

بررسی کاربرد فناوری غشایی و عملکرد غشا نانوساختار الیاف توخالی پلی اتر

سولفون در تصفیه پساب های نفتی

زینب فلاح نژاد^۱

غلامرضا باکری^{۲*}

bakeri@nit.ac.ir

مصطفی رحیم نژاد^۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۲/۲۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۶/۰۳

چکیده

زمینه و هدف: امروزه آلودگی ناشی از پساب های نفتی و صنعتی به یکی از مهم ترین مشکلات محیط زیستی تبدیل شده است. نتایج و تجربیات نشان می دهند که روش های مرسوم به سختی می توانند غلظت نفت را به ۱٪ غلظت اولیه کاهش دهند و از طرفی این روش ها نمی توانند قطرات نفت با اندازه کمتر از ۲۰ میکرون را به طور موثر حذف نمایند. از اینرو می توان گفت که تصفیه پساب های نفتی یکی از ضروری ترین معضلات محیط زیست است که باید نسبت به رفع این مشکل در میادین نفتی اقدام نمود.

روش بررسی: در این مقاله علاوه بر مرور عملکرد غشاهای مختلف در زمینه تصفیه پساب های نفتی، عملکرد غشا نانوساختار الیاف توخالی پلی اتر سولفون در تصفیه پساب نفتی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نوع غشا، مواد موجود در خوراک و شرایط فرآیند، عملکرد غشا با زمان تغییر خواهد کرد. در این پژوهش، تاثیر پارامترهای عملیاتی مانند فشار، غلظت و سرعت جریان خوراک بر روی عملکرد غشا بررسی شده است.

یافته ها: با افزایش فشار، میزان فشردگی و گرفتگی غشا افزایش و عملکرد غشا کاهش می یابد. بنابراین شرایط بهینه عملیاتی برای انجام آزمایش ها فشار 1 bar و سرعت جریان بالای خوراک و غلظت پایین خوراک می باشد. به دلیل افزایش انتقال جرم در سرعت جریان های بالاتر خوراک، میزان پس زنی ذرات گازی تا حدودی کاهش می یابد.

نتیجه گیری: در این پژوهش، غشاهای مورد استفاده برای آزمایش ها با قابلیت جداسازی ۱۰۰ درصدی ذرات گازی و پلی اتر، از پرکاربردترین غشاها در تصفیه پساب های نفتی به شمار می آیند.

واژه های کلیدی: پساب نفتی، فناوری غشایی، آلودگی محیط زیست، شست و شوی غشا.

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، بابل، ایران.

۲* - (مسوول مکاتبات): دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، بابل، ایران.

۳- دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، بابل، ایران.

Study on the application of membrane technology and performance of nanostructured polyethersulfone (PES) hollow fiber membrane in treatment of oily wastewaters

Zeynab Fallahnejad ¹

Gholamreza Bakeri ^{2*}

bakeri@nit.ac.ir

Mostafa Rahimnejad ³

Abstract

Background and Objective: Nowadays, oily and industrial wastewaters are among the most important environment problems. Conventional methods can hardly reduce the oil content to 1% of the initial concentration and are not able to effectively remove the oil droplets with the size less than 20 micrometer. Therefore, oily wastewater treatment is one the most essential environmental challenges which should be resolved in the oilfields.

Method: In this study, the performance of different membranes in oily water treatment has been reviewed and furthermore, the performance of nanostructured polyethersulfone (PES) hollow fiber membranes in oil/water separation process has been investigated.

Findings: The membrane performance would change with time according to the membrane type, the feed compositions and the process conditions. In this research, the effects of operating parameters such as pressure, oil concentration and cross flow velocity of feed on the membrane performance were studied. Increase of pressure makes more membrane compactness and higher membrane fouling which reduce the performance. Therefore, the optimum operating conditions for oil separation are $P = 1$ bar, low feed concentration and high cross flow velocity of feed. Due to the increase of mass transfer at high feed flow rates, oil rejection reduces slightly.

Conclusion: All the PES membranes in this study showed complete separation of oil from water and can effectively be used in oily water treatment process.

Keywords: Oily Wastewater, Membrane Technology, Environmental Pollution, Membranes Washing.

1- MSc in Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.

2- Associate Professor, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran. **(Corresponding Author)*

3- Associate Professor, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.

مقدمه

کیفیت قابل قبول می باشد. اولترافیلتراسیون به عنوان یک روش موثر برای جداسازی، تصفیه و اشباع حل شونده های محلول در آب یا مواد پراکنده در آب مورد استفاده قرار می گیرد. در هر صورت با توجه به تغییر شکل پذیری قطرات نفت با فشار عملیاتی، قطرات نفت می توانند با فشار از حفره ها عبور کنند و جریان عبوری را آلوده نمایند (۳). با وجود کاهش هزینه مصرف انرژی فرآیند اولترافیلتراسیون، مشکلات ناشی از شست و شو در این فرآیند بسیار پرهزینه می باشد (۵).

فرآیندهای غشایی

با جایگزینی فرآیندهای غشایی با روش های سنتی تصفیه، کیفیت محصولات بهبود یافته و بازده فرآیند افزایش می یابد. غشاهای میکروفیلتراسیون ذرات کلوییدی و باکتری ها با قطر ۱۰-۰/۱ میکرومتر را تصفیه می کنند. غشاهای اولترافیلتراسیون می توانند مولکول های درشت حل شونده مانند پروتئین ها و مواد نفتی را از محلول جدا نمایند. در غشاهای اسمز معکوس، حل شونده ها در غشا حل می شوند و از میان غشا به غلظت پایین تر نفوذ می کنند و عمدتاً در زمینه نمک زدایی از آب های زیرزمینی یا آب دریا مورد استفاده قرار می گیرد. تفاوت در قطر حفره (یا حفره ظاهری) تفاوت های قابل توجهی را در زمینه غشاهای مورد استفاده ایجاد می نماید. فرآیندهای اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون اغلب در تصفیه پساب های نفتی/تصفیه آب بکار گرفته می شوند (۶). ماژول های لوله ای به دلیل مقاومت نسبت به گرفتگی ذرات امولسیون، تعویض آسان غشا و قابلیت بکارگیری سرعت خطی بالای امولسیون روغنی بر روی سطح غشا، در زمینه تصفیه پساب های روغنی مورد استفاده قرار می گیرند (۷).

