

کاربرد غشای دینامیکی آبدوست AC/TiO_2 در کاهش گرفتگی غشای پلیمری نگه‌دارنده در تصفیه پساب نفتی

نگار قاسمی چپی، مجید پیروی* و محسن جهانشاهی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۳/۲۲ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۰/۲

چکیده

پساب‌های نفتی از مهم‌ترین آلودگی‌های محیط‌زیست به‌شمار می‌روند که می‌توانند خسارات جبران‌ناپذیری متحمل محیط زیست نمایند. استفاده از تکنولوژی غشایی اولترافیلتراسیون از جمله فرآیندهای به‌کار گرفته شده در زمینه تصفیه پساب‌های نفتی می‌باشد. در کار حاضر به منظور کاهش گرفتگی در غشای پلیمری نگه‌دارنده، از دو نوع غشای دینامیکی AC/TiO_2 (غشای دینامیکی از قبل پوشش داده شده و غشای دینامیکی خود تشکیل یافته) در تصفیه پساب نفتی استفاده شده است. غشای دینامیکی از قبل پوشش داده شده منجر به کاهش گرفتگی غشای پلیمری نگه‌دارنده و غشای دینامیکی خود تشکیل یافته منجر به تشدید در گرفتگی غشای نگه‌دارنده بعد از سه مرحله فیلتراسیون شده است. از طرفی میزان پس‌زنی COD برای غشای کامپوزیتی دینامیکی خود تشکیل یافته ۴۵٪ به‌دست آمد که در مقایسه با غشای از قبل پوشش داده شده و غشای پلیمری بیشتر بوده و نشان‌دهنده بازده تصفیه‌ای بالاتر برای غشای مذکور می‌باشد. نتایج به‌دست آمده در کار حاضر استفاده از غشای دینامیکی از قبل پوشش داده شده AC/TiO_2 را به‌عنوان یک تکنولوژی امیدوارکننده در زمینه کاهش گرفتگی غشای نگه‌دارنده پلیمری در تصفیه پساب نفتی معرفی می‌نماید.

کلمات کلیدی: پساب‌های نفتی، غشای دینامیکی، غشای پلیمری نگه‌دارنده، کاهش گرفتگی غشای پلیمری، آلودگی زیست‌محیطی.

مقدمه

تجزیه می‌گردند می‌توانند خسارات جبران‌ناپذیری را متحمل جوامع بشری نمایند. کوچک بودن اندازه قطرات نفت با بزرگ‌نمایی میکرومتری، جداسازی نفت از چنین پساب‌هایی را دشوار می‌سازد. به‌کارگیری روش‌های مرسوم در تصفیه پساب‌های نفتی به دلایلی چون هزینه عملیاتی بالا و یا استفاده از افزودنی‌های شیمیایی، محدود شده و در رسیدن به استانداردهای تخلیه ناموفق می‌باشند.

پساب‌های نفتی تولید شده توسط پالایشگاه‌ها و مراکز پخش مواد نفتی از جمله مهم‌ترین آلودگی‌های محیط زیست در قرن اخیر به‌شمار می‌روند [۱]. پساب‌های نفتی تولید شده به‌دلیل داشتن ترکیباتی که به‌سختی به‌صورت بیوشیمیایی

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی majidpeyravi@nit.ac.ir
شناسه دیجیتال (DOI: 10.22078/pr.2017.2748.2272)

