

# تصفیه پساب‌های نفتی با استفاده از غشای نانوساختار الیاف توخالی پلی‌اتر سولفون

زینب فلاح نژاد، غلامرضا باکری\*، مصطفی رحیم‌نژاد

بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، دانشکده مهندسی شیمی

**چکیده:** پساب‌های نفتی پالایشگاه‌ها و مراکز پخش فرآورده‌های نفتی از مهم‌ترین آلوده‌کننده‌های محیط زیست در عصر حاضر می‌باشند که باید به رفع آن‌ها اقدام کرد. فناوری‌های غشایی به دلیل استفاده نکردن از مواد شیمیایی برای شکست تعلیق‌ها، ساده کردن عملیات تصفیه و وجود دستگاه‌های خودکار نقش مهمی را در تصفیه پساب‌های نفتی بازی می‌کنند. در این پژوهش عملکرد غشاهای کوناگون و همچنین غشای نانوساختار الیاف توخالی پلی‌اتر سولفون در تصفیه پساب نفتی بررسی شد. تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند فشار، غلظت و سرعت جریان خوراک بر روی عملکرد غشا بررسی شد. با افزایش فشار، میزان فشردگی و گرفتگی غشا افزایش و عملکرد غشا کاهش می‌یابد. بنابراین شرایط بهینه عملیاتی برای انجام آزمایش‌ها فشار ۱ bar و سرعت جریان بالا و غلظت پایین خوراک می‌باشد. یکی از مهم‌ترین مشکل‌هایی که در فرایندهای غشایی روی می‌دهد گرفتگی سطح غشا با ذره‌های درشت گازوییل می‌باشد. ذره‌های گازوییل بر روی سطح غشا جمع شده و منجر به تشکیل لایه ثانویه‌ای بر روی سطح غشا می‌شوند. تشکیل لایه ثانویه منجر به کاهش شار و افزایش پس‌دهی می‌شود. در فشارهای بالا (فشارهای ۲ bar و ۳ bar) اثرهای ناشی از گرفتگی غشا به طور کامل قابل‌دیدن می‌باشد به گونه‌ای که در فشارهای بالا، اختلاف شار با حالت غشای تازه بسیار زیاد می‌باشد. غشاهای مورد استفاده برای آزمایش‌ها با قابلیت جداسازی ۱۰۰ درصدی گازوییل از پساب، از پرکاربردترین غشاها در تصفیه پساب‌های نفتی به‌شمار می‌آیند.

**واژه‌های کلیدی:** مشکل‌های محیط زیستی، عملکرد غشاها، افزودنی‌های آب دوست، پساب‌های نفتی، غشای الیاف توخالی پلی‌اتر سولفون.

**KEY WORDS:** Environmental problems; Membrane performance; Hydrophilic additives; Oily wastewaters; Polyethersulfone hollow fiber membrane.

## مقدمه

۲۰ میکرون را به طور مؤثر حذف کنند. فناوری غشا توانسته است مشکل‌های ناشی از اندازه میکرونی پساب‌های نفتی را برطرف نماید [۱]. با وجود این که فناوری‌های غشایی بازده بسیار بالایی دارند غشاهای مورد استفاده به دلیل تشکیل لایه‌ای از نفت بر روی سطح، به آسانی توسط نفت آلوده می‌شوند [۲].

تعلیق‌های نفت در آب از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست می‌باشند که توسط پساب‌های صنعتی یا خانگی ایجاد می‌شوند. نتیجه‌ها و تجربه‌ها نشان می‌دهند که روش‌های مرسوم به‌سختی می‌توانند غلظت نفت را به ۱٪ غلظت اولیه کاهش دهند و از سویی این روش‌ها نمی‌توانند قطره‌های نفت با اندازه کمتر از

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: bakeri@nit.ac.ir

*Yuliwati* و *Ismail* [۸] غشاهای الیاف توخالی فراتصفیه PVDF را برای تصفیه پساب‌های نفتی مورد استفاده قرار دادند. پلیمر PVDF پلیمری نیمه بلوری است که برای تهیه غشاهای متخلخل و غیرمتخلخل مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹]. به منظور شکل دادن حفره‌های غشا، افزایش‌دهی آب دوست مانند تیتانیوم اکسید و لیتیوم کلرید تک آبه برای ساخت غشاهای الیاف توخالی استفاده شده است. با افزایش اندکی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید ساختار غشا بهبود چشمگیری می‌یابد. به دلیل بالابودن مساحت ویژه و آب دوستی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید، شار افزایش می‌یابد. قابلیت ترشوندگی غشا از عامل‌های مهمی است که می‌تواند شار و قابلیت ضد گرفتگی غشاها را تحت تأثیر قرار دهد. در ابتدا، زاویه تماس غشاهای الیاف توخالی PVDF با افزایش غلظت تیتانیوم اکسید کاهش می‌یابد اما با افزایش بیشتر غلظت اکسید تیتانیوم (بیشتر از ۱/۹۵٪ وزنی) زاویه تماس افزایش می‌یابد. این ذره‌های آب دوست جذب شده بر روی سطح غشا خاصیت آب دوستی غشا را افزایش می‌دهند [۸].

*Bodzek* و همکاران [۱۰] جداسازی نفت از تعلیق نفت در آب را به وسیله غشاهای صفحه تخت پلی سولفون اصلاح شده مورد بررسی قرار داده‌اند. نتیجه‌های آزمایش‌ها نشان می‌دهند که با افزایش فشار، شار عبوری از غشا افزایش می‌یابد. به دلیل وجود مقاومتی افزون بر مقاومت غشا، ارتباط میان شار و فشار تراغشایی کاملاً خطی نمی‌باشد. اگرچه میزان گرفتگی غشاهای گوناگون را می‌توان به عنوان یک عامل مهم برای تغییر نهایی شار در نظر گرفت، می‌توان گفت که در یک فشار ثابت شار عبوری با تخلخل غشا متناسب است. کاهش شار هنگامی بیشتر است که پس‌دهی نفت با افزایش فشار روندی کاهشی دارد. نتیجه‌های موجود نشان دهنده آن است که تخلخل، توزیع اندازه حفره و ساختار زیرلایه غشا نقش مهمی را در تعیین شار عبوری ایفا می‌کنند [۱۰].

*Sarfaraz* و همکاران [۱۱] سامانه پیوندی نانوغشای متخلخل به همراه کربن فعال پودری شکل را برای بررسی گرفتگی غشا مورد استفاده قرار داده‌اند. در ابتدا گرفتگی غشا با غلظت‌های پایین ذره‌های PAC<sup>(۳)</sup> افزایش می‌یابد، سپس با افزایش غلظت ذره‌های PAC گرفتگی به طور مؤثر کاهش می‌یابد. در غلظت بهینه PAC گرفتگی غشا کاهش و شار عبوری افزایش می‌یابد. شار عبوری از غشا با افزایش مقاومت لایه کیک تشکیل شده

پژوهشگران با استفاده از فناوری غشایی تصفیه پساب‌های نفتی با غلظت‌های متفاوت را مورد بررسی قرار داده‌اند. با توجه به نوع غشا، مواد موجود در خوراک و شرایط فرایند، عملکرد غشا با زمان تغییر خواهد کرد [۳]. به تازگی فرایندهای جداسازی بسیاری شامل فراتصفیه، نانوتصفیه و اسمز معکوس برای جداسازی نفت/آب به کار گرفته شده است [۴]. مهم ترین مشکل محیط زیست، پساب‌های تولیدی صنایع است که خطرهای گوناگونی برای محیط زیست ایجاد می‌کنند. استفاده از فرایندهایی مانند میکروفیلتراسیون، فراتصفیه، نانوتصفیه، اسمز معکوس و سامانه‌های ترکیبی با بازده اقتصادی بالا مطرح شده است. با استفاده از سامانه‌های ترکیبی فراتصفیه در مقایسه با روش‌های مرسوم پیش تصفیه غشا اسمز معکوس، میزان گرفتگی در غشا اسمز معکوس کمتر شده در نتیجه مصرف انرژی نیز کاهش می‌یابد. با توجه به کاهش تعداد دفعه‌های شست و شو در غشاهای اسمز معکوس، عمر غشا نیز افزایش می‌یابد. به طور تقریبی هزینه سرمایه گذاری برابر با روش‌های مرسوم بوده و هزینه عملیاتی به طور چشمگیری کاهش می‌یابد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که سامانه‌های ترکیبی فراتصفیه / اسمز معکوس<sup>(۱)</sup> برای حذف نفت و گریس موفق می‌باشند [۵]. ویژگی مناسب فرآورده‌ی خروجی از غشا، شرایط عملیاتی آسان و قابلیت ترکیب فرایند غشایی با برخی فرایندهای دیگر (جذب سطحی، فرایندهای شیمیایی، فرایندهای زیستی) و کنترل آسان تر سامانه از برتری‌های قابل قبول فناوری غشایی می‌باشند [۶].