تصفیه پساب های نفتی با استفاده از فناوری های غشایی Nazzal و همکاران (۸) گزارش نموده اند که اگر فشار تراغشایی کمتر از فشار بحرانی باشد، پس زنی امولسیون به حداکثر حالت ممکن می رسد. Hlavacek و همکاران (۹) نشان دادند که در غشاهای آب گریز متخلخل، به دلیل انعقاد و ته نشینی روغن بر روی حفرات غشا، جداسازی امولسیون های

فرآیندهای جداسازی متعددی شامل اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس برای جداسازی نفت/آب به کار گرفته شده است (۱). اولترافیلتراسیون غشایی یکی از مهم ترین فرآیندهای جداسازی در زمینه تصفیه پساب های نفتی/صنعتی می باشد. هنگامی که مولکول های حل شونده بزرگتر از ده برابر اندازه مولکول های حلال و کمتر از ۰/۵ میکرون باشند، از اولترافیلتراسیون غشایی استفاده می شود. قبل از ورود امولسیون های نفتی/روغنی به محیط زیست، لازم است نفت/روغن موجود در آن تا حد قابل قبولی حذف گردد که این حد توسط استانداردها تعیین می گردد (۲). پساب های نفتی و امولسیون های نفت-آب، دو آلاینده مهم محیط زیست می باشند (۱). برخلاف پساب های شهری، پساب های صنعتی تخلیه شده به محیط زیست هیچ گونه مشخصات ثابتی ندارند. ترکیب و مشخصات پساب های صنعتی به طور قابل توجهی متغیر بوده و حتی در قسمت های مختلف صنعت، این جریان ها به صورت مشهودی متفاوت می باشند. علیرغم فیزیکی بودن فرآیند فیلتراسیون، می توان از فرآیندهای تصفیه شیمیایی نیز استفاده نمود. حجم عظیمی از پساب های پالایشگاه نفت، به شکل امولسیون های نفت در آب یا آب در نفت می باشند که از قسمت های مختلف فرآیند تولید می شوند (۳). مطابق با استاندارد محیط زیست ایران حداکثر مقدار نفت موجود در پساب برای تخلیه به محیط زیست ۱۰ میلی گرم بر لیتر گزارش شده است این در حالی است که مطابق با استاندارد محیط زیست کلان شهرها، میزان نفت موجود در پساب میادین نفتی باید کمتر از ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر باشد (۴). روش های مبتنی بر جداسازی غشایی شامل آبزدایی^۱ امولسیون نفت توسط اسمز معکوس، انعقاد حاصل از میکروفیلتراسیون^۲، میکروفیلتراسیون، تقطیر غشایی^۳ و اولترافیلتراسیون می باشند. از جمله فواید فناوری غشایی هزینه پایین تر، عدم نیاز به هرگونه ماده شیمیایی افزودنی و قابلیت ایجاد جریان عبوری با

1-Dehydration

2- Flocculation followed by microfiltration

3- Membrane distillation

آسان تر از میان حفره های غشا عبور می کنند. البته با افزایش فشار تراغشایی، هزینه عملیاتی و استهلاک تجهیزات افزایش می یابد. از سویی، گرفتگی غشا در فشار بالا به دلیل تشکیل لایه کلوییدی ایجاد می گردد. با افزایش لایه کلوییدی مقاومت قطرات عبوری از غشا افزایش می یابد، بنابراین فلاکس کاهش می یابد. غشاهای مرکب آلی-غیرآلی (Al_2O_3 -PVDF) کاربرد وسیعی در تصفیه پساب های نفتی دارند. بازیابی فلاکس برای غشاهای شسته شده با محلول های کلیایی (pH بالا) بهتر است (۱۴). Karakulski و همکارانش (۱۵) اولترافیلتراسیون پساب نفتی/روغنی حاصل از موتورخانه ها را با استفاده از ماژول های لوله ای (با قطر زیاد) مورد بررسی قرار دادند. اکثر غشاهای ساخته شده محتوای نفت موجود در جریان عبوری را به کمتر از ۱۰ میلی گرم بر دسیمترمکعب رساندند. جریان عبوری از این غشا برای تخلیه به محیط زیست مناسب می باشند (۱۵).

غشاهای الیاف توخالی به دلیل بالابودن مساحت سطح به حجم، بسیار کارآمدتر از غشاهای لوله ای و صفحه تخت می باشند (۱۶). به دلیل بالابودن مساحت ویژه و آب دوستی نانوذرات اکسید تیتانیوم، فلاکس افزایش می یابد. قابلیت ترشدهگی غشا از عوامل مهمی است که می تواند فلاکس و قابلیت ضدگرفتگی غشاها را تحت تاثیر قرار دهد (۱۷). با افزایش ذرات اکسید تیتانیوم می توان به طور قابل توجهی زاویه تماس آب با سطح غشا را کاهش داد. با کاهش پس زنی، فلاکس افزایش می یابد. بنابراین غشایی با حداکثر تخلخل و اندازه حفره، دارای حداکثر فلاکس می باشد (۱۸).

به علت آب گریز بودن ذاتی پلیمر PVDF از این نوع غشا در تصفیه پساب های نفتی، جداسازی های آلی/آبی، جذب گازی و تقطیر غشایی و اولترافیلتراسیون استفاده می گردد. برای بهبود مورفولوژی و عملکرد غشا و استحکام مکانیکی آن از افزودنی هایی مانند پلی وینیل پیرولیدین، پلی اتیلن گلاکول و کلرید لیتیم استفاده می شود (۱۹). Zhang و Ding (۲۰) برای بهبود خصوصیت آب دوستی و قابلیت ضدرسوب غشا پلی