آبدوستی سطح غشا و کاهش دسترسی سطح غشا نگه‌دارنده به رسوبات نفتی گردد [۶]. در نتیجه استفاده از این تکنولوژی را می‌توان گزینه‌ای مناسب در تصفیه کارآمد پساب‌های نفتی با به‌کارگیری از غشاهای دینامیکی آبدوست دانست. در کار حاضر از غشا پلیمری به‌عنوان غشا نگه‌دارنده و از کربن فعال / تیتانیوم دی‌اکسید (AC/TiO_2) به‌عنوان غشا دینامیکی استفاده شده است. جهت آماده‌سازی غشا دینامیکی AC/TiO_2 از هر دو روش مذکور استفاده گردیده است. نرخ بازیابی فلاکس جهت بررسی عملکرد ضد گرفتگی هر دو غشا کامپوزیتی دینامیکی AC/TiO_2 (که شامل غشا دینامیکی AC/TiO_2 و غشا پلیمری به‌عنوان غشا نگه‌دارنده) و نیز غشا پلیمری تنها در تصفیه پساب نفتی مورد مقایسه قرار گرفت. علاوه بر این میزان پس‌دهی COD^۲ جهت دستیابی به عملکرد تصفیه‌ای در این سه غشا نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و آزمایش

مواد

پلی‌اترسولفون (PES)^۴، پلی‌ونیل‌پیرولیدین (PVP)^۵، دی‌متیل‌فرمامید (DMF)^۶، اسیدنیتریک (HNO_3)^۷ اتانول و تیتانیوم ایزوپروپوکسایدو از شرکت مرک (Merck) خریداری شده است.

آماده‌سازی غشا نگه‌دارنده پلیمری

غشا پلی‌اتر سولفون به‌عنوان غشا نگه‌دارنده در کار حاضر مورد استفاده قرار گرفت که به روش وارونگی فاز تهیه گردید [۷]. جهت ساخت غشا مذکور از ۱۶٪ جرمی (PES) به‌عنوان پلیمر پایه، ۲٪ جرمی (PVP) و نیز (DMF) به‌عنوان حلال استفاده شد.

در سال‌های اخیر استفاده از تکنولوژی غشایی در جداسازی امولوسیون نفت- آب توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۲ و ۳]. جداسازی غشایی امولوسیون‌های نفتی در محدوده میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون است [۴]. این تکنولوژی دارای مزایای بالقوه‌ای چون آسان بودن شرایط عملیاتی، خصوصیات مناسب فرآورده‌های خروجی از غشا و کنترل آسان سامانه است. با این وجود استفاده از فرآیندهای غشایی با مشکلاتی چون گرفتگی غشا (که در اثر فعل و انفعالات موجود بین سطح غشا و قطرات نفت به‌وجود می‌آید و منجر به کاهش عمر مفید غشا می‌گردد) و نیز بالا بودن هزینه‌های آماده‌سازی روبه‌رو است. وجود مشکلات ذکر گردیده توجه را به سمت تکنولوژی غشا دینامیکی که نمونه کاربردی از اصلاح غشاها می‌باشد سوق می‌دهد.

غشاهای دینامیکی در محل و بر اثر ته‌نشینی محلولی که شامل ذرات ریز و کلئیدی یا مواد آلی و یا غیر آلی بر روی نگه‌دارنده متخلخل تشکیل می‌گردند. از فواید اصلی استفاده از این روش می‌توان به آماده‌سازی آسان، راحت بودن حذف و تولید مجدد آن، به‌کارگیری نگه‌دارنده‌ای ارزان که منجر به کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری می‌گردد و نیز خصوصیت خوب کاهش گرفتگی غشا اشاره نمود. غشاهای دینامیکی به دو نوع اصلی تقسیم‌بندی می‌گردند: غشا دینامیکی از قبل پوشش داده‌شده^۱ و غشا دینامیکی خود تشکیل‌یافته^۲ [۵]. در غشاهای دینامیکی از قبل پوشش داده‌شده، ماده غشا دینامیکی را قبل از فیلتراسیون پساب بر روی سطح نگه‌دارنده متخلخل می‌نشانند درحالی‌که در غشاهای دینامیکی خود تشکیل یافته ابتدا ماده غشا دینامیکی و پساب را با هم مخلوط کرده و سپس توسط غشا نگه‌دارنده فیلتراسیون می‌گردد. استفاده از غشاهای دینامیکی آبدوست تشکیل شده بر روی سطح غشا نگه‌دارنده می‌تواند منجر به کاهش گرفتگی غشا نگه‌دارنده براساس افزایش