### مروری بر پژوهش‌های انجام شده در زمینه تصفیه پساب‌های نفتی با استفاده از فناوری غشایی

از آنجایی که برای جداسازی تعلیق در فناوری غشایی به هیچ گونه ماده شیمیایی نیاز نیست، راندمان حذف COD<sup>(۲)</sup> در تصفیه غشایی پساب‌های نفتی به نسبت بالا بوده و راندمان تصفیه پساب به طور کامل منطقی می‌باشد. گرفتگی سطح غشا از مهم ترین محدودیت‌های فناوری غشایی می‌باشد. بهبود آب دوستی غشا می‌تواند گرفتگی بر روی سطح غشا را کاهش دهد. مطالعه‌ها نشان می‌دهد که افزون بر اختلاط پلیمرهای آلی، اختلاط پلیمرهای آلی و غیرآلی نیز مورد بررسی قرار گرفته است. افزایش پراکن‌های غیرآلی نفوذپذیری غشا را افزایش داده و ویژگی‌های سطح غشا را تغییر می‌دهند [۷].

(۱) UF/RO

(۳) Powdered Activated Carbon (PAC)

(۲) Chemical Oxygen Demand

در این گونه پودمان‌ها، غشاهای الیاف توخالی از برتری چشمگیری نسبت به غشاهای صفحه تخت در تصفیه پساب‌های نفتی برخوردارند.

### بخش تجربی

#### مواد

غشای مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها، غشای الیاف توخالی نانوساختار پلی اتر سولفون می‌باشد که توسط دستگاه رشته ساز<sup>(۲)</sup> و با روش تغییر فاز ساخته شده است. برای ساخت تعلیق از گازوییل صنعتی، شوینده ظرفشویی (ساخت شرکت نشاط) و آب یون زدایی شده با هدایت الکتریکی ۲/۹ میکروزیمنس بر سانتی‌متر استفاده شد. برای ساخت محلول شوینده غشا از اتیلن دی آمین ترا استیک اسید Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) و سدیم دو سولفات (SDS) استفاده شد.

#### ویژگی‌های غشاها

##### تخلخل غشا (ε)

تخلخل غشا عبارت است از نسبت حجم حفره‌های مجزا/جداشده به حجم کل غشا متخلخل. تخلخل غشا با استفاده از معادله (۱) محاسبه می‌شود [۱۳].

$$\varepsilon = \frac{\frac{(\omega_1 - \omega_r)}{\rho_w}}{(\omega_1 - \omega_r) + \frac{\omega_r}{\rho_p}} \quad (1)$$

که ε تخلخل غشا، ω<sub>1</sub> وزن غشای تر (بر حسب گرم)، ω<sub>2</sub> وزن غشای خشک (بر حسب گرم)، ρ<sub>p</sub> دانسیته پلیمر (بر حسب گرم بر سانتی‌متر مکعب) و ρ<sub>w</sub> دانسیته آب (بر حسب گرم بر سانتی‌متر مکعب) می‌باشند. برای تهیه غشاهای خشک و غشاهای تر، تعدادی غشا الیاف توخالی در نظر گرفته شدند. الیاف به مدت ۳ روز در متانول و سپس به مدت سه روز در آب قرار داده شدند. پیش از وزن کردن غشاهای تر، آب باقیمانده در داخل الیاف با جریان هوا خارج شد. غشاهای تر در آن خلا به مدت ۱۲ ساعت در درجه گرما ۴۰ درجه سلسیوس خشک شده و توزین شدند.

##### شعاع متوسط حفره (r<sub>m</sub>)

شعاع متوسط حفره با استفاده از روش سرعت جریان عبوری از غشا تعیین می‌شود که در آن شار آب خالص از غشای موردنظر

بر روی سطح غشا به سرعت کاهش می‌یابد. افزایش PAC می‌تواند کیفیت تصفیه پساب‌های نفتی را با استفاده از غشاهای پلیمری افزایش دهد. می‌توان نتیجه گرفت که غشاهای پلیمری برای تصفیه پساب‌های نفتی صنعتی مناسب می‌باشند [۱۱].

Yan و همکاران [۷] غشاهای فراتصفیه لوله‌ای PVDF را با استفاده از نانوذره‌های آلومینا مورد بررسی قرار داده‌اند. به دلیل بهبود آب دوستی غشاهای اصلاح شده، شار غشاهای فراتصفیه اصلاح شده همیشه بیشتر از شار غشاهای اصلاح نشده می‌باشد. نفوذپذیری و قابلیت رسوب پذیری بر روی سطح غشای اصلاح شده به طور چشمگیری بهبود یافته است. کاربرد گسترده غشاهای نانوکامپوزیتی در تصفیه پساب‌های نفتی، منجر به شار بالاتر، جذب کمتر آلاینده‌ها و بهبود عملکرد ضد گرفتگی می‌شود [۷].

Karakulski و همکاران [۱۲] از سامانه فراتصفیه لوله‌ای<sup>(۱)</sup> با استفاده از غشاهای سلولزی و غیرسلولزی بر روی تصفیه پساب‌های نفتی استفاده نموده‌اند. با استفاده از این سامانه، فراتصفیه نفت همراه در جریان عبوری به کمتر از ۱۰ میلی‌گرم بر دسی‌متر مکعب می‌رسد. جریان عبوری از غشاهای فراتصفیه لوله‌ای برای تخلیه به محیط زیست مناسب می‌باشند. با استفاده از غشاهای فراتصفیه لوله‌ای، پس‌دهی نفت و کاهش COD به ترتیب به ۹۹/۹٪ و ۹۱٪ می‌رسد [۱۲].

چکیده‌ای از کاربرد غشاهای گوناگون در تصفیه پساب‌های نفتی در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به جدول ۱، غشای صفحه تخت آب دوست پلی اتر سولفون با درصد پس‌دهی و شار دلخواه، کاربرد چشمگیری در زمینه تصفیه پساب‌های نفتی دارد و مخلوط نمودن افزودنی‌های مناسب مانند تیتانیوم اکسید آب دوست، منجر به بهبود عملکرد غشا می‌شود.

پژوهش‌های زیادی در زمینه تصفیه پساب‌های نفتی با استفاده از غشاهای صفحه تخت صورت گرفته است، این درحالی است که پژوهش مؤثری در زمینه تصفیه پساب‌های 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 مؤثر ترکیب‌های گازوییل از آب از نوآوری‌های این پژوهش است. تعیین پارامترهای عملیاتی مؤثر برای دستیابی به بیشترین پس‌دهی و شار از دیگر اهداف این پژوهش می‌باشد. با توجه به قسمت قسمت بودن سامانه و بهینه بودن رژیم‌های جریان در پودمان‌های الیاف توخالی و نسبت سطح به حجم بالا

(۱) آزمایش‌های فراتصفیه با استفاده از پلیمرهای polyvinyl chloride (PVP), polyacrylonitrile (PAN) و Cellulose Acetate (CA) انجام شده است.

(۲) Spinneret

جدول ۱- عملکرد غشاهای گوناگون در تصفیه پساب‌های نفتی.