نفت در آب کاهش می یابد. Ueyama و همکاران (۱۰) با استفاده از غشا صفحه تخت پلی تترافلورواتیلن میکرومتخلخل، اثر اندازه قطرات امولسیون، سرعت همزن در آزمایش نفوذ، کسر حجمی فاز نفت و غلظت سورفاکتانت در محلول خوراک را بر روی فلاکس عبوری نفت بررسی نموده اند. برای پساب های صنعتی/نفتی میزان نفت موجود در جریان عبوری از غشا بالاتر از میزان قابل قبول استاندارد تخلیه به محیط زیست می باشد (۳). Yan و همکاران (۱۰) از پلی وینیلیدین فلوراید^۱ تجاری و از پساب میادین نفتی به عنوان خوراک استفاده نمودند. در ابتدای فیلتراسیون غشایی، به دلیل عدم تشکیل لایه ژلاتین بر روی سطح غشاها، کیفیت آب خروجی از غشا چندان مطلوب نمی باشد. با پیشرفت فرآیند و به دلیل تمرکز آلاینده ها و قطبی شدن سطح غشا، لایه ژلاتینی بر روی سطح غشا تشکیل می شود. لایه ژلاتین تشکیل شده بر روی سطح غشا مانع از ورود ذرات آلاینده به درون حفره های غشا شده و منجر به کاهش فلاکس غشا می گردد. درصد بازیابی فلاکس غشاهای اصلاح شده، پس از شست و شو با محلول یک درصد سورفاکتانت OP-10 به ۱۰۰٪ می رسد (۱۱). ارتباط میان فلاکس و فشار تراغشایی به دلیل وجود مقاومتی افزون بر مقاومت غشایی، کاملاً خطی نمی باشد. هنگامی که پس زنی نفت با افزایش فشار روندی نزولی دارد، میزان کاهش فلاکس بیشتر می شود. تخلخل، توزیع اندازه حفره و ساختار زیرلایه غشا نقش مهمی را در تعیین فلاکس عبوری از غشا ایفا می نمایند (۳، ۱۲). با افزایش غلظت نانوذرات اکسید تیتانیوم به محلول پلیمری، تعداد حفره های لایه پوسته افزایش می یابد (۱۳). با استفاده از مشاهدات Chakrabarty و همکارانش (۳) گرفتگی غشا ترکیبی از انسداد حفره توسط قطرات کوچکتر نفت موجود در امولسیون و رسوب/ته نشینی لایه نفتی بر روی سطح است. برای بررسی تاثیر گرفتگی غشا، نفوذپذیری آب خالص عبوری از هر غشا، قبل و بعد از شست و شوی غشا، اندازه گیری می شود (۳). نتایج آزمایش های Li و همکارانش (۱۴) نشان می دهد که با افزایش فشار تراغشایی قطرات مایع

1- Polyvinylidene fluoride (PVDF)

اثرات پلاریزاسیون غلظتی و گرفتگی غشا در فشار ثابت، با کاهش قابل توجه فلاکس عبوری با زمان مشاهده می شود. در این حالت از پلاریزاسیون غلظتی به دلیل اندازه درشت ذرات روغن امولسیون شده صرف نظر می شود. کاهش فلاکس صورت گرفته به سبب گرفتگی غشا از طریق جذب سطحی و یا ته نشینی قطرات نفت بر روی سطح غشا یا به داخل حفره های غشا می باشد. سدیم دودسیل سولفات به عنوان شوینده برای شست و شوی غشاهای گرفته شده مورد استفاده قرار می گیرد. سطح غشا شسته شده با محلول SDS بسیار آب دوست است. در حین فرآیند شست و شو، برخی مولکول های SDS توزیع شده در محلول آبی بر روی سطح غشا جذب می شوند و منجر به کاهش کشش سطحی می گردند. بنابراین پایداری قطرات نفت ارتقا می یابد و مانع از بهم چسبیدگی و انعقاد آنها می شود (۲۲).

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 (۲۳). مطالعات مختلف انجام شده در زمینه غشاها توسط van der Bruggen (۲۴) و Khulbe و همکاران (۲۵) نشان می دهند که گرفتگی غشا به وسیله جذب سطحی حل شونده های غیرقطبی ذرات آب گریز یا باکتری ایجاد می شود که منجر به مصرف انرژی بالاتر، طول عمر کوتاه تر و عملکرد غیرقابل پیش بینی غشا می شود (۲۶). افزودنی های ضدحلال^۳ مانند متانول، اتانول، پروپانول، دی اتیلن گلیکول و آب یون زدایی شده برای تهیه غشاهای الیاف توخالی پلی اتر سولفون مورد استفاده قرار می گیرند (۱۲). Rahman و همکاران (۲۷) تاثیر Tetronic 1307 (به عنوان افزودنی) را بر روی مورفولوژی و عملکرد غشاهای الیاف توخالی متخلخل پلی اتر سولفون مورد بررسی قرار دادند. افزایش غلظت افزودنی، آب دوستی غشا را افزایش می دهد. Amirilargani و همکاران (۲۷) تاثیر Tween 80 را به عنوان یک افزودنی آب دوست بر روی مورفولوژی و عملکرد غشاهای نامتقارن پلی اتر سولفون

سولفون، از آلومینا استفاده نمودند. در این تحقیق، ذرات SZP^۱ به غشا متخلخل پلی سولفون افزوده شد که در نهایت منجر به بهبود خواص غشا پلی سولفون مانند آب دوستی، قابلیت ضد رسوب و استحکام کششی گردید. غشاهای مرکب برای تصفیه پساب های نفتی/روغنی بکار گرفته می شوند. به دلیل افزایش آب دوستی غشا با افزایش ذرات SZP آب دوست، لایه آب دوست تشکیل شده بر روی سطح غشا نقش مهمی را در حذف لایه ژل مانند بازی می کند.

یکی از دلایل کاهش فلاکس عبوری، پلاریزاسیون غلظتی است که به دلیل افزایش غلظت ذرات نفت/روغن بر روی سطح غشا^۲ می باشد. با ادامه فیلتراسیون غشایی، غلظت ماده نگهدارنده بر روی سطح غشا بالاتر از غلظت خوراک می گردد که در نهایت منجر به پلاریزاسیون غلظتی (در نهایت ایجاد لایه ای ژل بر روی سطح غشا) می شود. از سویی دیگر، به دلیل وجود حفره های غیرقابل نفوذ غشا برای عبور قطرات نفت/روغن انسداد حفره روی می دهد (۲۱).

به دلیل بالابودن مساحت ویژه و آب دوستی نانوذرات اکسید تیتانیوم، فلاکس غشاهای الیاف توخالی اولترافیلتراسیون PVDF افزایش می یابد. با افزایش غلظت نانوذرات اکسید تیتانیوم، حفره های غشا در اثر تجمع ذرات مسدود گشته و تشکیل زیرلایه متراکم کاهش می یابد و در نتیجه اندازه متوسط حفره کاهش می یابد (۱۷).