1. Pre-coated Dynamic Membrane
2. Self-forming Dynamic Membrane
3. Chemical Oxygen Demand
4. Polyethersulfone
5. Polyvinylpyrrolidone
6. Dimethylformamide
7. Nitric Acid

داده شد و مواد حاصله جهت خشک شدن به مدت ۲۴ hr در دمای 80°C قرار گرفت.

پساب نفتی

پساب نفتی که در کار حاضر جهت تصفیه مورد استفاده قرار گرفته خوراک ورودی به بخش تصفیه شرکت پخش فرآورده نفتی شهر ساری می باشد. میزان COD خوراک مربوطه معادل 7450 mg/L بوده است.

آماده سازی غشا دینامیکی AC/TiO_2

جهت آماده سازی غشای دینامیکی از ذرات AC/TiO_2 با اندازه بزرگتر از حفرات غشای نگه دارنده پلیمری استفاده می گردد تا تشکیل یک بر روی سطح غشای نگه دارنده دهد. از این رو وجود ذرات غشای دینامیکی مانع از دسترسی مستقیم بیشتر رسوبات و آلودگی نفتی با سطح غشای نگه دارنده می گردد که با شستشوی ساده می توان آن را از سطح جدا نمود از این رو رسوبات قرار گرفته شده بر روی سطح غشای دینامیکی به راحتی به همراه آنها حذف می گردند و عملکرد ضد گرفتگی خوبی را برای غشای نگه دارنده که از جمله مزایای استفاده از غشاهای دینامیکی می باشد را به همراه می آوردند. فرآیند آماده سازی غشای دینامیکی به طور معمول با کاهش فلاکس غشا نگه دارنده همراه می باشد [۹ و ۱۰]. غشای دینامیکی از قبل پوشش داده شده قبل از تصفیه پساب نفتی تشکیل می گردد بدین صورت که ابتدا ذرات AC/TiO_2 به غلظت 1 g/L به آب مقطر جهت تهیه سوسپانسیون AC/TiO_2 اضافه می شود [۶]. در این کار 50 cc از سوسپانسیون فوق با غلظت نام برده تهیه گشته و سپس توسط غشا پلیمری فیلتر می گردد. این سوسپانسیون توسط غشا پلیمری فیلتر می گردد. این مرحله در فشار 5 bar و در دمای محیط صورت می گیرد و با رسیدن حجم خروجی به میزان 50 cc پایان می یابد که همان اتمام سوسپانسیون مذکور است.

جهت تهیه غشای مذکور ابتدا PVP به محلول یکنواخت به دست آمده از انحلال PES در DMF اضافه شد و با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۱۲ hr در دمای محیط و با سرعت 150 rpm مخلوط گشت تا محلول کاملاً یکنواختی به دست آید. جهت از بین رفتن حباب های احتمالی ایجاد شده، قبل از قالب گیری محلول پلیمری به صورت فیلم پلیمری، محلول مدتی ساکن نگه داشته شد. سپس محلول به کمک یک فیلم کش دستی به ضخامت 100μ بر روی پلی استر و با سرعت ثابت پخش گردید و فوراً به حمام آب (که شامل $3\% \text{ DMF}$ و $1\% \text{ PVP}$) به منظور افزایش فلاکس غشا به مدت 30 min منتقل شد. و پس از جدایی اولیه فاز و تشکیل غشا، جهت حذف کامل حلال باقی مانده و مواد محلول در آب به مدت ۲۴ hr درون حمام آب قرار گرفت. در مرحله آخر جهت خشک شدن، غشا به مدت ۲۴ hr بین دو برگه کاغذ صافی و در دمای محیط قرار داده شد.

