت

*bakeri@nit.ac.ir; ghr_bakeri@yahoo.com

ترکیبات پساب تولیدی در عملیات جداسازی گاز و نفت شامل ۱۰۰۰-۵۰ میلی گرم بر لیتر نفت و روغن و ۳۵۰-۵۰ میلی گرم بر لیتر جامدات معلق می باشد؛ در حالی که محتوای نفت و روغن موجود در آب تخلیه شده به محیط زیست باید ۱۵-۱۰ میلی گرم بر لیتر باشد [۲]. روش های مرسوم تصفیه پساب های نفتی مانند جداسازی گرانشی، پالایش اجزای سبک نفت خام[1]، امولسیون زدایی، فرآیند جداسازی مایع- جامد[2] و انعقاد و شناورسازی دارای مضرات قابل توجهی مانند بازده پایین، هزینه عملیاتی بالا، خوردگی و مشکلات آلودگی مجدد می باشند [۳]. فرآیندهای مختلف غشایی مانند اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس کاربرد گسترده ای در زمینه تصفیه پساب‌های نفتی دارند. به‌دلیل اندازه حفره مناسب (معمولا در محدوده ۵۰-۲ نانومتر) و قابلیت حذف قطرات نفت امولسیون شده، فرآیند اولترافیلتراسیون غشایی بدون هرگونه فرآیند امولسیون زدایی به عنوان روشی موثر و مرحله پیش تصفیه، برای تصفیه پساب های نفتی قبل از فرآیندهای نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس به‌کار گرفته می شوند [۴]. با توجه به کاربرد گسترده اولترافیلتراسیون غشایی در زمینه تصفیه پساب های نفتی، غشاهای اولترافیلتراسیون گوناگونی مورد استفاده قرار می گیرند. افزایش غلظت پلیمر در محلول قالب گیری غشا اغلب تخلخل و شار غشا را کاهش می دهد. غلظت های متداول غشاهای اولترافیلتراسیون در محدوده ۲۰-۱۵٪ وزنی می باشند [۵]. برای تصفیه پساب‌های نفتی و فرآیندهای تصفیه ای که نمی توان از غشاهای پلیمری استفاده نمود از غشاهای سرامیکی استفاده می شود. هزینه نسبتا بالای مواد خام غشاهای سرامیکی، ساخت سیستم چندلایه پیچیده و سطح پایین غشا از معایب غشاهای سرامیکی می باشد. در تصفیه حجم عظیمی از سیالات آلوده با استفاده از فناوری غشایی، غشاهای سرامیکی از لحاظ اقتصادی مطلوب می باشند. امروزه غشاهای سرامیکی بازده جداسازی بالایی را برای فرآیندها فراهم می نمایند؛ این در حالیست که شار عبوری از فرآیند پایین می‌باشد [۶]. غشاهای پلیمری به دلیل مقاومت حرارتی و پوششی، ساختار حفره پایا و بی اثر بودن شیمیایی کاربرد زیادی در زمینه تصفیه پساب های نفتی دارند. غشاهای غیرآلی مانند غشاهای سرامیکی و کربنی نیز به‌دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالا کاربرد ویژه‌ای در زمینه تصفیه پساب‌های نفتی پیدا نموده‌اند. غشاهای پلیمری به دلیل ارزان و آسان بودن روش ساخت آن‌ها هنوز هم کاربرد گسترده ای در زمینه تصفیه پساب‌های نفتی دارند. فناوری های غشایی به‌دلیل عدم استفاده از مواد شیمیایی برای شکست امولسیون‌ها، تسهیل عملیات تصفیه و وجود دستگاه‌های خودکار نقش مهمی را در تصفیه پساب‌های نفتی ایفا می‌نمایند [۴].

### تصفیه پساب های نفتی با استفاده از فناوری های غشایی

فرآیندهای فیلتراسیون غشایی با بکارگیری غشاهای نیمه تراوا و با ایجاد اختلاف فشار، ذرات جامد موجود در پساب را حذف می نمایند. اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون دو روش فیلتراسیون معمول مورداستفاده می باشند. امکان استفاده از غشاهای اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون به عنوان پیش تصفیه اسمز

[1] skimming
[2] dissolved air floatation

معکوس در یک سیستم ترکیبی، از جدیدترین روش‌هایی است که به جهت اطمینان از شرایط کیفی آب خروجی، برای بازیافت پساب های نفتی و روغنی به عنوان آب های صنعتی استفاده می شود. غشاهای اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون می توانند ذرات جامد، مواد معلق و کلوییدی، باکتری ها، ترکیبات آلی و تا حدودی نمک های محلول را حذف نمایند اما غشاهای اسمز معکوس به عنوان مکمل، می توانند به طور کامل نمک های محلول را حذف نمایند [۵]. هنگامی که فرآیندهای اولترافیلتراسیون برای احیاء و تصفیه مولکول های درشت مورد استفاده قرار می گیرند جریان خروجی از فرآیند مطابق با استانداردهای لازم برای تخلیه به محیط زیست می باشد [۷].

**الف) به‌کارگیری غشاهای اولترافیلتراسیون نانوکامپوزیتی لوله ای برای تصفیه پساب های نفتی**

Yan و همکاران [۳] از پلی وینیلیدن فلوراید[1] تجاری برای ساخت غشاء استفاده نمودند. نانوذرات آلومینای ۱۰ نانومتری به محلول‌های پلی وینیلیدن فلوراید اضافه و از پساب میادین نفتی به عنوان خوراک استفاده نمودند. به‌دلیل عدم تشکیل لایه ژلاتین روی سطح غشاها، در ابتدای فیلتراسیون غشایی، کیفیت آب خروجی از غشا چندان مطلوب نبود. با پیشرفت فرآیند، به‌دلیل تمرکز آلاینده‌ها و قطبی شدن سطح غشا، لایه ژلاتینی روی سطح غشا تشکیل شد. لایه ژلاتین تشکیل شده روی سطح غشا مانع از ورود ذرات آلاینده به درون حفره های غشا شده و این امر منجر به کاهش شار غشا گردید.

**ب) کاربرد غشاهای پلی سولفون برای اولترافیلتراسیون امولسیون پایدار نفت در آب**

Chakrabarty و همکاران [۸,۲] برای ساخت محلول قالب گیری، میزان مشخصی از پلیمر پلی سولفون را به همراه پلی وینیل پیرولیدن و پلی اتیلن گلایکول در دو حلال NMP[2] و DMAC[3] حل نمودند. از نفت خام پالایشگاه نفت برای تهیه نمونه خوراک استفاده شده است. به دلیل فعال کننده های سطحی موجود در نفت خام، از هیچ گونه ماده فعال سطحی برای تهیه امولسیون نفت در آب، استفاده نشده است. نتایج آزمایش‌ها نشان می دهند که با افزایش فشار تراغشایی، شار عبوری از غشا افزایش می یابد. ارتباط میان شار و فشار تراغشایی به دلیل وجود مقاومتی افزون بر مقاومت غشایی، کاملا خطی نیست. میزان گرفتگی غشاهای مختلف عامل مهمی برای تغییر شار درنظر گرفته می شود. نتایج حاکی از آن است که تخلخل، توزیع اندازه حفره و ساختار زیرلایه غشا نقش مهمی در تعیین شار عبوری از غشا ایفا می نمایند. بر اساس نتایج آزمایش‌ها، فشار عملیاتی بر حسب شار عبوری بهینه و حداکثر میزان پس دهی با حداقل میزان گرفتگی غشا تعیین می گردد [۸,۲]. با افزایش غلظت نانوذرات اکسید تیتانیم به محلول پلیمری، تعداد حفره های لایه پوسته (در مقایسه با غشاهای پلی سولفون بدون نانوذرات) را می توان افزایش داد [۹].