Pluronic F127 به عنوان یک اصلاح کننده سطحی آب دوست می تواند زاویه تماس آب غشا را به شدت کاهش دهد. به دلیل پایداری قطرات نفت بر روی سطح غشا PES/Pluronic F127، زاویه تماس آب برای غشاهای گرفته بیشتر از غشاهای تازه می باشد. در طی فرآیند اولترافیلتراسیون، بسیاری از قطرات روغن بر روی سطح غشا ته نشین یا جذب سطحی می شوند. پس از شست و شو با آب، سطوح غشا هنوز آب گریز بوده و قطرات نفت از سطح غشا پاک نشده اند.

۱- ذرات سیلیکای ترکیب شده با زیرکونیای حاوی گروه فسفری (SZP)

۲- Retentive

3-Non-solvent

مردن ساخته شده است. برای ساخت امولسیون گازوییل در آب از گازوییل صنعتی، مایع ظرفشویی (ساخت شرکت نشاط) و آب یون زدایی شده با هدایت الکتریکی $2/9$ میکروزیمنس بر سانتی متر استفاده شده است. برای ساخت محلول شوینده غشا، از اتیلن دی آمین تترا اسید (EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid)) و

سدیم دو دسیل سولفات (SDS) استفاده شده است.

۲- مشخصات غشاها

تخلخل، اندازه حفرات و زاویه تماس آب با سطح خارجی غشاهای الیاف توخالی تهیه شده در جدول (۱) نشان داده شده است. شعاع متوسط حفرات غشا با استفاده از فلاکس آب خالص محاسبه می شود. یکی از مهمترین خصوصیات غشاها آب دوستی سطح است که می تواند فلاکس و گرفتگی غشاها را تحت تاثیر قرار دهد. تخلخل غشاهای تهیه شده در محدوده $0/77-0/71$ می باشد. نفوذپذیری غشاهای متخلخل توسط اندازه حفرات و ساختار غشا تعیین می گردد.

مورد بررسی قرار دادند (۲۷). با افزایش نانوذرات اکسید تیتانیوم آب دوستی سطح غشا، پایداری حرارتی و خصوصیات مکانیکی غشا ارتقا می یابد (۲۸). غشاهای اولترافیلتراسیون با استفاده از پلیمرهایی مانند پلی سولفون، پلی اتر سولفون به همراه نانوذرات اکسید تیتانیوم و آلومینا نقش موثری در زمینه تصفیه پساب های نفتی ایفا می کنند (۲۹).

در این مقاله، پارامترهای عملیاتی موثر بر عملکرد غشا و دستیابی به حداکثر پس زنی به همراه حداکثر فلاکس مورد بررسی قرار می گیرد. تعیین پارامترهای عملیاتی موثر برای دستیابی به حداکثر پس زنی و فلاکس از اهداف این پروژه می باشد.

مواد و روش ها

۱- مواد

غشا مورد استفاده برای انجام آزمایش ها، غشا الیاف توخالی نانو ساختار پلی اتر سولفون می باشد که توسط دستگاه نخ تاب

جدول ۱- خصوصیات غشاهای الیاف توخالی تهیه شده.

Table 1- The characteristics of the fabricated hollow fiber membranes

غشا	زاویه تماس	شعاع حفره	تخلخل (%)	قطر داخلی (میلی)	قطر خارجی (میلی متر)
M ₁	$77/13 \pm 1/28$	۸/۲۹	۷۷	۰/۵۵	۰/۷۵
M ₂	$82/17 \pm 1/98$	۷/۴۳	۷۵	۰/۵	۰/۷۵
M ₃	$82/16 \pm 1/96$	۶/۷۰	۷۱	۰/۵	۰/۸۰

۳- تهیه پساب نفتی

مورد استفاده برای انجام آزمایش ها کاملاً پایدار بوده و فاقد هرگونه علائم دوفازی شدن بودند. پساب مورد استفاده برای انجام آزمایش ها، پساب سنتز شده با غلظت های متفاوت (گازوییل + آب یون زدایی شده + مایع ظرفشویی) می باشد که دقایقی قبل از انجام آزمایش به صورت روزانه تهیه می شدند. مشخصات آزمایش ها و محدوده فشار کاربردی در جدول (۲) نمایش داده شده است.

با توجه به پایین بودن غلظت ترکیبات نفتی در پساب های نفتی، محلول های با غلظت های گوناگون بر حسب میلی گرم بر لیتر تهیه شده است. پس از وزن نمودن گازوییل، مایع ظرفشویی و آب دیونیزه شده، مواد به وسیله همزن مکانیکی با سرعت 2650 دور بر دقیقه به شدت مخلوط می شوند تا امولسیون کاملاً پایا و سفیدرنگی ایجاد گردد. پساب های نفتی دقایقی قبل از هر آزمایش تهیه می شوند. امولسیون های

جدول ۲- مشخصات آزمایش ها و محدوده فشار کاربردی برای هر غشا

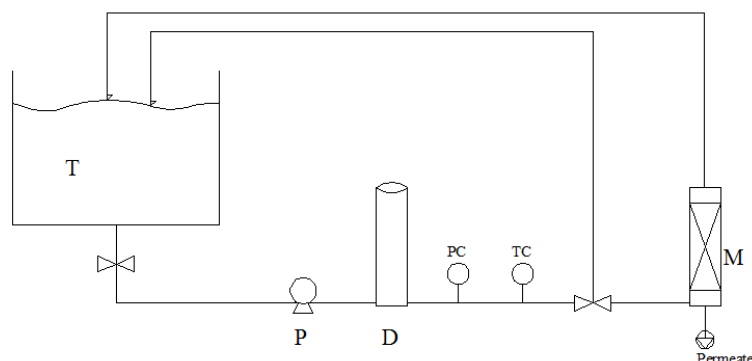
Table 2- The operating conditions of the experiments for each membrane

غشا	غلظت گازوییل در خوراک بر حسب میلی گرم بر لیتر	فشار کاربردی (bar)	درجه حرارت (درجه سانتیگراد)
M ₁	۹۰۰، ۶۰۰، ۳۰۰	۳، ۲، ۱	۲۷
M ₂	۹۰۰، ۶۰۰، ۳۰۰	۳، ۲، ۱	۲۷
M ₃	۹۰۰، ۶۰۰، ۳۰۰	۱	۲۷

۴- ارزیابی فلاکس عبوری و پس زنی پساب نفتی

دو ساعت به طور پیوسته انجام می شوند. پس از حدود ۴۵ دقیقه از پایاشدن فلاکس عبوری در فشار موردنظر، تست های موردنظر آغاز می شود. پس از پایاشدن فلاکس، 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.