سنتر AC/TiO_2 به عنوان غشا دینامیکی

جهت سنتر AC/TiO_2 به عنوان غشا دینامیکی از روش سل-هیدروترمال^۱ استفاده شد [۸]. جهت دستیابی به اندازه ذرات غشای دینامیکی بزرگتر از اندازه حفرات غشای نگه دارنده پلیمری قبل از سنتر ذرات پودری کربن فعال، از مش 120 تا 325 گذر داده شده اند تا به صورت تقریبی اندازه ذرات در دست باشد. جهت آماده سازی AC/TiO_2 ، 0.4 g کربن فعال به درون مخلوطی از 10 cc تیتانیوم ایزوپروپوکساید و 24 cc اتانول تحت همزدن مداوم و در دمای اتاق اضافه گردید. سپس محلولی شامل 10 cc اسید نیتریک (HNO_3) یک مولار و 12 cc اتانول به صورت قطره قطره به محلول اولیه اضافه شد تا محلول یکنواختی به دست آید. محلول به دست آمده به مدت 1 hr توسط همزن مغناطیسی همزده شد. تا سل یکنواختی حاصل گردد. سپس درون اتوکلاو جهت اعمال دمای 120°C قرار داده شد و در آن به مدت 24 hr قرار گرفت. پس از خنک شدن به صورت طبیعی رسوبات حاصله مرتباً با اتانول و آب مقطر شستشو

جهت تعیین متوسط اندازه ذرات غشای دینامیکی AC/TiO₂ مورد استفاده قرار گرفت. اندازه تقریبی حفرات غشای پلیمری نگه‌دارنده با استفاده از تصویر SEM (مدل LEO1450VP) تعیین گردید.

تئوری

در این بخش روابط مورد استفاده جهت اندازه‌گیری فلاکس، نرخ بازیابی فلاکس و میزان پس‌دهی COD ارائه شده است. جهت اندازه‌گیری فلاکس تراوشی از معادله زیر استفاده می‌گردد.

$$J=V/A\Delta t \quad (1)$$

که در آن V ، حجم خروجی، A مساحت سطح غشا و Δt نشان‌دهنده فاصله زمانی فیلتراسیون می‌باشد. نرخ بازیابی فلاکس به‌عنوان فاکتور ضدگرفتگی غشا با استفاده از معادله زیر برای هر مرحله تعیین می‌گردد.

$$FR_n = J_n/J_0 \times 100 \quad (2)$$

که در آن J_n فلاکس خروجی پس از هر بار شستشوی غشا ($n=1, 2, 3$)، J_0 فلاکس خروجی آب خالص از غشای پلیمری است.

اندازه‌گیری میزان پس‌دهی COD با استفاده از راکتور و فتومتر مخصوص COD انجام گرفته [۱۱] و از معادله ۳ جهت محاسبه آن استفاده می‌گردد.

$$R=(1-C_p/C_f) \times 100\% \quad (3)$$

که در آن R بازده پس‌دهی COD و C_p و C_f به ترتیب غلظت COD در خوراک و در خروجی می‌باشد.

شستشوی غشا

جهت شستشوی غشاهای گرفته شده به‌وسیله پساب نفتی از آب مقطر به‌عنوان ماده شستشو و تمیزکنندگی رایج، ارزان و در دسترس استفاده شد. فرآیند شستشوی غشاها به مدت ۳۰ min و پس از هر مرحله فیلتراسیون پساب نفتی صورت گرفت. جهت ارزیابی بازده تمیزکنندگی غشاها از نرخ بازیابی فلاکس استفاده گردید.