مرجع	نوع فرایند	خوراک	غلظت خوراک	نوع پلیمر	پس دهی (%) <sup>(۱)</sup>		شار عبوری
					غشا	۹۷/۸	
Chakrabarty و همکاران [۱]	اولترافیلتراسیون	تعلیق نفت خام در آب	۱۰۰ ppm	پلی اتر سولفون	M <sub>1</sub> غشا	۹۷/۸	$71 \left( \frac{L}{m^2 h} \right)$
					M <sub>6</sub> غشا	۹۳	$113 \left( \frac{L}{m^2 h} \right)$
					M <sub>9</sub> غشا	۹۴/۶	$85 \left( \frac{L}{m^2 h} \right)$
					M <sub>12</sub> غشا	۹۵/۵	$60 \left( \frac{L}{m^2 h} \right)$
Sarfaraz و همکاران [۱۱]	اولترافیلتراسیون	پساب واحد نمک‌زدایی پالایشگاه تهران	ثابت و به‌صورت روزانه فراهم می‌شود	پلی اکریل نیتریل (PAN)	غلظت بهینه کربن فعال پودری شکل ۳۰۰ppm	-	$133/8 \left( \frac{L}{m^2 h} \right)$
Yan و همکاران [۷]	اولترافیلتراسیون	پساب میادین نفتی	۱۵/۵ ppm	پلی وینیلیدن فلورید PVDF	در این مقاله تنها بر روی عملکرد گرفتگی غشا بحث شده است.		
Yuliwati و همکاران [۸]	اولترافیلتراسیون	پساب پالایشگاه نفت	-	پلی وینیلیدن فلورید PVDF	PTL-0	۵۶ ۷۰	$27/07 \left( \frac{L}{m^2 h} \right)$
					PTL-5	۳۵ ۸۲	$30/35 \left( \frac{L}{m^2 h} \right)$
					PTL-10	۸۳ ۹۸	$82/50 \left( \frac{L}{m^2 h} \right)$
					PTL-15	۹۰ ۹۳	$50/47 \left( \frac{L}{m^2 h} \right)$
					PTL-20	۷۱ ۹۱	$51/62 \left( \frac{L}{m^2 h} \right)$
رکابدار و همکاران [۶]	میکروفیلتراسیون	پساب سنتزی <sup>(۲)</sup>	۹۹ ppm	پلی اتر سولفون	۹۶/۹		$88 \left( \frac{Kg}{m^2 h} \right)$
		پساب خروجی واحد API پالایشگاه تهران	۳۰۰۰ ppm	پلی اتر سولفون	۹۷/۱		$58 \left( \frac{Kg}{m^2 h} \right)$

گازوییل + آب یون‌زدایی شده + سورفکتانت (Tween 85) (۲) ، Rejection (۱)

جدول ۲- ویژگی‌های غشاهای مورد استفاده در پژوهش.

غشا	شعاع حفره (نانومتر)	تخلخل (%)	قطر داخلی (mm)	قطر خارجی (mm)
M <sub>1</sub>	۱۹/۴	۸۱	۰/۳	۰/۵
M <sub>2</sub>	۱۵/۶	۷۸	۰/۳	۰/۵
M <sub>3</sub>	۸/۲۹	۷۷	۰/۵۵	۰/۷۵

جدول ۳- ویژگی‌های آزمایش‌های انجام شده برای هر غشا.

غشا	غلظت گازوییل در خوراک (میلی گرم بر لیتر)	فشار عملیاتی (bar)	دما (درجه سلسیوس)
M <sub>1</sub>	۳۰۰.۶۰۰.۹۰۰	۱، ۲، ۳	۲۷
M <sub>2</sub>	۳۰۰.۶۰۰.۹۰۰	۱، ۲، ۳	۲۷
M <sub>3</sub>	۳۰۰.۶۰۰.۹۰۰	۱، ۲، ۳	۲۷

۱۰ دقیقه (مدت زمان لازم برای هم زدن ۱۰۰۰ گرم محلول) با سرعت ۲۶۵۰ دور بر دقیقه به شدت مخلوط شده‌اند تا محلول به طور کامل یکنواخت و سفیدرنگی ایجاد شود. پساب‌های نفتی چند دقیقه پیش از هر آزمایش تهیه شدند. محلول‌های مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها به‌طور کامل پایدار بوده و بدون هرگونه نشانه‌های دوفازی شدن بودند.

#### چگونگی انجام آزمایش‌ها

ویژگی‌های آزمایش‌ها و بازه‌ی فشار عملیاتی مورد استفاده برای هر آزمایش در جدول ۳ نشان داده شده است. آزمایش‌های جداسازی غشایی تعلیق‌های گازوییل در آب در سامانه آزمایشگاهی فراتصفیه با جریان متقاطع انجام می‌شود. شمایی از سامانه فراتصفیه مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است.

#### مراحل شست و شوی غشاهای الیاف توخالی

در زمان فراتصفیه پساب نفتی گرفتگی غشاها منجر به کاهش شار عبوری از هر غشا می‌شود. گرفتگی حفره‌های غشاها شامل ترکیبی از بسته شدن اولیه حفرها توسط قطره‌های کوچکتر گازوییل موجود در تعلیق و رسوب لایه گازوییل بر روی سطح می‌باشد. مراحل شست و شوی غشا پس از هر آزمایش شامل موارد زیر است<sup>(۱)</sup>:

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

تحت فشار ۰/۱ مگاپاسکال اندازه گیری می‌شود. این روش نشان می‌دهد که اندازه متوسط حفره متناسب است با ضخامت غشا ( $l$ ) که اختلاف میان شعاع خارجی و داخلی غشای الیاف توخالی می‌باشد. با توجه به معادله Guerout-Elford-Ferry (معادله (۲)) می‌توان شعاع متوسط حفره ( $r_m$ ) را محاسبه نمود [۱۳].

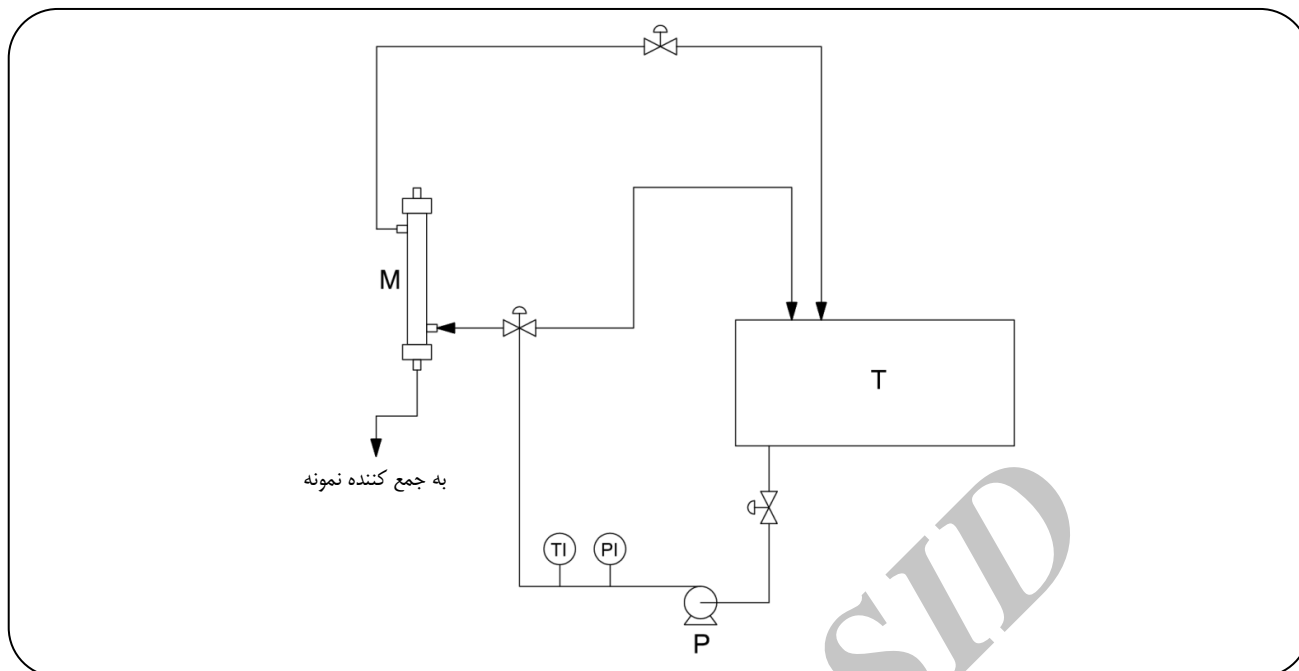
$$r_m = \sqrt{\frac{(2,9 - 1,75\varepsilon) \times \lambda \eta Q}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (2)$$

که  $\eta$  گرانیوی آب ( $8.9 \times 10^{-4}$  Pa.s)،  $l$  ضخامت غشا (متر)،  $\Delta p$  فشار عملیاتی (بر حسب پاسکال)،  $\varepsilon$  تخلخل غشا،  $Q$  حجم آب عبوری در واحد زمان ( $m^3/s$ ) و  $A$  مساحت مؤثر غشا ( $m^2$ ) می‌باشند. تخلخل، اندازه حفره و زاویه تماس آب با سطح خارجی غشاهای الیاف توخالی تهیه شده در جدول ۲ نشان داده شده است. تخلخل غشاهای تهیه شده در بازه‌ی ۸۱٪-۷۷٪ می‌باشد. نفوذپذیری غشاهای متخلخل متأثر از اندازه حفره‌ها و ساختار غشا می‌باشد.