فلاکس عبوری و پس زنی غشاهای نانوساختار الیاف توخالی پلی اتر سولفون با استفاده از تجهیزات آزمایشگاهی اولترافیلتراسیون جریان متقاطع برای غلظت های متفاوتی از خوراک در فشارهای گوناگون اندازه گیری شده است. شماتیکی از تجهیزات آزمایشگاهی در شکل (۱) نشان داده شده است. تمامی آزمایش ها در درجه حرارت ۲۷ درجه سانتیگراد انجام شده است. پساب های سنتز شده مورد استفاده کاملا پایا بوده و فاقد هرگونه ناپایداری می باشد. تمامی آزمایش ها برای حدود



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

Figure1- Schematic of cross flow ultrafiltration system: T (feed tank), P (pump), D (dampener), PC (pressure gauge), TC (temperature indicator), M (membrane module)

که سطح موثر غشا تغییر کند. مراحل شست و شوی غشا بعد از هر آزمایش شامل موارد زیر است:
۱- شست و شو با محلول شوینده (آب + EDTA + SDS) در درجه حرارت ۴۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰ دقیقه
۲- شست و شو با آب در درجه حرارت ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه

۵- مراحل شست و شوی غشاهای الیاف توخالی

گرفتگی حفره های غشاها می تواند شامل ترکیبی از انسداد اولیه حفرات توسط قطرات کوچکتر گازوییل موجود در امولسیون و رسوب لایه گازوییل بر روی سطح باشد، به گونه ای

افزایش فشار منجر به افزایش فلاکس از یک سو و افزایش گرفتگی از سوی دیگر می گردد. افزایش فشار منجر به گرفتگی شدید حفرات و فشرده شدن ذرات آلاینده بر روی سطح غشا می شود. فشار بهینه عملیاتی در آزمایش ها فشاری است که در آن حداکثر فلاکس با حداقل گرفتگی همراه باشد. شکل های (۲) و (۳) تغییرات فلاکس عبوری از غشا بر حسب فشار عملیاتی برای غلظت های گوناگون خوراک به ترتیب برای غشاهای M_1 و M_2 نشان می دهد. با افزایش فشار گرفتگی غشاها افزایش می یابد به طوری که فشار بالا منجر به گرفتگی شدید و برگشت ناپذیر غشاها خواهد شد.

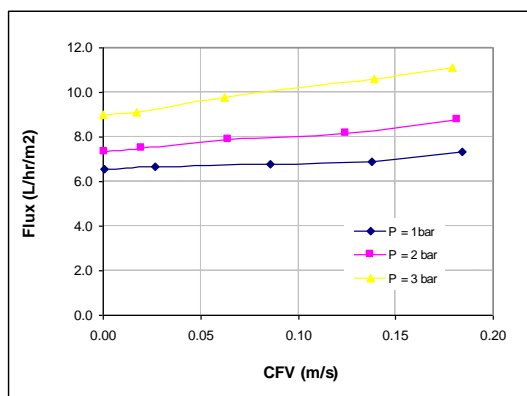
۳- شست و شوی معکوس با محلول شوینده (آب + EDTA + SDS) در درجه حرارت ۴۵ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه
۴- شست و شوی معکوس با آب در درجه حرارت ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه

یافته ها

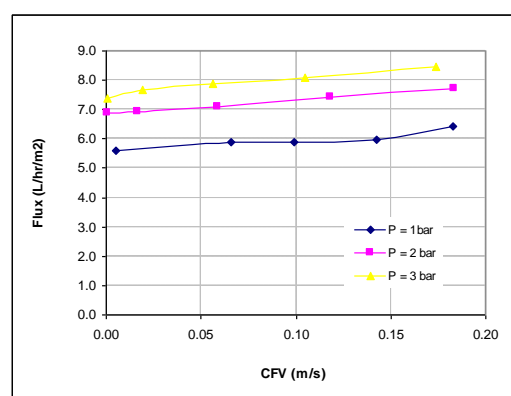
۱- بررسی پارامترهای عملیاتی بر روی فلاکس عبوری

پارامترهای عملیاتی موثر بر فلاکس عبوری و پس زنی شامل اختلاف فشار و سرعت جریان عرضی خوراک می باشند که مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته است.

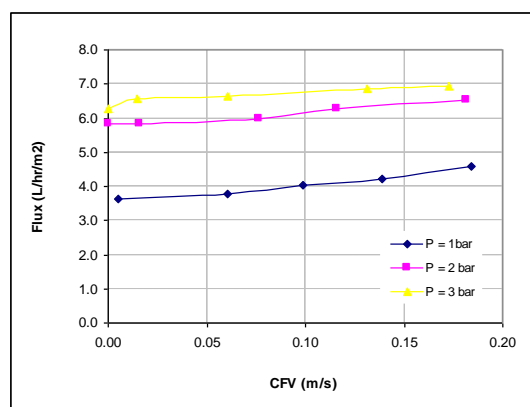
۱-۱- تاثیر فشار عملیاتی خوراک بر روی میزان فلاکس عبوری



(الف)



(ب)

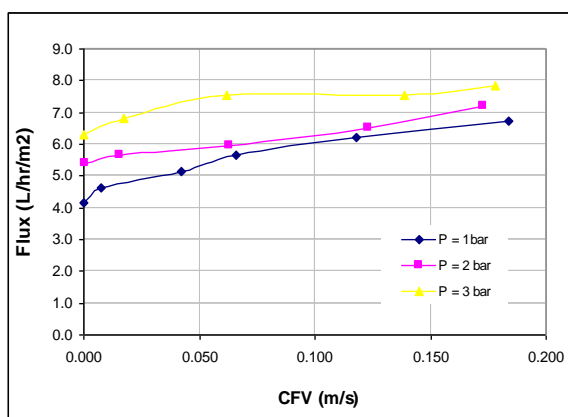


(ج)