[1] polyvinylidene fluoride (PVDF)
[2] N-methyl pyrrolydone (NMP)
[3] N,N-dimethylacetamide (DMAC)

**ج) تاثیر غلظت افزودنی‌ها بر خصوصیات و عملکرد غشاهای اولترافیلتراسیون پلی وینیلیدن فلوراید[1] در تصفیه پساب‌های نفتی**

غشاهای الیاف توخالی اولترافیلتراسیون پلی وینیلیدن فلوراید مورد استفاده در این آزمایش، برای تصفیه پساب‌های نفتی ساخته شده اند. به دلیل بالابودن مساحت ویژه و آب دوستی نانوذرات اکسید تیتانیم، شار افزایش می یابد. در ابتدا، زاویه تماس غشاهای الیاف توخالی پلی وینیلیدن فلوراید با افزایش غلظت اکسید تیتانیم کاهش می یابد اما با افزایش بیش‌تر غلظت اکسید تیتانیم (بیش‌تر از ۱/۹۵٪ وزنی) زاویه تماس افزایش می یابد. این ذرات آب دوست جذب شده روی سطح غشا خاصیت آب دوستی غشا را افزایش می‌دهند. بنابراین خاصیت آب دوستی فاکتور مهمی در عملکرد غشا محسوب می گردد.

**د) عملکرد غشاء پلی اتر سولفون در تصفیه پساب های نفتی**

پلی اتر سولفون مهم‌ترین پلیمری است که به طور وسیع در زمینه های جداسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. غشاهای پلی اترسولفون پایداری حرارتی بسیار بالایی علاوه بر خصوصیات مکانیکی ارائه می دهند اما معایبی نیز دارند. مشکل اصلی این غشاها آب گریز بودن نسبی آن‌ها است [۱۱]. مطالعات مختلف انجام‌شده در زمینه غشاها توسط Van der Bruggen [۱۲] و Khulbe و همکاران [۱۳] نشان می دهند که گرفتگی غشا ارتباط مستقیمی با آب‌گریزی آن دارد. اساسا گرفتگی غشا به وسیله جذب سطحی حل‌شونده‌های غیرقطبی ذرات آب‌گریز یا باکتری ایجاد می شود که این امر مشکل بزرگی در فیلتراسیون غشا است که منجر به مصرف انرژی بالاتر، طول عمر کوتاه‌تر و عملکرد غیرقابل پیش بینی غشاء می شود. افزودنی های ضدحلال[2] مانند متانول، اتانول، پروپانول، دی اتیلن گلایکول و آب یون زدایی شده برای تهیه غشاهای الیاف توخالی پلی اتر سولفون مورد استفاده قرار می گیرند [۸]. Rahman و همکاران [۱۴] تاثیر Tetronic 1307[3] (به عنوان افزودنی) را روی ریخت شناسی و عملکرد غشاهای الیاف توخالی متخلخل پلی‌اترسولفون مورد بررسی قرار داده اند و به این نتیجه رسیدند که افزایش غلظت افزودنی، آب دوستی غشا را افزایش می دهد.

Amirilargani و همکاران [۱۵] تاثیر Tween 80[4] را به عنوان یک افزودنی آب دوست روی ریخت شناسی و عملکرد غشاهای نامتقارن پلی اتر سولفون حاصل از محلول قالب گیری PES/PEG/NMP مورد بررسی قرار داده اند. حلالیت پایین Tween 80 که به عنوان یک سورفاکتانت آب دوست به حلال هایی مانند DMAC و NMP اضافه می شود عامل مهمی برای تغییر شکل و عملکرد غشاها می باشد. اندازه حفره و تخلخل غشاهای اولترافیلتراسیون از عوامل مهمی می باشند که شار و پس‌دهی ذرات را تحت تاثیر قرار می‌دهد. با افزایش افزودنی آب‌دوست Tween 80 به محلول قالب گیری، فضاهای خالی بزرگی در ساختار

[1] PVDF
[2] Non-Solvent
[3] ماده فعال سطحی غیریونی است که ۱۰۰٪ فعال و غیرسمی است.
[4] Tween 80 (Polyoxyethylenesorbitanmonooleate) یک ماده فعال سطحی آب دوست غیریونی است.

غشا ایجاد و غشا ساختاری متخلخل پیدا می کند [۱۵]. خصوصیات غشا تحت تاثیر افزایش اکسید تیتانیم به محلول قالب گیری پلیمر قرار می گیرد. با افزایش نانوذرات اکسید تیتانیم آب دوستی سطح غشا، پایداری حرارتی و خصوصیات مکانیکی غشا ارتقا می یابد. افزایش بیش از اندازه نانوذرات اکسید تیتانیم منجر به کاهش استحکام مکانیکی غشا می گردد. افزایش مناسب نانوذرات اکسید تیتانیم قابلیت ضدگرفتگی غشاء پلی اتر سولفون را بهبود می بخشد [۱۶].

به طور کلی نتیجه گیری مطالعات نشان می دهد که آب‌گریزبودن سطح غشاها موجب بروز مشکلاتی در فرآیندهای غشایی از قبیل بالارفتن میزان گرفتگی و افزایش انرژی و هزینه می گردد. به همین دلیل این غشاها با استفاده از روش‌های مختلف اصلاح می شوند. با استفاده از غشاهای پلیمری آب دوست می‌توان عملکرد غشا و جداسازی نفت از آب را ارتقا بخشید. نانوذرات آب دوست می توانند قابلیت غشاهای پلیمری را بهبود بخشند. از میان فرآیندهای گوناگون فناوری غشایی، اولترافیلتراسیون دارای حداکثر میزان پس‌دهی نفت می باشد. بدین ترتیب اولترافیلتراسیون غشایی کاربردی وسیع در زمینه تصفیه پساب‌های نفتی دارد. ساده‌ترین روش برای اصلاح و تغییر ساختار غشاها، استفاده از افزودنی‌ها در محلول‌های قالب-گیری غشاء می باشد. افزایش غلظت مناسب افزودنی به محلول پلیمری، تاثیرات چشمگیری در ساختار و عملکرد غشاء ایجاد می نماید. در فرآیندهای فیلتراسیون غشایی، ریخت شناسی سطح غشا تاثیر بسیار زیادی بر عملکرد جداسازی دارد. غشاهای اولترافیلتراسیون با استفاده از پلیمرهایی مانند پلی سولفون، پلی‌اترسولفون به همراه نانوذرات اکسید تیتانیم و آلومینا نقش موثری در زمینه تصفیه پساب های نفتی ایفا می کنند. یکی از آسان‌ترین و موثرترین روش برای بهبود خواص غشا، ترکیب کردن پلیمرها در محلول قالب گیری غشا می باشد [۱۷]. جدول ۱ نتایج حاصل از پژوهش های انجام شده در زمینه تصفیه پساب‌های نفتی را نشان می دهد. با توجه به جدول ۱، در اکثر تحقیقات انجام شده در زمینه تصفیه پساب نفتی از غشاهای صفحه تخت استفاده شده است که عملکرد پایینی در قیاس با غشاهای الیاف توخالی دارند.