#### تهیه پساب نفتی

با توجه به پایین بودن غلظت ترکیب‌های نفتی موجود در پساب‌های نفتی، محلول‌های با غلظت‌های گوناگون بر حسب میلی‌گرم بر لیتر تهیه شدند. نمونه‌های پساب بر حسب درصد وزنی (با استفاده از ترازو) تهیه شدند. پس از وزن کردن گازوییل، شوینده و آب یون‌زدایی شده، آن‌ها به وسیله همزن مکانیکی به مدت

(۱) روند شست و شوی اشاره شده در مراجع (بیشتر برای غشاهای صفحه تخت) برای غشاهای الیاف توخالی مورد استفاده در این پژوهش موثر نبوده است، از این رو روند شست و شو بر اساس تجربه‌های آزمایشگاهی برای غشاها مورد استفاده قرار گرفته است.



شکل ۱- شمایی از فرآیند اولترافیلتراسیون جریان متقاطع: T (مخزن خوراک)، P (پمپ)، PI (فشارسنج)، TI (دماسنج) و M (ماژول غشایی).

و ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر بود. کاهش شار<sup>(۱)</sup> با افزایش فشار می‌تواند به دلیل ایجاد لایه پلاریزاسیون غلظتی و مکانیسم‌های موجود برای بسته شدن حفره باشد. میزان کاهش شار در فشارهای بالا بیشتر از فشارهای پایین می‌باشد. خطی نبودن رابطه شار با فشار، به علت وجود مقاومت‌های اضافی (مقاومت به دلیل جذب سطحی و پلاریزاسیون غلظتی) می‌باشد [۱۵، ۱۶].

#### تأثیر فشار عملیاتی بر شار عبوری

شار عبوری با افزایش فشار افزایش می‌یابد اما از سویی منجر به افزایش چشمگیر گرفتگی سطحی غشا می‌شود. با افزایش فشار، رسوبات و ذره‌های موجود در سطح غشا فشرده تر شده و گرفتگی غشا شدیدتر می‌شود. به هنگام انتخاب فشار بهینه عملیاتی باید فشاری را انتخاب کرد که میزان پس دهی و شار آن در حد دلخواه باشد. افزایش فشار منجر به افزایش تعداد برخوردی موجود در بین قطره‌ها تعلیق می‌شود به گونه ای که منجر به انعقاد قطره‌های گازوییل و تشکیل ذره‌های درشت تر می‌شود [۱]. شکل‌های ۲ تا ۴ تغییر شار عبوری را بر حسب سرعت جریان عرضی در فشارهای متفاوت به ترتیب برای غشاهای M1، M2، M3 نشان می‌دهند. روند تغییر شار عبوری

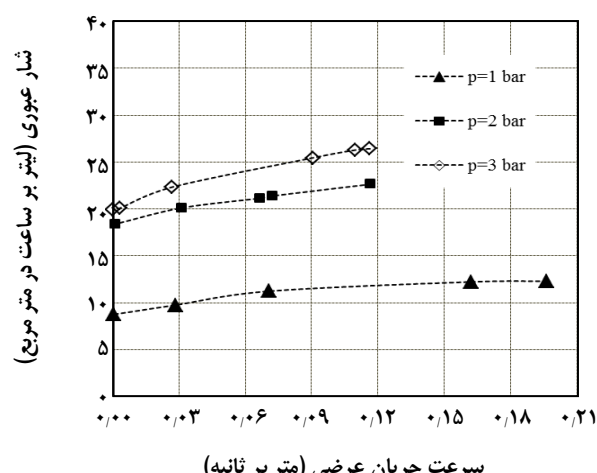
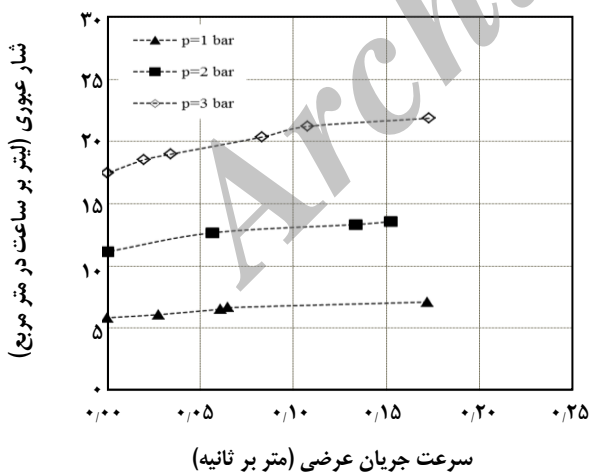
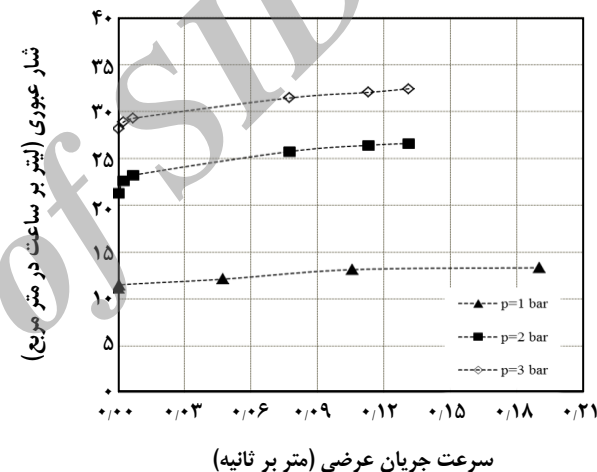
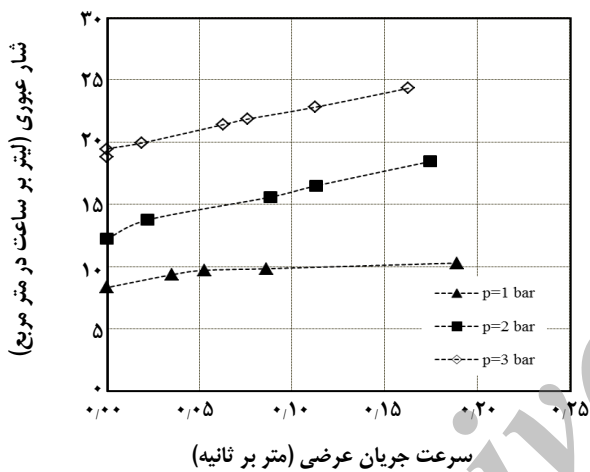
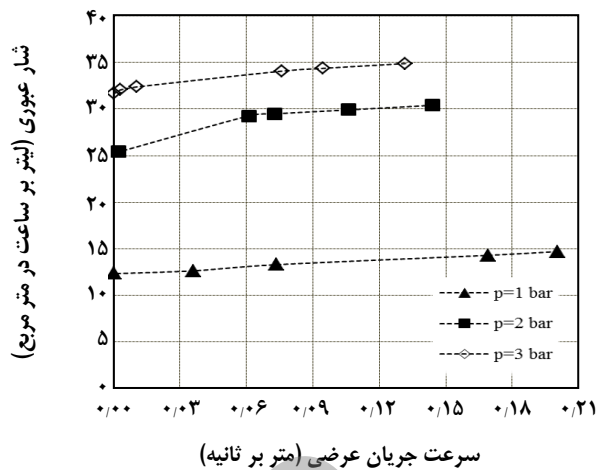
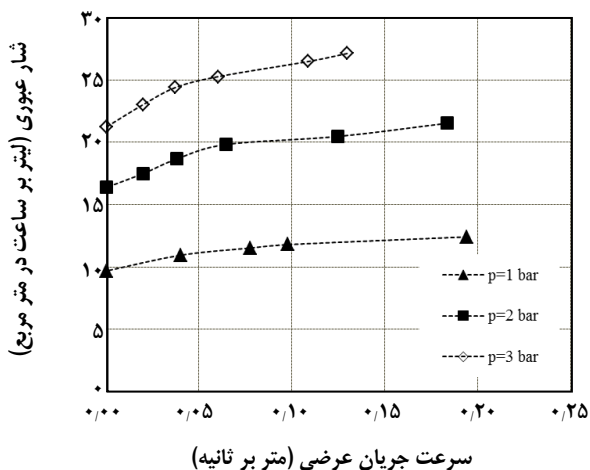
۲- شست و شو با آب در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه.  
 ۳- شست و شوی وارون با محلول شوینده (آب + EDTA + SDS) در دمای ۴۵ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه.  
 ۴- شست و شوی وارون با آب در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه.