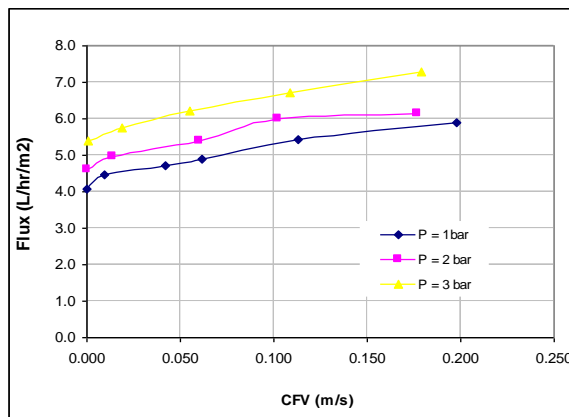
شکل ۲- تاثیر فشار عملیاتی خوراک بر فلاکس عبوری از غشا M_1 برای (الف) غلظت خوراک ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر، (ب)

غلظت خوراک ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر، (ج) غلظت خوراک ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر

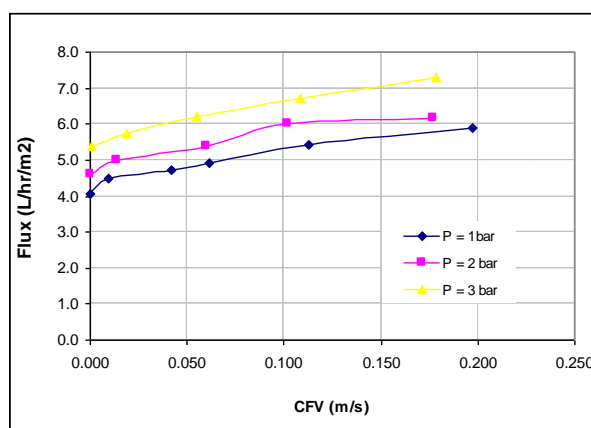
Figure 2- The effect of operating pressure on the permeation flux of membrane #M₁ (a) feed concentration of 300 mg/lit, (b) feed concentration of 600 mg/lit, (c) feed concentration of 900 mg/lit



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۳- تاثیر فشار عملیاتی خوراک بر فلاکس عبوری از غشا M_2 (الف) غلظت خوراک ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر، (ب)

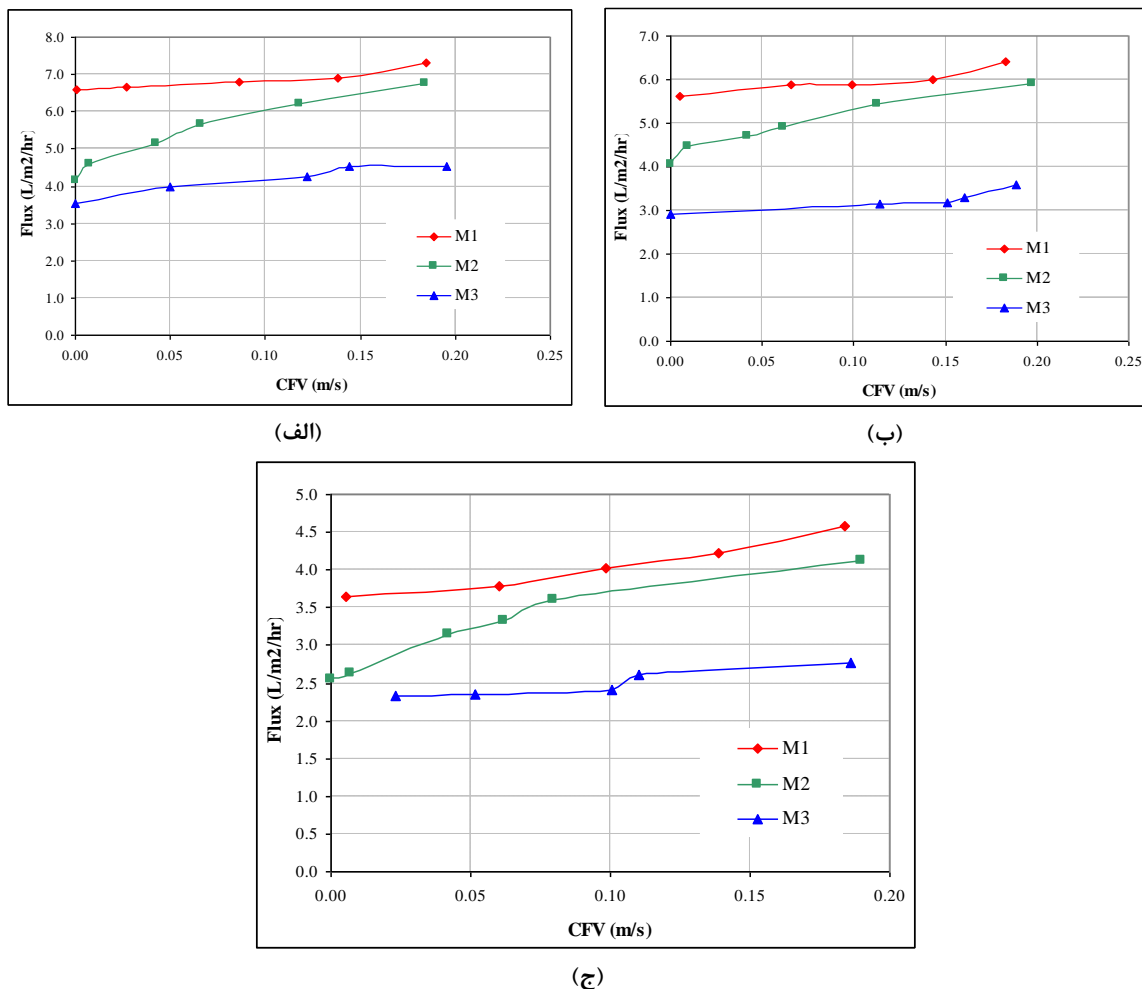
غلظت خوراک ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر، (ج) غلظت خوراک ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر.

Figure3-The effect of operating pressure on the permeation flux of membrane #M₂ (a) feed concentration of 300 mg/lit, (b) feed concentration of 600 mg/lit, (c) feed concentration of 900 mg/lit

در شکل (۴) تاثیر سرعت جریان عرضی خوراک بر روی فلاکس عبوری از غشاهای مختلف در فشار بهینه 1 bar نشان داده شده است. با افزایش اندازه حفره متوسط غشا، فلاکس عبوری از غشا و به همراه آن درصد گرفتگی غشا افزایش می یابد. با افزایش غلظت خوراک ورودی، تشکیل لایه کیک ایجاد شده بر روی سطح افزایش یافته و فلاکس عبوری از غشا کاهش می یابد.