## تصفیه پساب‌های نفتی با استفاده از غشاء نانوساختار الیاف‌توخالی پلی‌اترسولفون

### الف) هدف از انجام این تحقیق

بررسی پارامترهای عملیاتی موثر بر عملکرد غشا و دست‌یابی به حداکثر پس‌دهی به همراه حداکثر شار از اهداف این تحقیق می باشد. به‌دلیل کاربرد گسترده و موثر غشاهای پلی‌اترسولفون در زمینه تصفیه پساب‌های نفتی، در این تحقیق عملکرد غشاهای الیاف‌توخالی پلی‌اترسولفون در تصفیه پساب های نفتی بررسی شده است. غشاهای الیاف توخالی به‌دلیل نسبت سطح به حجم بالا کاربرد گسترده ای در زمینه تصفیه پساب‌ها دارند [۱۱]. بیش‌تر تحقیقات انجام شده در زمینه تصفیه پساب های نفتی با استفاده از غشاهای صفحه تخت صورت گرفته است؛ این در حالیست که تحقیق موثری در زمینه تصفیه پساب های نفتی با استفاده از غشاهای الیاف توخالی پلی اتر سولفون انجام نشده است. بنابراین ساخت غشاهای الیاف توخالی و به‌کارگیری آن در تصفیه پساب‌های نفتی و حذف موثر ترکیبات گازوییل از آب از نوآوری های این

تحقیق است. تعیین پارامترهای عملیاتی موثر برای دست‌یابی به حداکثر پس دهی و شار از دیگر اهداف این تحقیق می باشد.

**جدول ۱. نتایج حاصل از پژوهش های انجام‌شده در زمینه تصفیه پساب‌های نفتی**

| غلظت پساب (میلی‌گرم بر لیتر) | درصد پس دهی نفت/روغن | شار عبوری (لیتر بر متر مربع در ساعت) | | غشاء مورداستفاده | مرجع |
|---|---|---|---|---|---|
| ۲۰۰ | ۹۳ | $M_6$ | ۱۱۳ | غشاء صفحه تخت پلی‌سولفون | Chakrabarty و همکاران [۲] |
| ۱۰۰ | ۹۷/۸ | $M_1$ | ۷۱ | | |
| ۱۵/۵ | ۹۸/۴ | ۱۷۰ | | غشاء لوله‌ای پلی وینیلیدن فلوراید/آلومینا ($Al_2O_3$ - PVDF) | Li و همکاران [۱] |
| ۱۰۰ | ۹۴/۴ | ۱۲۶/۱ | | غشاء صفحه تخت پلی سولفون اصلاح‌شده | Chakrabarty و همکاران [۸] |

**ب) مواد**

غشاء مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها، غشاء الیاف توخالی نانوساختار پلی اتر سولفون می باشد که توسط دستگاه تخ تاب مدرن ساخته شده است. برای ساخت امولسیون گازوییل در آب از گازوییل صنعتی، شوینده ظرف‌شویی (شوینده ظرف‌شویی ساخت شرکت نشاط) و آب بدون یون با هدایت الکتریکی ۲/۹ میکروزیمنس بر سانتی‌متر استفاده شده است. برای تهیه محلول شوینده غشا از اتیلن دی آمین ترا استیک اسید [1] و سدیم دو دسیل سولفات (SDS) استفاده شده است.

**ج) مشخصات غشاها**

تخلخل، اندازه حفره و زاویه تماس آب با سطح خارجی غشاهای الیاف توخالی تهیه شده در جدول ۲ نشان داده شده است. شعاع متوسط حفره های غشا با استفاده از شار آب خالص محاسبه می شود. یکی از مهم‌ترین خصوصیات غشاها آب دوستی سطح است که می تواند شار و گرفتگی غشاها را تحت تاثیر قرار دهد. تخلخل غشاهای تهیه شده در محدوده ۰/۷۸-۰/۷۱ می باشد. نفوذپذیری غشاهای متخلخل با استفاده از اندازه حفره ها و ساختار غشا تعیین می گردد.

[1] EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid)

**جدول ۲. مشخصات غشاهای الیاف‌توخالی پلی‌اترسولفون**

| غشاء | زاویه تماس آب | شعاع حفره (نانومتر) | تخلخل (٪) | قطر داخلی (میلی متر) | قطر خارجی (میلی متر) |
|---|---|---|---|---|---|
| $M_1$ | - | ۱۵/۶ | ۷۸ | ۰/۳ | ۰/۵ |
| $M_2$ | ۷۷/۱۳ ± ۱/۲۸ | ۸/۲۹ | ۷۷ | ۰/۵۵ | ۰/۷۵ |
| $M_3$ | ۸۲/۱۷ ± ۱/۹۸ | ۷/۴۳ | ۷۵ | ۰/۵ | ۰/۷۵ |
| $M_4$ | ۸۳/۱۶ ± ۱/۹۶ | ۶/۷۰ | ۷۱ | ۰/۵ | ۰/۸۰ |

**د) تهیه پساب نفتی**

با توجه به پایین بودن غلظت ترکیبات نفتی در پساب‌های نفتی، محلول‌های با غلظت های گوناگون بر حسب میلی گرم بر لیتر تهیه شده است. پس از وزن نمودن گازوییل، شوینده و آب بدون یون، مواد به‌وسیله همزن مکانیکی با سرعت ۲۶۵۰ دور بر دقیقه به شدت مخلوط می شوند تا محلول کاملا پایا و سفیدرنگی ایجاد گردد. پساب های نفتی دقایقی قبل از هر آزمایش تهیه شده اند. محلول‌های مورداستفاده برای انجام آزمایش‌ها کاملا پایدار بوده و فاقد هرگونه علائم دوفازی شدن بوده اند. پساب مورداستفاده برای انجام آزمایش‌ها، پساب سنتزشده با غلظت های متفاوت (گازوییل + آب بدون یون + شوینده ظرف‌شویی) می‌باشد که دقایقی قبل از انجام آزمایش به صورت روزانه تهیه شده است. مشخصات آزمایش‌ها و محدوده فشار کاربردی در جدول ۳ نشان داده شده است.