#### نتیجه‌ها و بحث

##### بررسی پارامترهای عملیاتی بر روی شار عبوری و پس دهی

پارامترهای عملیاتی مؤثر بر شار عبوری و پس دهی شامل فشار، سرعت جریان عرضی خوراک و تغییر غلظت می‌باشند که در این مقاله مورد تحلیل و بررسی قرار می‌گیرند. برای بهینه‌سازی پارامترهای گوناگون عملیاتی باید شار عبوری و پس دهی ذره‌های گازوییل در حد دلخواه باشد. در صورتی که پارامترهای عملیاتی مانند غلظت خوراک مورد استفاده، اختلاف فشار دو طرف غشا و دمای خوراک ثابت نگه داشته شوند، شار عبوری و پس‌دهی ذره‌های گازوییل به نوع غشا مورد استفاده بستگی دارند [۱۴]. آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش، برای سه غشا در فشارهای ۱ bar، ۲ bar و ۳ bar انجام شدند. غلظت خوراک، ۳۰۰، ۶۰۰

(۱) Flux declination (FD)



شکل ۳- تغییر شار عبوری به عنوان تابعی از سرعت جریان عرضی در فشارهای متفاوت برای غشای M2 در غلظت (الف) ۳۰۰، (ب) ۶۰۰ و (ج) ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر.

شکل ۲- تغییر شار عبوری به عنوان تابعی از سرعت جریان عرضی در فشارهای متفاوت برای غشای M1 در غلظت (الف) ۳۰۰، (ب) ۶۰۰ و (ج) ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر.

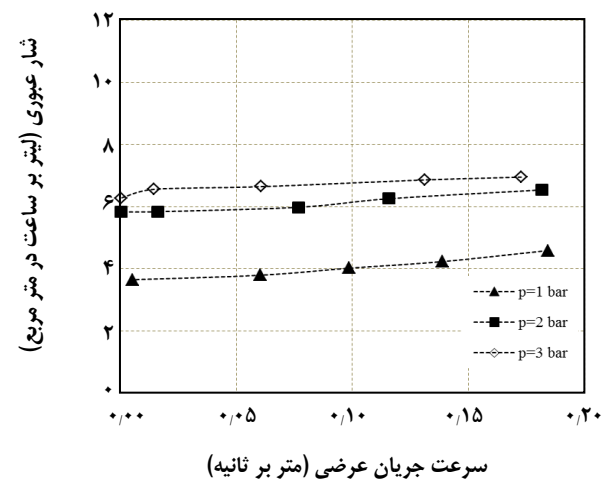
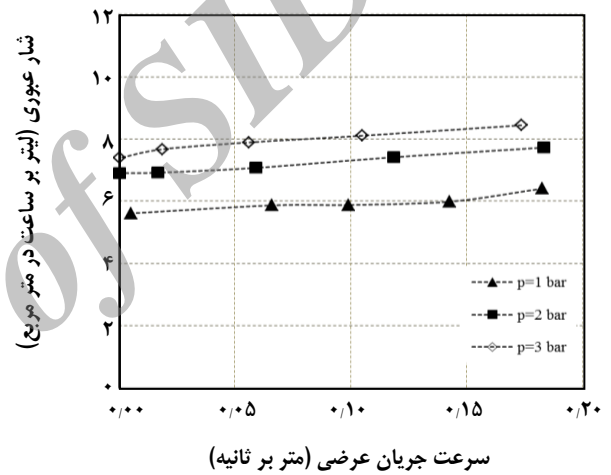
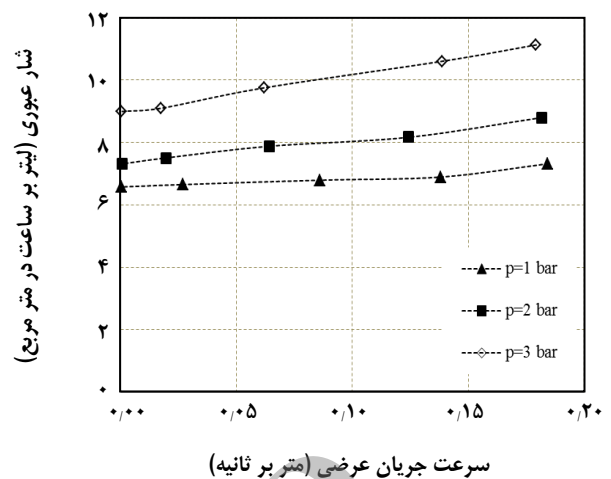
از غشا با سرعت جریان عرضی در تمامی فشارها وابسته به نوع غشا به کار گرفته شده می‌باشد. ابتدا شار عبوری با کاهش سرعت جریان عرضی به تدریج کاهش می‌یابد و سرانجام تغییرهای شار عبوری با تغییر سرعت جریان عرضی کاهش می‌یابد. بسته شدن حفره‌های غشا تنها دلیل ممکن برای کاهش شار عبوری با کاهش سرعت جریان عرضی خوراک به شمار می‌رود. بسته شدن حفره‌های غشا به دلیل اندازه‌های متفاوت حفره‌های غشا و قطره‌های گازوییل عبوری می‌باشد. از سوی دیگر پلاریزاسیون غلظتی سطح غشا به دلیل افزایش غلظت گازوییل در جریان پسماند می‌باشد. در آغاز آزمایش، به دلیل پایین بودن غلظت در جریان تغلیظ شده (جریان پسماند)، می‌توان از تأثیر پلاریزاسیون غلظتی صرف نظر کرد [۱۴، ۱۷، ۱۸].

### تأثیر غلظت خوراک بر شار عبوری

با انجام فرایند فراتصفیه و به دلیل تشکیل لایه کیک بر روی سطح غشا و ایجاد پلاریزاسیون غلظتی، غلظت گازوییل در جریان پسماند بیشتر از غلظت جریان خوراک است. یکی از دلایل دیگر کاهش شار با گذشت زمان، وجود حفره‌های نفوذناپذیر غشاها برای قطره‌های درشت گازوییل می‌باشد. بسته شدن حفره یا قطره‌های گازوییل عامل مهمی برای کاهش شار ابتدایی می‌باشد [۶]. شکل‌های ۵ تا ۷ تأثیر غلظت خوراک را بر شار عبوری به ترتیب برای غشاهای M1، M2، M3 در فشار ۱ bar، ۲ bar و ۳ bar نشان می‌دهند. مهم‌ترین عامل برای کاهش اولیه شار عبوری از غشا، بسته شدن حفره به وسیله ذره‌های درشت گازوییل می‌باشد. به دلیل وجود مقاومت‌های گوناگون بر سر راه عبور جریان (مقاومت‌هایی مانند جذب و پلاریزاسیون غلظتی)، میزان شار عبوری از غشا نسبت به سرعت جریان عرضی خوراک تابعیت خطی ندارد. افزایش شار با فشار به دلیل افزایش نیرو محرکه دو سمت غشا می‌باشد. با افزایش غلظت، میزان شار به دلیل تجمع ذره‌های درشت بر روی سطح غشا کاهش می‌یابد.