اختلاف فشار زیاد منجر به متراکم شدن لایه کیک ایجاد شده بر روی سطح غشا و کاهش فلاکس عبوری با زمان می گردد. از طرفی اختلاف فشار بالا مستلزم هزینه عملیاتی بیشتر و طول عمر پایین غشا می باشد. 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 1 bar به عنوان شرایط بهینه برای انجام فرآیند در نظر گرفته شد.

۱-۲- تاثیر سرعت جریان عرضی خوراک بر روی میزان فلاکس عبوری از غشاهای مختلف



شکل ۴- تاثیر سرعت جریان عرضی خوراک بر روی غشا بر فلاکس عبوری از غشا در فشار 1 bar (الف) غلظت

خوراک ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر، (ب) غلظت خوراک ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر، (ج) غلظت خوراک ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر

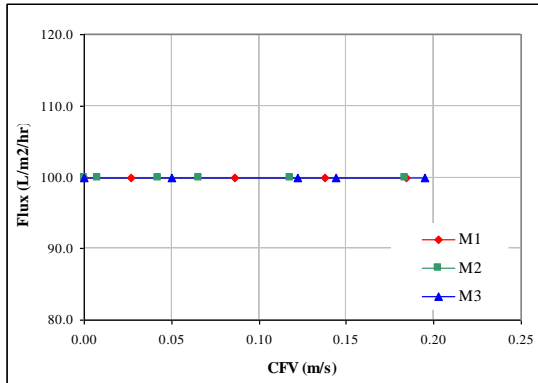
Figure 4- The effect of feed cross flow velocity on the permeation flux of membranes at 1 bar pressure (a) feed concentration of 300 mg/lit, (b) feed concentration of 600 mg/lit, (c) feed concentration of 900 mg/lit

جرم در سرعت جریان های بالاتر خوراک، میزان پس زنی ذرات گازوییل تا حدودی کاهش می یابد. در این پژوهش به دلیل پایین بودن اندازه حفرات غشاها و نزدیک بودن اندازه حفرات غشا، میزان پس زنی ذرات گازوییل یکسان و برابر ۱۰۰ درصد می باشد. شکل (۵) تغییرات سرعت جریان عرضی غشا را بر روی میزان پس زنی برای غشاهای مختلف در فشار بهینه 1 bar نشان می دهد.

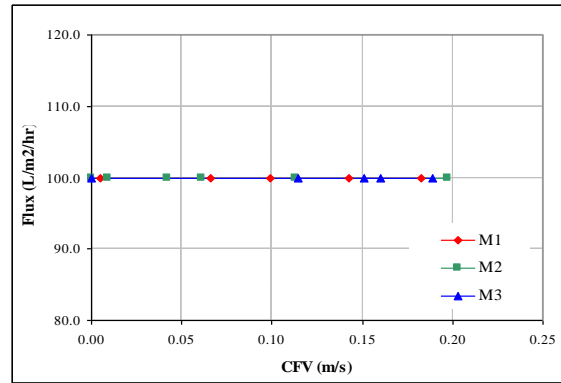
۱-۳- تاثیر سرعت جریان عرضی بر روی پس زنی ذرات

گازوییل

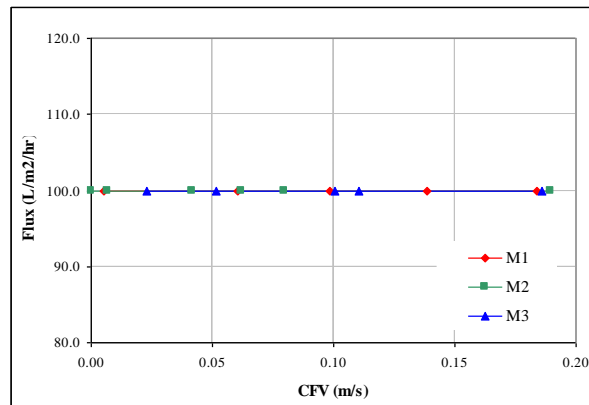
با افزایش سرعت جریان عرضی، ضریب انتقال جرم در لایه پلاریزاسیون غلظتی افزایش می یابد و میزان اختلاط را در نزدیکی سطح غشا بیشتر می کند که می تواند منجر به کاهش تجمع اجزاء خوراک در سطح غشا گردد. ماده تجمع یافته بر روی سطح غشا به درون توده مایع باز می گردد و پلاریزاسیون غلظتی بر روی سطح کاهش می یابد. به دلیل افزایش انتقال



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۵- تاثیر سرعت جریان عرضی خوراک بر میزان پس زنی در فشار بهینه 1 bar (الف) غلظت خوراک ۳۰۰ میلی

گرم بر لیتر، (ب) غلظت خوراک ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر، (ج) غلظت خوراک ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر

Figure 5- The effect of feed cross flow velocity on the rejection of membranes at 1 bar pressure (a) feed concentration of 300 mg/lit, (b) feed concentration of 600 mg/lit, (c) feed concentration of 900 mg/lit

بحث و نتیجه گیری

پساب های نفتی دارد. در این پروژه غشا M1، با داشتن حداکثر فلاکس و پس زنی به عنوان غشا مطلوب برای انجام آزمایش ها در نظر گرفته شده است. افزایش فشار منجر به افزایش گرفتگی و فشردگی حفرات غشا می شود. با افزایش سرعت جریان عرضی، ضریب انتقال جرم در لایه پلاریزاسیون غلظتی و میزان اختلاط در نزدیکی سطح غشا افزایش می یابد که می تواند منجر به کاهش تجمع اجزاء خوراک در سطح غشا گردد. ماده تجمع یافته بر روی سطح غشا به درون توده مایع باز می گردد و پلاریزاسیون غلظتی بر روی سطح کاهش می یابد. بنابراین شرایط بهینه برای انجام آزمایش ها فشار 1 bar و سرعت جریان عرضی بالا می باشد.