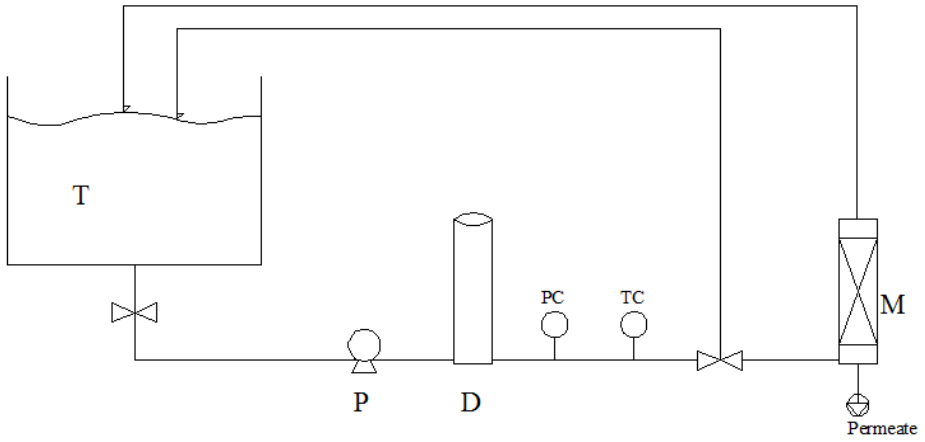
**جدول ۳. مشخصات آزمایش ها و محدوده فشار کاربردی برای هر غشا**

| غشا | غلظت گازوییل در خوراک (mg/Lit[۳]) | فشار (bar[۲]) | دما ($^oC$[۱]) |
|---|---|---|---|
| $M_1$ | ۹۰۰ ،۶۰۰ ،۳۰۰ | ۳ ،۲ ،۱ | ۲۷ |
| $M_2$ | ۹۰۰ ،۶۰۰ ،۳۰۰ | ۳ ،۲ ،۱ | ۲۷ |
| $M_3$ | ۹۰۰ ،۶۰۰ ،۳۰۰ | ۳ ،۲ ،۱ | ۲۷ |
| $M_4$ | ۹۰۰ ،۶۰۰ ،۳۰۰ | ۱ | ۲۷ |

[۱] درجه سانتی‌گراد
[۲] بار
[۳] میلی گرم بر لیتر

**ح) ارزیابی شار عبوری و پس‌دهی پساب نفتی**

شار عبوری و پس‌دهی غشاهای نانوساختار الیاف توخالی پلی اتر سولفون با استفاده از تجهیزات آزمایشگاهی اولترافیلتراسیون جریان متقاطع برای غلظت‌های متفاوتی از خوراک در فشارهای گوناگون اندازه گیری شده است. نمایی از تجهیزات آزمایشگاهی در شکل ۱ نشان داده شده است. تمامی آزمایش‌ها در درجه حرارت ۲۷ درجه سانتی‌گراد انجام شده است. پساب های سنتزشده مورد استفاده کاملا پایا بوده و فاقد هرگونه ناپایداری می باشد. تمامی آزمایش‌ها برای حدود دو ساعت به‌طور پیوسته انجام می شوند. پس از حدود ۴۵ دقیقه از پایاشدن شار عبوری در فشار موردنظر، تست های مورد نظر آغاز می شود. پس از پایاشدن شار، سرعت های متفاوت جریان خوراک (از سرعت جریان بالا به پایین) مورد ارزیابی قرار می گیرد. آنالیز جریان عبوری از غشا با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS در طول موج ۲۰۰ نانومتر انجام می شود.




**شکل ۱. نمایی از فرآیند اولترافیلتراسیون جریان متقاطع: T (مخزن خوراک)، P (پمپ)، D (نوسان گیر)، PC (فشارسنج)، TC (دماسنج)، M (ماژول غشایی)**

**و) مراحل شست و شوی غشاهای الیاف توخالی**

کاهش شار با زمان ناشی از گرفتگی غشاها در حین اولترافیلتراسیون پساب نفتی می باشد. گرفتگی حفره‌های غشاها می تواند شامل ترکیبی از انسداد اولیه حفرات توسط قطرات کوچک‌تر گازوییل موجود در امولسیون و رسوب لایه گازوییل روی سطح باشد به گونه ای که مساحت موثر غشاء تغییر کند. مراحل شست و شوی غشا بعد از هر آزمایش شامل موارد زیر است[۱]:

۱. شست و شو با محلول شوینده (آب + EDTA + SDS) در درجه حرارت ۴۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه

[۱] روند شست و شوی اشاره شده در مراجع (اغلب برای غشاهای صفحه تخت) برای غشاهای الیاف توخالی مورداستفاده در این تحقیق موثر نبوده است، از اینرو روند شست و شو بر اساس تجربیات آزمایشگاهی برای غشاها مورد استفاده قرار گرفته است.

۲. شست و شو با آب در درجه حرارت ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه
۳. شست و شوی معکوس با محلول شوینده (آب + EDTA + SDS) در درجه حرارت ۴۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه
۴. شست و شوی معکوس با آب در درجه حرارت ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه

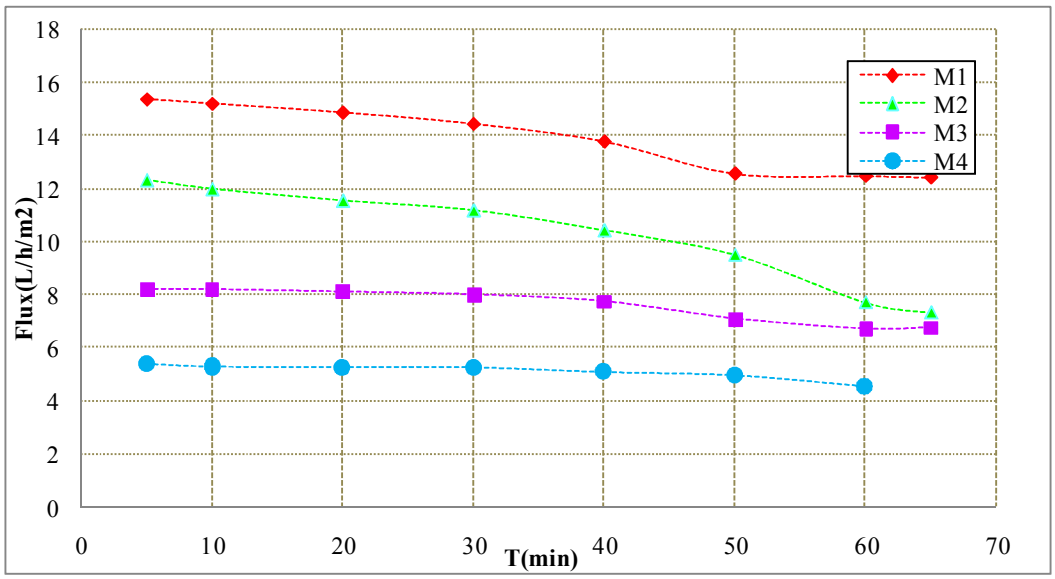
## نتایج و بحث

### الف) تاثیر پارامترهای عملیاتی بر شار عبوری

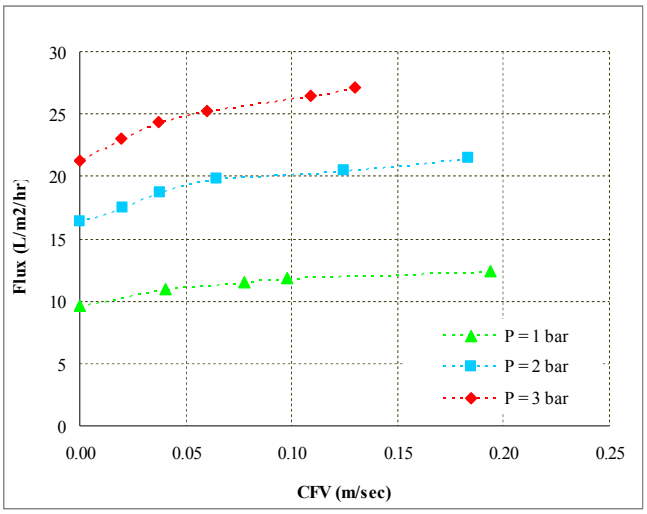
پارامترهای عملیاتی موثر بر شار عبوری و پس دهی شامل اختلاف فشار و سرعت جریان عرضی خوراک می‌باشند که مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته شده است.

### ب) تاثیر فشار عملیاتی خوراک بر میزان شار عبوری

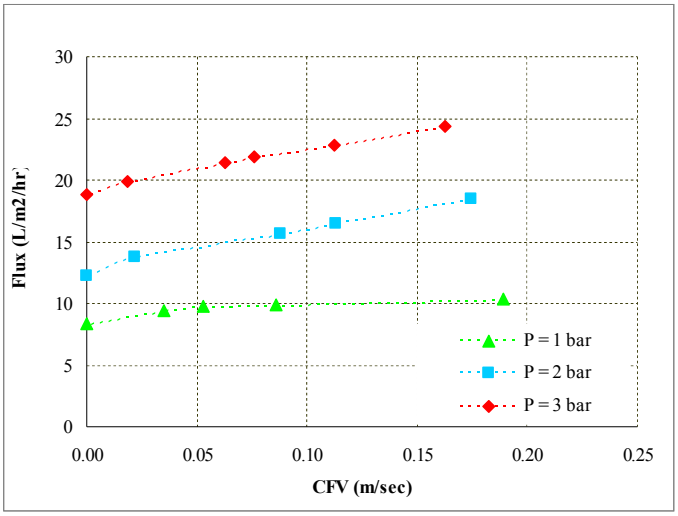
در این تحقیق و قبل از انجام هر آزمایش، میزان شار غشا با زمان اندازه گیری شده و پس از پایاشدن نسبی آن، آزمایشات مربوط به تعیین شار عبوری و پس‌دهی انجام می پذیرفت. به عبارت دیگر پس از ایجاد گرفتگی اولیه غشا ناشی از رسوب ذرات گازوییل آزمایشات اصلی انجام می پذیرفت. در شکل ۲ این نمودارها برای غشاهای مختلف و در فشار ثابت ۱ bar نمایش داده شده است و بیانگر این مطلب می باشد که پس از حدود یک ساعت رفتار غشاها پایا خواهد شد. با گذشت زمان، به‌دلیل پلاریزاسیون غلظتی و گرفتگی، شار غشا کاهش می یابد [۱۱].



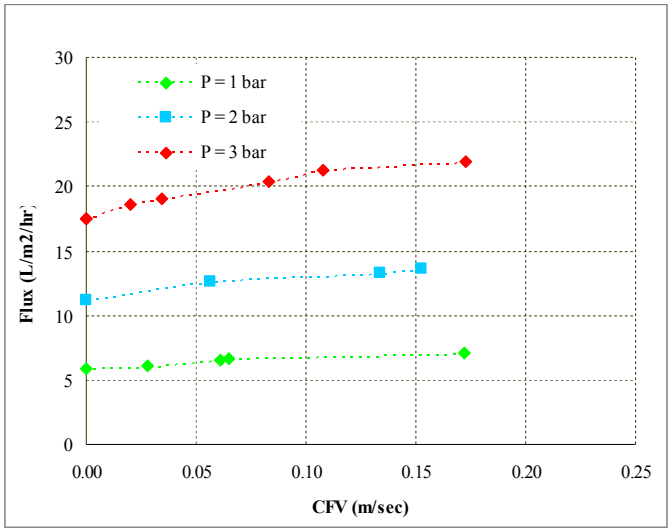

**شکل ۲. تغییرات شار عبوری از غشا بر حسب زمان**




(الف)

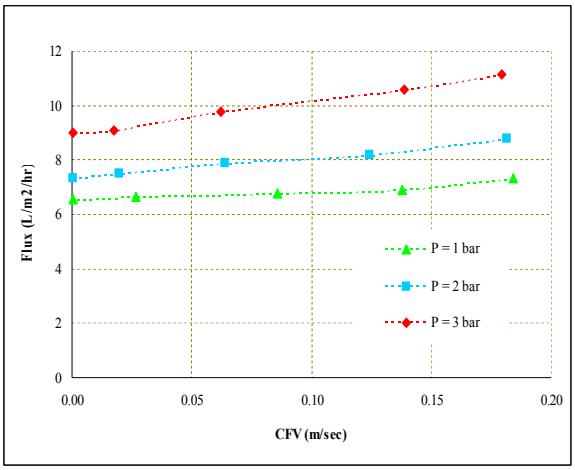



(ب)

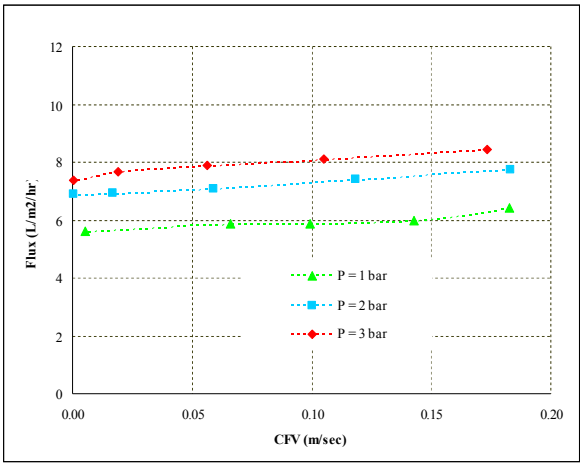



(ج)