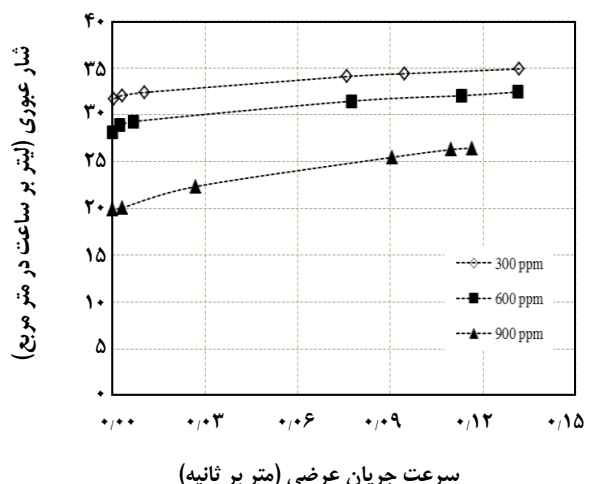
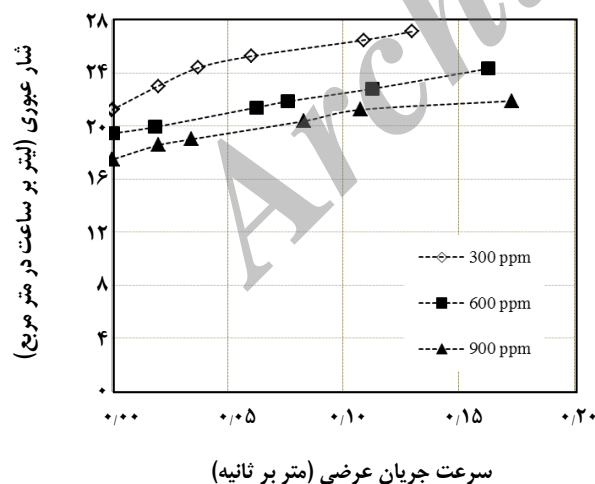
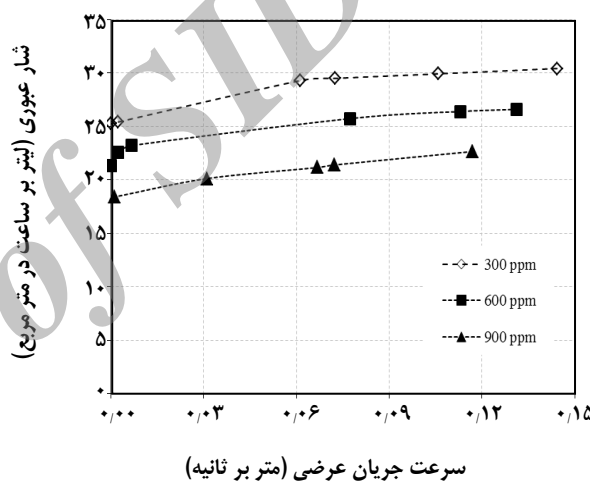
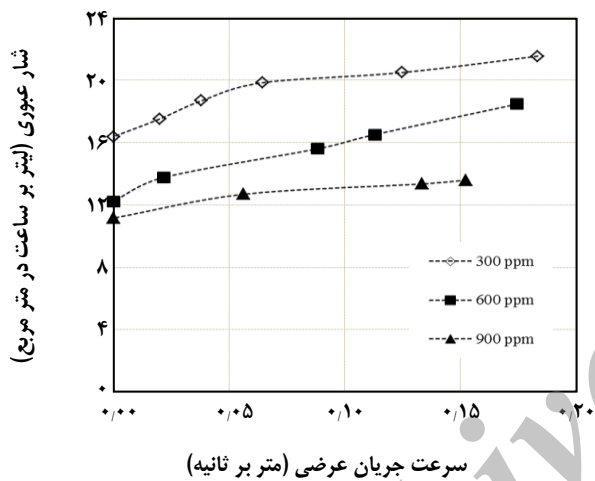
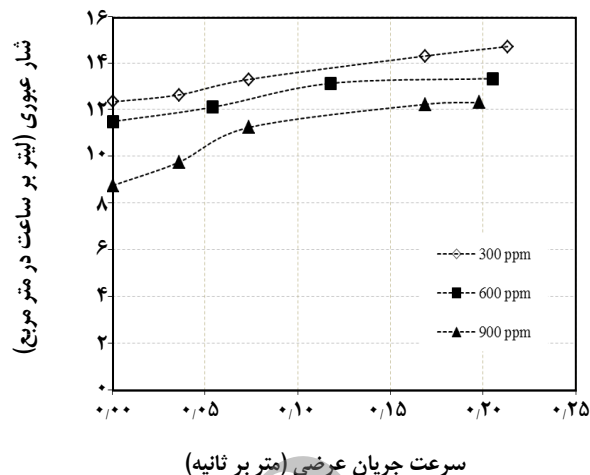
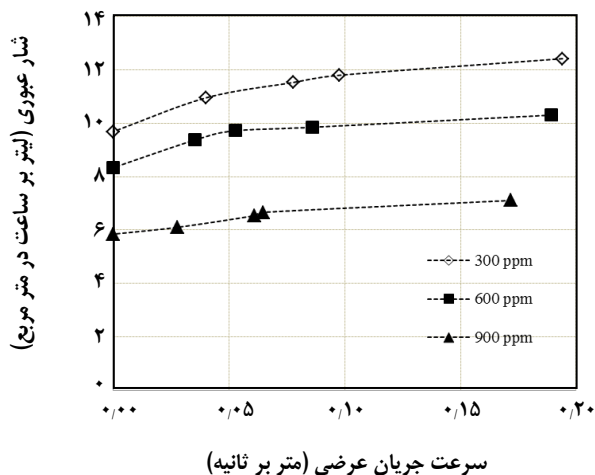
### تغییر شار غشاهای مختلف بر حسب سرعت جریان عرضی خوراک

با توجه به ویژگی‌های غشاهای الیاف توخالی، غشای M1 به دلیل بالابودن تخلخل و اندازه حفره، شار عبوری بالاتری در مقایسه با غشاهای دیگر دارد. با افزایش اندازه حفره، میزان ذره‌های بزرگ گیرافتاده در حفره‌ها افزایش می‌یابد بنابراین گرفتگی غشا افزایش می‌یابد. شکل ۸ تغییر شار



شکل ۴- تغییر شار عبوری به عنوان تابعی از سرعت جریان عرضی در فشارهای متفاوت برای غشای M3 در غلظت (الف) ۳۰۰، (ب) ۶۰۰ و (ج) ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر.





شکل ۶ - تغییر شار در غلظت‌های مختلف خوراک برای غشا M2 در فشارهای مختلف: (الف) فشار 1 bar، (ب) فشار 2 bar، (ج) فشار 3 bar.

شکل ۵ - تغییر شار در غلظت‌های مختلف خوراک برای غشا M1 در فشارهای مختلف: (الف) فشار 1 bar، (ب) فشار 2 bar، (ج) فشار 3 bar.

غشاهای گوناگون را با تغییر سرعت جریان عرضی خوراک در فشار ۱ bar و غلظت ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر نشان می‌دهد. روند تغییرهای شار برای فشار و غلظت‌های دیگر همانند می‌باشد.