اولترافیلتراسیون غشایی کاربردی وسیع در زمینه تصفیه پساب های نفتی دارد. در فرآیندهای فیلتراسیون غشایی، مورفولوژی سطح غشا تاثیر بسیار زیادی بر روی عملکرد جداسازی دارد. غشاهای اولترافیلتراسیون با استفاده از پلیمرهایی مانند پلی سولفون، پلی اتر سولفون به همراه نانوذرات اکسید تیتانیوم و آلومینا نقش موثری در زمینه تصفیه پساب های نفتی ایفا می کنند (۲۹). گرفتگی غشاها یکی از مهمترین مشکلات فناوری غشایی می باشد که برای دستیابی به بازده قابل قبول، باید شست و شو به بهترین صورت انجام شود. غشا آب دوست پلی اتر سولفون با قابلیت جداسازی ۱۰۰ درصدی ترکیبات نفتی از آب، کاربرد وسیعی در زمینه تصفیه

- emulsion, *Water Environment Research*, Vol. 68: pp. 197-203.
- 9- Hlavacek, M., 1995. Break-up of oil-in-water emulsions induced by permeation through a microfiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, Vol. 102, pp. 1-7.
- 10- Ueyama, K., Fukuura, K., Furusaki, S., 1987. Oil-phase permeation behaviour of o/w emulsion through a porous polytetrafluoroethylene membrane, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 20, pp. 618-622.
- 11- Yan, L., Hong, S., Li, M.L., Li, Y.S., 2009. Application of the Al₂O₃-PVDF nanocomposite tubular ultrafiltration (UF) membrane for oily wastewater treatment and its antifouling research. *Separation and Purification Technology*, Vol. 66, pp. 347-352.
- 12- Chakrabarty, B., Ghoshal, A.K., Purkait, M.K., 2010. Cross-flow ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion using polysulfone membranes. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 165, pp. 447-456.
- 13- Yang, Y., Zhang, H., Wang, P., Zheng, Q., Li, J., 2007. The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. *Journal of Membrane Science*, Vol. 288, pp. 231-238.
- 14- Li, Y.S., Yan, L., Xiang, C.B., Hong, L.J., 2006. Treatment of oily wastewater by organic-inorganic composite tubular ultrafiltration (UF) membranes, *Desalination*, Vol. 196, pp. 76-83.
- 15- Karakulski, K., Kozlowski, A., Morawski, A.W., 1995. Purification of
- بر طبق نتایج بدست آمده، سیستم اولترافیلتراسیون 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. غشا نانو ساختار الیاف توخالی پلی اتر سولفون با قابلیت بازیابی بالای فلاکس عبوری، یکی از مهمترین غشاهای کاربردی در زمینه تصفیه پساب های نفتی به شمار می آید.
- منابع
- 1- Cheremisinoff, N.P., 2002. Handbook of water and wastewater treatment technologies, Butterworth Heinemann, USA.
- 2- Mir, L., Eykamp, W., Goldsmith, R.L., 1977, Current and developing applications for ultrafiltration, *Industrial Water Engineering*, Vol. 14, pp. 14-19.
- 3- Chakrabarty, B., Ghoshal, A.K., Purkait, M.K., 2008. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science*, Vol. 325, pp. 427-437.
- 4- www.msdcg.org
- 5- Jonsson, A.S., Tragardh, G., 1990. Ultrafiltration applications, *Desalination*, Vol. 77, pp.135-179.
- 6- Baker, R.W., 2004. Membrane technology and applications, John Wiley & Sons Ltd.
- 7- Bodzek, M., Konieczny, K., 1992. The use of ultrafiltration membranes made of various polymers in the treatment of oil-emulsion wastewaters. *Waste Management*, Vol. 12, pp.75-84.
- 8- Nazal, F.F., Wiesner, M.R., 1996. Microfiltration of oil-in-water

- of oil/water emulsion using Pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, Vol. 66, pp. 591-597.
- 23- Zhao, C., Xue, J., Ran, F., Sun, S., 2013. Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods. *Progress in Materials Science*, Vol. 58, pp. 76-150.
- 24- Van der Bruggen, B., 2009. Chemical modification of polyethersulfone nanofiltration membranes: a review. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 114, pp. 630-642.
- 25- Khulbe, K., Feng, C., Matsuura, T., 2010. The art of surface modification of synthetic polymeric membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 115, pp. 855-895.
- 26- Rahman, N.A., Sotani, T., Matsuyama, H., 2008. 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, pp. 3411-3418.
- 27- Amirilargani, M., Saljoughi, E., Mohammadi, T., 2009. Effects of Tween 80 concentration as a surfactant additive on morphology and permeability of flat sheet polyethersulfone (PES) membranes. *Desalination*, Vol. 249, pp. 837-842.
- 28- Wu, G., Gan, S., Cui, L., Xu, Y., 2008. Preparation and characterization of PES/TiO₂ composite membranes. *Applied Surface Science*, Vol. 254, pp. 7080-7086.
- ۲۹- باکری، غ و فلاح نژاد، ز، ۱۳۹۳، مروری بر تصفیه پساب های نفتی با استفاده از تکنولوژی غشایی، هشتمین کنگره ملی مهندسی عمران، بابل، ایران.
- oily wastewater by ultrafiltration. Vol. 5, pp. 197-205.
- 16- Koonaphapdeelert, S., Li, K., 2007. Preparation and characterization of hydrophobic ceramic hollow fibre membrane. *Journal of Membrane Science*, Vol. 291, pp. 70-76.
- 17- Yuliwati, E., Ismail, A.F., 2011. Effect of additives concentration on the surface properties and performance of PVDF ultrafiltration membranes for refinery produced wastewater treatment. *Desalination*, Vol. 273, pp. 226-234.
- 18- Yuliwati, E., Ismail, A.F., Matsuura, T., Kssim, M.A., Abdullah, M.S., 2011. Effect of modified PVDF hollow fiber submerged ultrafiltration membrane for refinery wastewater treatment. *Desalination*, Vol. 283, pp. 214-220.
- 19- Yeow, M.L., Liu, Y., Li, K., 2005. Preparation of porous PVDF hollow fibre membrane via a phase inversion method using lithium perchlorate (LiClO₄) as an additive. *Journal of Membrane Science*, Vol. 258, pp. 16-22.
- 20- Yuqing, Z., Jian, D., 2000. Effect of the addition of alumina on performance of polysulfone based membrane. *Journal of Chemical Engineering (China)*, Vol. 28, pp. 42-44.
- 21- Zhang, Y., Jin, Z., Wang, Y., Cui, P., 2010. Study on phosphorylated Zr-doped hybrid silicas/PSF composite membranes for treatment of wastewater containing oil. *Journal of Membrane Science*, Vol. 361, pp. 113-119.
- 22- Chen, W., Peng, J., Su, Y., Zheng, L., Wang, L., Jiang, Z., 2009. Separation