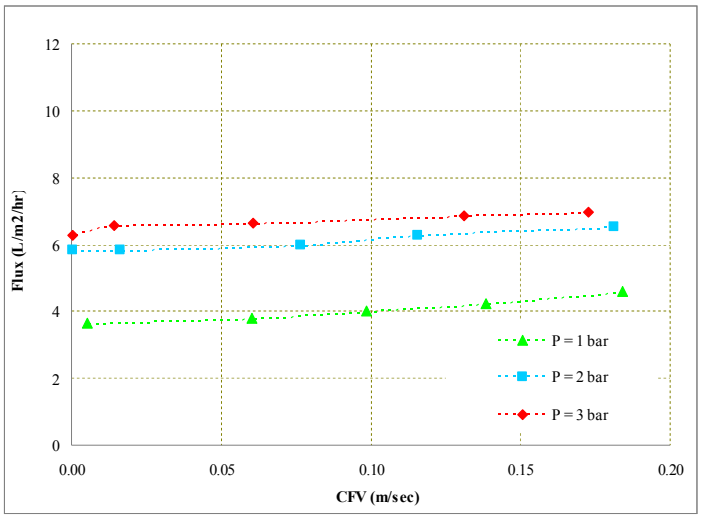
**شکل ۳. تاثیر فشار عملیاتی خوراک بر شار عبوری از غشاء $M_1$ برای (الف) غلظت خوراک ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر گازوییل، (ب) غلظت خوراک ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر گازوییل، (ج) غلظت خوراک ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر گازوییل**




(الف)

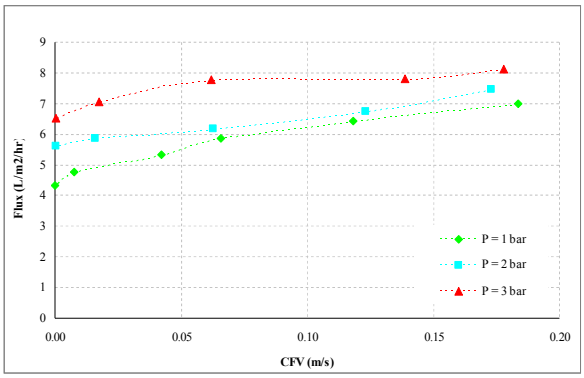



(ب)

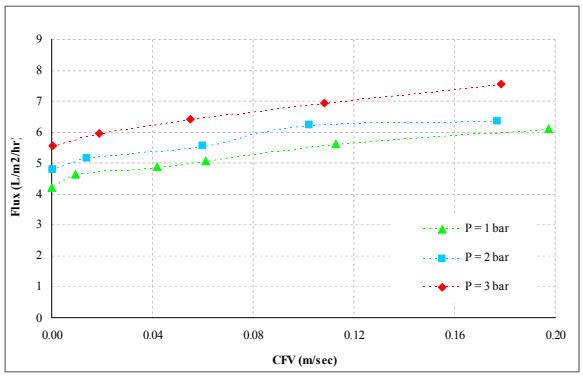



(ج)

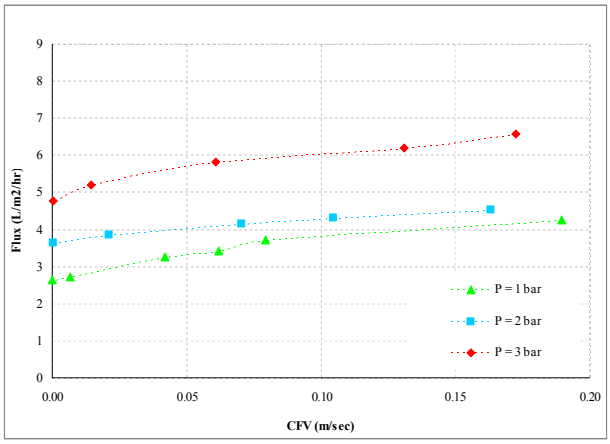
**شکل ۴. تاثیر فشار عملیاتی خوراک بر شار عبوری از غشاء $M_2$ برای (الف) غلظت خوراک ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر گازوییل، (ب) غلظت خوراک ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر گازوییل، (ج) غلظت خوراک ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر گازوییل**




(الف)




(ب)




(ج)

**شکل۵. تاثیر فشار عملیاتی خوراک بر شار عبوری از غشاء $M_3$ (الف) غلظت خوراک ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر گازوییل، (ب) غلظت خوراک ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر گازوییل، (ج) غلظت خوراک ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر گازوییل**

افزایش فشار منجر به افزایش شار از یک سو و افزایش گرفتگی از سوی دیگر می گردد. افزایش فشار منجر به گرفتگی شدید حفرات و فشرده شدن ذرات آلاینده روی سطح غشا می شود. فشار بهینه عملیاتی در آزمایش‌ها فشاری است که حداکثر شار با حداقل گرفتگی همراه باشد [۱۸]. شکل های ۵-۳ تغییرات شار عبوری از غشا بر حسب فشار عملیاتی برای غلظت های گوناگون خوراک در سرعت جریان های عرضی مختلف[1] را به‌ترتیب برای غشاهای $M_1$، $M_2$، $M_3$ نشان می دهد. با توجه به شکل های ۵-۳، شار عبوری از غشاها با افزایش سرعت جریان عرضی خوراک و فشار افزایش می یابد. اختلاف فشار زیاد منجر به متراکم شدن لایه کیک ایجادشده بر روی سطح غشاء و کاهش شار عبوری با زمان می گردد. از طرفی اختلاف فشار بالا مستلزم هزینه عملیاتی بیش‌تر و طول عمر پایین غشا می باشد. با افزایش فشار، گرفتگی غشاها افزایش می یابد؛ به‌طوری که فشار بالا منجر به گرفتگی شدید و برگشت ناپذیر غشاها خواهد شد

[1]Cross Flow Velocity (CFV)

[۱۱]. به عنوان نتیجه گیری کلی می توان اعلام نمود که اختلاف فشار زیاد منجر به بروز مشکلات متعددی در ماژول غشایی الیاف توخالی می گردد، از این‌رو فشار bar ۱ به عنوان شرایط بهینه برای انجام فرآیند در نظر گرفته شد.

**ج) تاثیر سرعت جریان عرضی خوراک بر شار عبوری از غشاهای مختلف**

در شکل ۶ تاثیر سرعت جریان عرضی خوراک بر شار عبوری از غشاهای مختلف در فشار بهینه bar ۱ نشان داده شده است. افزایش سرعت خوراک باعث کاهش مقاومت ناشی از پلاریزاسیون غلظتی و همچنین جلوگیری از نشست ذرات گازوییل روی غشا شده افزایش شار عبوری را به همراه خواهد داشت. با توجه به شکل ۶ درمی یابیم که با افزایش غلظت خوراک ورودی، تشکیل لایه کیک ایجادشده روی سطح افزایش یافته و شار عبوری از غشا کاهش می یابد. با افزایش اندازه حفره متوسط غشا، شار عبوری از غشا افزایش و به همراه آن میزان گرفتگی غشا رو به افزایش است (با توجه به کاهش شار عبوری از غشا با کاهش سرعت جریان عرضی خوراک قابل بیان است).