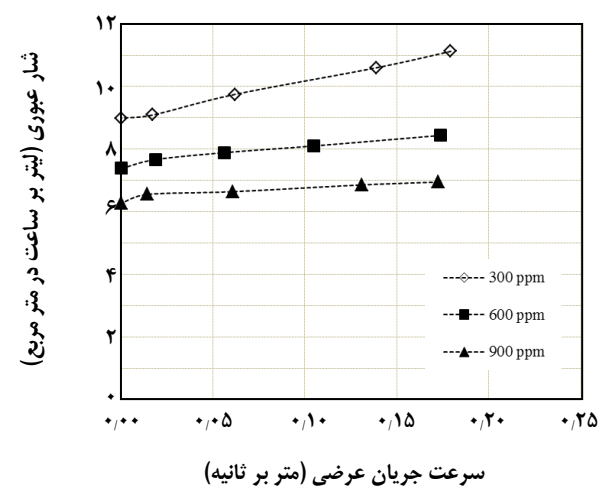
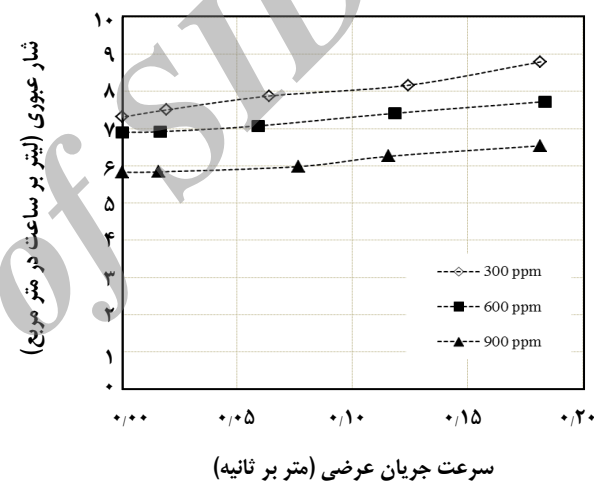
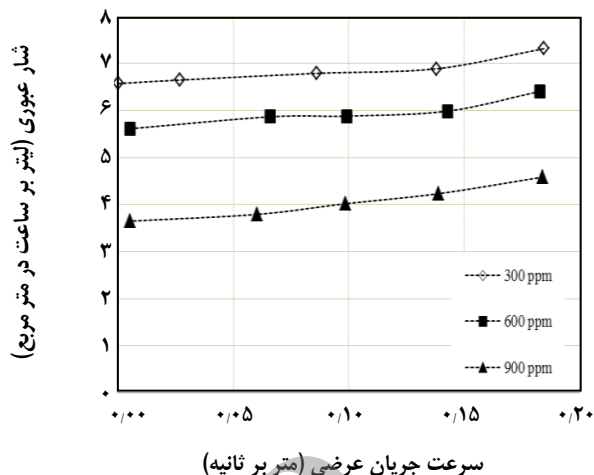
#### تأثیر سرعت جریان عرضی خوراک بر روی پس‌دهی ذره‌های نفت

جریان درهم به دلیل حذف مواد قرارگرفته بر روی سطح غشا از تشکیل لایه ژل که مانع از عبور ناخالصی‌ها به درون حفره‌ها می‌شود، جلوگیری می‌نماید. با افزایش سرعت جریان عرضی خوراک میزان ورود ذره‌های گازوییل به درون حفره‌ها افزایش می‌یابد. شکل ۹ تأثیر سرعت جریان خوراک را بر روی پس‌دهی برای فشار ۱ bar و غلظت ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر نشان می‌دهد. در این پژوهش به دلیل کوچک بودن اندازه حفره‌ها (غشاهای نانوساختار) و همچنین نوع غشا (غشای الیاف توخالی) پس‌دهی تمامی غشاهای مورد استفاده در آزمایش‌ها (در تمامی فشارها و غلظت‌ها) ۱۰۰٪ می‌باشد.

#### تأثیر زمان بر روی شار عبوری از غشا

در این پژوهش و در آغاز آزمایش‌ها برای هر غشا، میزان شار غشا با زمان اندازه‌گیری شده و پس از پایاشدن نسبی آن، آزمایش‌های مربوط به تعیین شار عبوری و پس‌دهی انجام می‌شد. به عبارت دیگر پس از ایجاد گرفتگی اولیه غشاء به علت رسوب ذره‌های گازوییل آزمایش‌های اصلی انجام می‌شد.

شکل ۱۰ تأثیر زمان عملیاتی را بر روی شار عبوری از غشا (آزمایش طولانی مدت) نشان می‌دهد. شار عبوری از غشا در شرایط ثابت (فشار و سرعت جریان خوراک ثابت نگه داشته می‌شود) برای حدود ۶ ساعت به طور پیوسته اندازه‌گیری شده است. گفتنی است که در طول این زمان، میزان پس‌دهی غشاهای مورد نظر ۱۰۰٪ بوده و هیچ گونه تغییری در نتیجه‌ها دیده نشده است. در آغاز فرایند، شار عبوری از غشا به تدریج کاهش می‌یابد تا این‌که سرانجام به یک مقدار پایا و ثابت می‌رسد. افزایش فشار منجر به افزایش شار از یک سو و افزایش گرفتگی از سوی دیگر می‌شود. افزایش فشار منجر به گرفتگی شدید حفره‌ها و فشرده شدن ذره‌های آلاینده بر روی سطح غشا می‌شود. فشار بهینه عملیاتی در آزمایش‌ها فشاری است که بیش‌ترین شار با کمترین گرفتگی همراه باشد، از این‌رو فشار ۱ bar به عنوان فشار بهینه عملیاتی در نظر گرفته شده است [۱۹]. هنگامی که لایه کلوییدی اولیه تشکیل می‌شود برای حدود ۲ ساعت

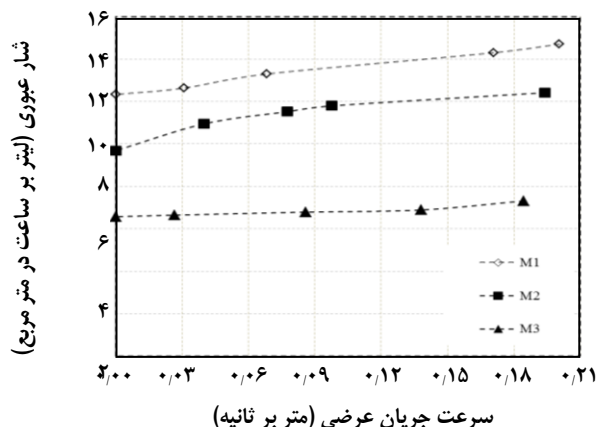


شکل ۷- تغییر شار در غلظت‌های مختلف خوراک برای غشا M<sub>3</sub> در فشارهای گوناگون: (الف) فشار ۱ bar، (ب) فشار ۲ bar، (ج) فشار ۳ bar.

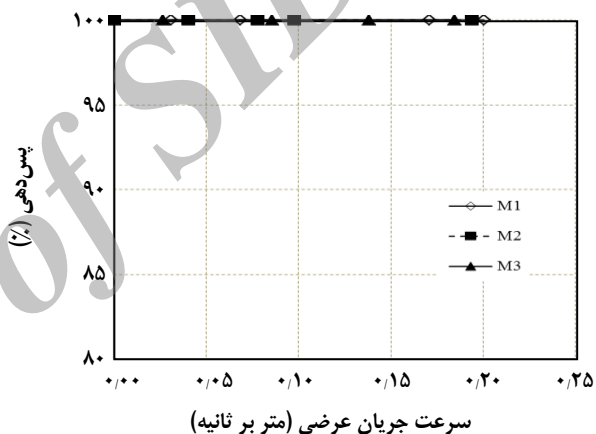
مقدار شار عبوری تغییر نمی‌کند. شار عبوری از غشا با افزایش تشکیل لایه کلوییدی کاهش می‌یابد. افزایش لایه کلوییدی می‌تواند منجر به افزایش مقاومت قطره‌های مایع در حین عبور از غشا می‌شود، بنابراین شار عبوری از غشا کاهش می‌یابد [۲۰].