**د) تاثیر سرعت جریان عرضی بر پس‌دهی ذرات گازوییل**

شکل ۷ تاثیر سرعت جریان عرضی خوراک را بر میزان پس‌دهی غشاهای مختلف در فشار بهینه bar ۱ نشان می دهد. با افزایش سرعت جریان عرضی، ضریب انتقال جرم در لایه پلاریزاسیون غلظتی افزایش می یابد و میزان اختلاط را در نزدیکی سطح غشا بیش‌تر می کند و می تواند منجر به کاهش تجمع اجزاء خوراک در سطح غشا گردد. ماده تجمع یافته روی سطح غشا به درون توده مایع باز می گردد و پلاریزاسیون غلظتی روی سطح کاهش می یابد [۱۱]. به‌دلیل افزایش انتقال جرم در سرعت جریان های بالاتر خوراک، میزان پس دهی ذرات گازوییل تا حدودی کاهش می یابد، اما در این پژوهش به دلیل کوچک بودن اندازه حفرات غشاها، میزان پس دهی ذرات گازوییل در غشاهای مختلف یکسان و برابر ۱۰۰ درصد می باشد.

در جدول ۴ نتایج از حاصل از این پژوهش با نتایج سایر محققان در زمینه تصفیه پساب‌های نفتی مورد بررسی قرار گرفته است. به دلیل وجود لایه پوسته در دو طرف غشاهای الیاف توخالی پلی‌اترسولفون مورداستفاده در آزمایش‌ها میزان گرفتگی غشاها در مقایسه با غشاهای دیگر بالاتر و میزان فلاکس عبوری از آنها پایین‌تر از فلاکس عبوری از غشاهای صفحه تخت گزارش شده در پژوهش‌های دیگران می باشد، اما از سویی دیگر به‌دلیل همین ساختار میزان پس‌دهی غشاهای الیاف توخالی پلی‌اترسولفون حداکثر مقدار ممکن می باشد. به دلیل ساختار انگشت مانند حفرات غشاها، در اثر تغییر فشار سیستم ذرات گازوئیل تغییر شکل داده و به داخل حفرات غشا نفوذ می کنند و به دلیل قرارگرفتن بر روی دیواره حفرات، فلاکس آب عبوری را کاهش می دهند.

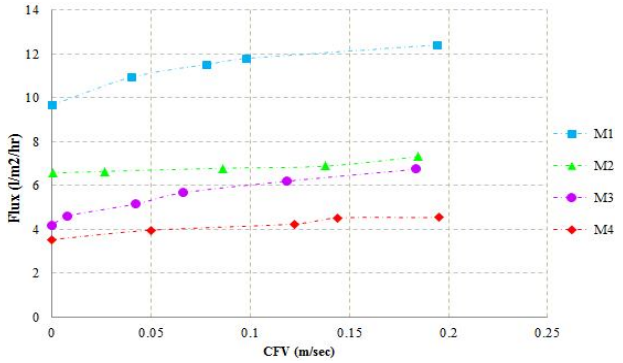
**جدول ۴. مقایسه نتایج این پژوهش با سایر پژوهش های انجام‌شده در زمینه تصفیه پساب‌های نفتی**

| فشار (bar[1]) | دما ($^oC$[2]) | غلظت پساب (میلی‌گرم بر لیتر) | درصد پس دهی نفت/روغن | شار عبوری | غشاء مورداستفاده | مرجع |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ۱/۵ | ۳۵ | ۹۹ | ۹۶/۹ | ۵۸ [3] $\frac{kg}{m^2\ hr}$ | غشاء پلی‌سولفون، (با اندازه حفره ۰/۲ میکرومتر) | رکابدار و همکاران [۱۹] |
| ۳ | ۳۵ | ۷۸ | ۶۵ | ۶۴[4] $\frac{L}{m^2\ hr}$ | غشاء صفحه تخت پلی‌سولفون | رکابدار و همکاران [۱۸] |
| ۳ | ۲۷ | ۳۰۰ | ۱۰۰ | ۲۷/۱ $\frac{L}{m^2\ hr}$ | غشای الیاف توخالی پلی اتر سولفون | پژوهش حاضر |

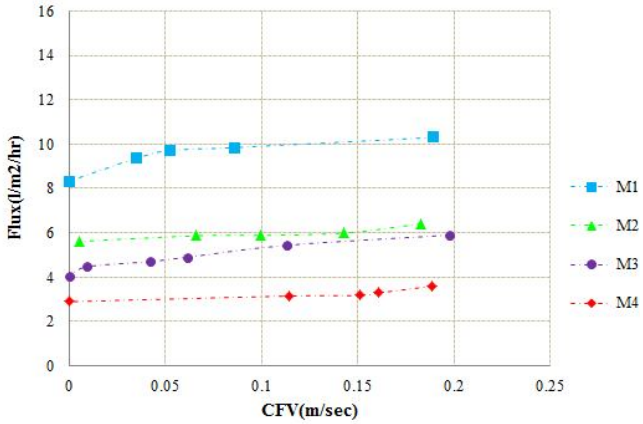
## نتیجه گیری

غشاء آب دوست پلی اتر سولفون با قابلیت جداسازی ۱۰۰ درصدی ترکیبات نفتی از آب، کاربرد وسیعی در زمینه تصفیه پساب‌های نفتی دارد. با افزایش غلظت خوراک ورودی تشکیل لایه کیک بر روی سطح غشا افزایش یافته و شار عبوری از غشا کاهش می یابد. با افزایش اندازه متوسط حفره غشا، شار عبوری از غشا و به همراه آن میزان گرفتگی غشا افزایش می یابد. در این تحقیق غشاء $M_1$، با داشتن حداکثر اندازه حفره (۱۵/۶ نانومتر)، حداکثر شار (۱۲/۴ $L/hr/m^2$) و پس‌دهی به عنوان غشاء بهینه انتخاب گردید. بر طبق نتایج به‌دست آمده، سیستم اولترافیلتراسیون مورداستفاده از موارد کاربردی برای تصفیه پساب پالایشگاه های نفت به شمار می رود. آب خروجی از سیستم اولترافیلتراسیون عاری از هرگونه مواد نفتی بوده و مطابق با استانداردهای لازم برای تخلیه به محیط زیست می باشد. غشاء نانوساختار الیاف توخالی پلی اتر سولفون با قابلیت بازیابی بالای شار عبوری، یکی از مهم ترین غشاهای کاربردی در زمینه تصفیه پساب های نفتی به‌شمار می آید.

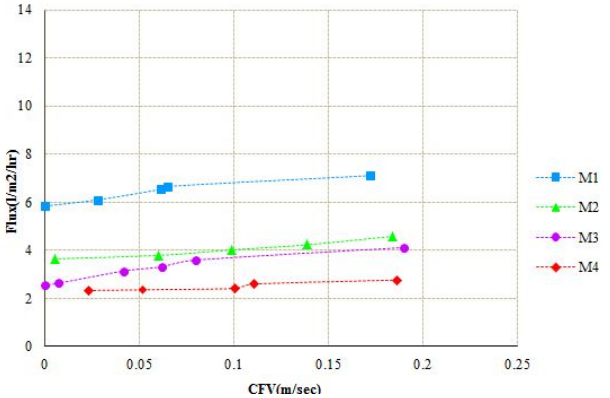
[1] بار
[2] درجه سانتی‌گراد
[3] کیلو گرم بر متر مربع در ساعت
[4] لیتر بر متر مربع در ساعت




(الف)

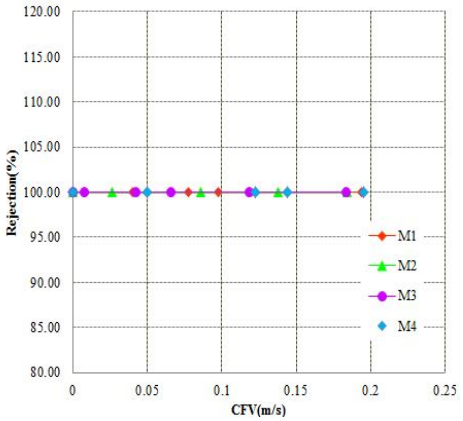



(ب)

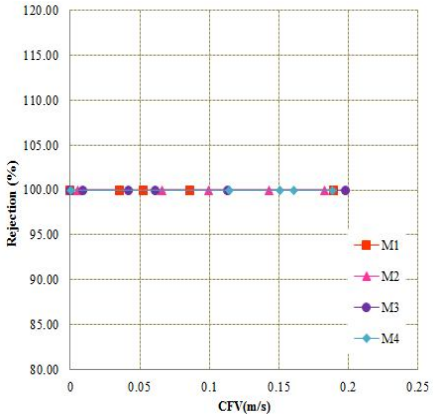



(ج)

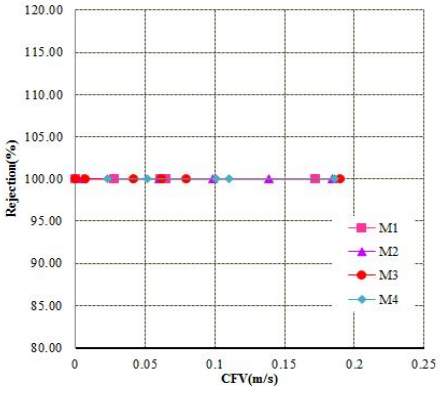
**شکل ۶. تاثیر سرعت جریان عرضی خوراک بر شار عبوری از غشاهای مختلف در فشار bar ۱ در غلظت های متفاوت گازوییل در خوراک (الف) غلظت خوراک ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر گازوییل، (ب) غلظت خوراک ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر گازوییل، (ج) غلظت خوراک ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر گازوییل**




(الف)




(ب)




(ج)

**شکل۷. تاثیر سرعت جریان عرضی خوراک بر میزان پس دهی در فشار بهینه bar ۱ (الف) غلظت خوراک ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر گازوییل، (ب) غلظت خوراک ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر گازوییل، (ج) غلظت خوراک ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر گازوییل**

## مراجع

1. Li Y.S., Yan L., Xiang C.B. and Hong L.J., Treatment of oily wastewater by organic-inorganic composite tubular ultrafiltration (UF) membranes, Desalination, Vol. 196, 2006, pp. 76-83.
2. Chakrabarty B., Ghoshal A.K. and Purkait M.K., Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane, Journal Of Membrane Science, Vol. 325, 2008, pp. 427-437.
3. Yan L., Hong S., Li Li M. and Li Y.S., Application of the $Al_2O_3$-PVDF nanocomposite tubular ultrafiltration (UF) membrane for oily wastewater treatment and its antifouling research, Separation And Purification Technology, Vol. 66, 2009, pp. 347-352.
4. Chen W., Peng J., Su Y., Zheng L., Wang L. and Jiang Z., Separation of oil/water emulsion using Pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes, Separation And Purification Technology, Vol. 66, 2009, pp. 591-597.
5. Baker R.W., Membrane technology and applications, 2004, 2nd edition, John Wiley & Sons, Ltd.
6. Benito J.M., Sanchez M.J., Pena P. and Rodriguez M.A., Development of a new high porosity ceramic membrane for the treatment of bilge water, Desalination, Vol. 214, 2007, pp. 91-101.
7. Jonsson A.S. and Tragardh G., Ultrafiltration application, Desalination, Vol. 77, 1990, pp. 135-179.
8. Chakrabarty B., Ghoshal A.K., Purkait M.K., Cross-flow ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion using polysulfone membranes. Chemical Engineering Journal, Vol. 165, 2010, pp. 447-456.
9. Yang Y., Zhang H., Wang P., Zheng Q. and Li J., The influence of nano-sized $TiO_2$ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. Journal of Membrane Science, Vol. 288, 2007, pp. 231–238.
10. Yuliwati E., Ismail A.F., Effect of additives concentration on the surface properties and performance of PVDF ultrafiltration membranes for refinery produced wastewater treatment, Desalination, Vol. 273, 2011, pp. 226-234.
11. Zhao C., Xue J., Ran F., Sun S., Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods. Progress in Materials Science, Vol. 58, 2013, pp. 76-150.
12. Van der Bruggen B., Chemical modification of polyethersulfone nanofiltration membranes: a review. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 114, 2009, pp. 630-642.
13. Khulbe K., Feng C., Matsuura T., The art of surface modification of synthetic polymeric membranes, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 115, 2010.,pp.855-895.
14. Rahman N.A., Sotani T., Matsuyama H., Effect of the addition of the surfactant Tetronic 1307 on poly(ether sulfone) porous hollow-fiber membrane formation, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 108, 2008, pp. 3411-3418.
15. Amirilargani M., Saljoughi E., Mohammadi T., Effects of Tween 80 concentration as a surfactant additive on morphology and permeability of flat sheet polyethersulfone (PES) membranes. Desalination, Vol. 249, 2009, pp. 837-842.
16. Wu G., Gan S., Cui L., Xu Y., Preparation and characterization of PES/$TiO_2$ composite membranes, Applied Surface Science, Vol. 254, 2008, pp. 7080-7086.
۱۷. غلامرضا باکری، زینب فلاح نژاد، مروری بر تصفیه پساب های نفتی با استفاده از فناوری غشایی، هشتمین کنگره ملی مهندسی عمران، بابل، ایران، اردیبهشت ۹۳.

۱۸. فاطمه رکابدار، عبدالحمید صلاحی، تورج محمدی، علی قشلاقی، کاربرد فرآیند فیلتراسیون غشایی در تصفیه پساب نفتی واحد پالایش نفت، مجله پژوهش نفت، سال بیستم، شماره ۶۳، ۷۱-۵۷، ۱۳۸۹.
۱۹. فاطمه رکابدار، علی رحمت پور، علی قشلاقی، تصفیه پساب های نفتی فرآیندهای پالایشی با استفاده از سیستم میکروفیلتراسیون غشایی، اولین کنفرانس پتروشیمی ایران، ۱۳۸۷.