### نتیجه گیری

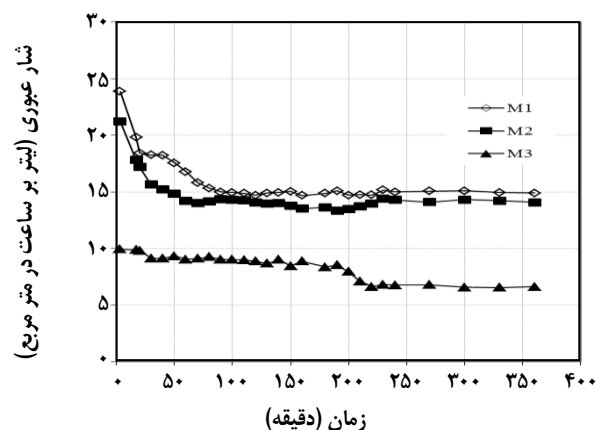
یکی از مهم ترین مشکل‌های محیط زیست در عصر حاضر، آلودگی به علت پساب‌های نفتی تولید شده توسط پالایشگاه‌های نفت و صنایع پتروشیمی می‌باشد. پساب تصفیه شده با استفاده از روش‌های فیزیکی از کیفیت دلخواه برای تخلیه به محیط زیست برخوردار نمی‌باشد. فرایند فراتصفیه یک فرایند جداسازی در فشار پایین می‌باشد که برای جداسازی ترکیب‌های انتخاب شده بر اساس اندازه آنها استفاده می‌شود. فرایندهای جداسازی غشایی (با توجه به بررسی‌های گوناگونی که دارند) می‌توانند به عنوان جایگزینی برای روش‌های تصفیه، سامانه‌های تصفیه شیمیایی و سایر روش‌ها به کار گرفته شوند. یکی از اصلی ترین مسائلی که در فرایندهای غشایی روی می‌دهد گرفتگی سطح غشا با استفاده از ذره‌های درشت گازوییل می‌باشد. ذره‌های گازوییل بر روی سطح غشا تجمع نموده و منجر به تشکیل لایه ثانویه ای بر روی سطح غشا می‌شود. تشکیل لایه ثانویه منجر به کاهش شار و افزایش پس دهی می‌شود. در فشارهای بالا (فشارهای ۲ bar و ۳ bar) اثرهای ناشی از گرفتگی غشا به طور کامل مشهود می‌باشد به گونه ای که در فشارهای بالا، اختلاف شار با حالت غشا تازه بسیار زیاد می‌باشد. شست و شوی غشاهای الیاف توخالی تا حدودی می‌تواند این مشکل‌ها را برطرف نماید اما در زمان انجام آزمایش با پساب، دوباره گرفتگی در فشار بالا روی می‌دهد. در این پژوهش غشای M<sub>1</sub> با داشتن بیشترین شار و پس‌دهی به عنوان غشای دلخواه برای تصفیه پساب پیشنهاد شد. افزایش فشار منجر به افزایش گرفتگی و فشردگی حفره‌های غشا می‌شود. با افزایش سرعت جریان عرضی، ضریب انتقال جرم در لایه پلاریزاسیون غلظتی و میزان اختلاط در نزدیکی سطح غشا افزایش می‌یابد که می‌تواند منجر به کاهش تجمع اجزای خوراک در سطح غشا شود. ماده تجمع یافته بر روی سطح غشا به درون توده مایع باز می‌شود و پلاریزاسیون غلظتی بر روی سطح کاهش می‌یابد. بنابراین شرایط بهینه برای انجام آزمایش‌ها فشار ۱ bar و سرعت جریان عرضی بالا می‌باشد. بر طبق نتیجه‌های به دست آمده، سامانه فراتصفیه از موارد کاربردی برای تصفیه پساب پالایشگاه‌های نفت به شمار می‌رود. آب خروجی از سامانه فراتصفیه عاری از هرگونه مواد نفتی بوده و مطابق با استانداردهای لازم برای تخلیه به محیط زیست می‌باشد.



شکل ۸ - تغییر شار غشاهای مختلف با تغییرات سرعت جریان عرضی خوراک در فشار 1 bar و غلظت ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر.



شکل ۹ - تغییر سرعت جریان خوراک بر روی پس دهی ذرات گازوییل در فشار 1 bar و غلظت ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر.



شکل ۱۰ - تغییر شار عبوری از غشاهای مختلف بر حسب زمان در شرایط بهینه عملیاتی (فشار 1 bar و غلظت ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر و سرعت جریان خوراک ۰/۲۵ متر بر ثانیه).

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۳/۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۴/۱۵

## مراجع

- [1] Chakrabarty B., Ghoshal A.K., Purkait M.K., Ultrafiltration of Stable Oil in Water Emulsion by Polysulfone Membranes, *Journal of Membrane Science*, **325**: 427-437 (2008).
- [2] Zhang Y., Jin Zh., Wang Y., Cui P., Study on Phosphorylated Zr-Doped Hybrid Silicas/PSF Composite Membranes for Treatment of Wastewater Containing Oil, *Journal of Membrane Science*, **361**: 113-119 (2010).
- [3] Mohammadi T., Kazemi moghadam M., Saadabadi M., Modeling of Membrane Fouling and Flux Decline in Reverse Osmosis During Separation of Oil in Water Emulsion, *Desalination*, **157**: 369-375 (2003).
- [4] Chen W., Peng J., Su Y., Zheng L., Wang L., Jiang Z., Separation of Oil/Water Emulsion Using Pluronic F127 Modified Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes, *Separation and Purification Technology*, **66**: 591-597 (2009).
- [۵] طباطبایی قمشه، م؛ قنوتیان، م؛ صادقی، م؛ تصفیه پساب‌های نفتی با استفاده از فرآیندهای ترکیبی اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس، " اولین همایش ملی تصفیه آب و پساب‌های صنعتی "، ماهشهر، ایران (۱۳۹۱).
- [۶] رکابدار، ف؛ رحمت پور، ع؛ قشلاقی، ع؛ تصفیه پساب‌های نفتی فرآیندهای پالایشی با استفاده از سیستم میکروفیلتراسیون غشایی، " اولین کنفرانس پتروشیمی ایران "، تهران، ایران (۱۳۸۷).
- [7] Yan L., Hong S., Li M.L., Li Y.S., Application of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVDF Nanocomposite Tubular Ultrafiltration (UF) Membrane for Oily Wastewater Treatment and Its Antifouling Research, *Separation and Purification Technology*, **66**: 347-352 (2009).
- [8] 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*, **273**: 226-234 (2011).
- [۹] یونس نیا لهی، آ؛ اکبری، الف؛ بوجاران، م؛ ساخت غشای نانو متخلخل پلی (وینیلیدن فلورئوراید) و بررسی عملکرد آن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲): ۳۲ تا ۱۵ (۱۳۹۲).
- [10] Chakrabarty B., Ghoshal A.K., Purkait M.K., Cross-Flow Ultrafiltration of Stable Oil-in-Water Emulsion Using Polysulfone Membranes, *Chemical Engineering Journal*, **165**: 447-456 (2010).
- [11] Sarfaraz M.V., Ahmadpour E., Salahi A., Rekabdar F., Mirza B., Experimental Investigation and Modeling Hybrid Nano-Porous Membrane Process for Industrial Oily Wastewater Treatment, *Chemical Engineering Research and Design*, **90**: 1642-1651 (2012).
- [12] Karakulski K., Kozłowski A., Morawski A.W., Purification of Oily Wastewater by Ultrafiltration, *Separations Technology*, **5**: 197-205 (1995).

- [13] Yuliwati E., Ismail A.F., Matsuura T., Kassim M.A., Abdullah M.S., Effect of Modified PVDF Hollow Fiber Submerged Ultrafiltration Membrane for Refinery Wastewater Treatment, *Desalination*, **283**: 214-220 (2011).
- [14] Koltuniewicz A.B., Field R.W., Process Factors During Removal of Oil-in-Water Emulsions with Cross- Flow Microfiltration, *Desalination*, **105**: 79-89 (1996).
- [15] Salahi A., Abbasi M., Mohammadi T., Permeate Flux Decline During UF of Oily Wastewater: Experimental and Modeling, *Desalination*, **251**: 153-160 (2010).
- [16] Zhao Y.J., Wu K.F., Wang Z.J., Zhao L., Li S.S., Fouling and Cleaning of Membrane - A Literature Review, *Journal of Environmental Sciences*, **12**: 241-251 (2000).
- [17] Ohya H., Kim J.J., Chinen A., Aihara M., Semenova S.I., Negishi Y., Mori O., Yasuda M., Effects of Pore Size on Separation Mechanisms of Microfiltration of Oily Water, Using Porous Glass Tubular Membrane, *Journal of Membrane Science*, **145**: 1-14 (1998).
- [18] www.medicaleng.ir
- [۱۹] رکابدار، ف؛ صلاحی، ع؛ محمدی، ت؛ قشلاقی، ع؛ کاربرد فرآیند فیلتراسیون غشایی در تصفیه پساب نفتی واحد پالایش نفت، *مجله پژوهش نفت*، سال بیستم، (۶۳) ۲۰: ۵۷ تا ۷۱ (۱۳۸۹).
- [20] Li Y.S., Yan L., Xiang C.B., Hong L.J., Treatment of Oily Wastewater by Organic-Inorganic Composite Tubular Ultrafiltration (UF) Membranes, *Desalination*, **196**: 76-83 (2006).