بدین ترتیب ته‌نشینی ذرات AC/TiO₂ بر روی غشای پلیمری در حدود ۰/۰۵ gr به صورت تئوری در نظر گرفته می‌شود. جهت آماده‌سازی غشای دینامیکی خود تشکیل یافته، ذرات AC/TiO₂ به غلظت ۱ g/L به پساب نفتی اضافه می‌گردد [۶] که در این کار ۵۰ cc از سوسپانسیون مذکور تهیه می‌شود و توسط غشای پلیمری در فشار ۵ bar و در دمای محیط فیلتر می‌گردد و با رسیدن حجم خروجی به میزان ۵۰ cc فرآیند فیلتراسیون متوقف می‌شود. در این مورد نیز همانند غشا از قبل پوشش داده شده میزان ته‌نشینی ذرات AC/TiO₂ به صورت تئوری در حدود ۰/۰۵ g است.

روش انجام آزمایش فیلتراسیون

جهت بررسی خواص عملکردی غشای کامپوزیتی دینامیکی AC/TiO₂ در تصفیه پساب نفتی از سیستم فیلتراسیون انتها بسته^۱ استفاده گردیده است. همان‌طور که بیان شد غشای کامپوزیتی مذکور از غشای دینامیکی AC/TiO₂ (که به‌عنوان لایه محافظ و غشای فیلتراسیون عمل می‌کند) و غشای پلیمری (که به‌عنوان غشا نگه‌دارنده و غشای فیلتراسیون عمل می‌کند) تشکیل شده است. فرآیند فیلتراسیون غشای کامپوزیتی دینامیکی در طی سه مرحله که هر مرحله شامل آماده‌سازی غشای دینامیکی، فیلتراسیون پساب نفتی و شستشوی غشا می‌باشد تشکیل شده است. در مورد غشای دینامیکی خود تشکیل یافته هر مرحله از فرآیند شامل فیلتراسیون مخلوط غشای دینامیکی و پساب نفتی و شستشوی غشا مذکور است.

مشخصات

جهت بررسی مورفولوژی سطح غشای کامپوزیتی دینامیکی و غشای پلیمری نگه‌دارنده از میکروسکوب الکترون روبشی (SEM) (مدل LEO1450VP) استفاده شد. میزان آبدوستی غشای دینامیکی و غشای پلیمری نگه‌دارنده با استفاده از اندازه‌گیر زاویه تماس (مدل CA 500M bara contact) تعیین گردید. سنجش گر اندازه ذرات (مدل SHIMADZU SALD-2101)

بحث و نتایج

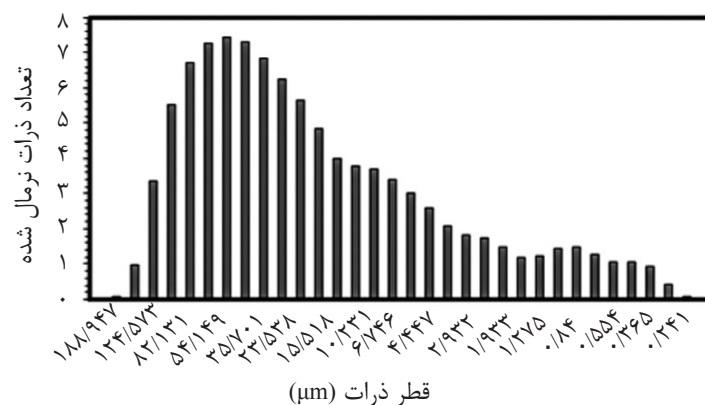
مشخصات غشای کامپوزیتی AC/TiO₂

جدول ۱ خصوصیات مربوط به غشای دینامیکی AC/TiO₂ و غشای پلیمری نگه‌دارنده که همان غشای پلی‌اتر سولفون می‌باشد ارائه می‌دهد. متوسط اندازه ذرات AC/TiO₂ (۲۰/۲۲۵ μm) بود (شکل ۱) که بزرگ‌تر از اندازه حفرات غشای نگه‌دارنده می‌باشد (شکل ۲) و این مطلب نشان‌دهنده تمایل بیشتر ذرات AC/TiO₂ به ته‌نشینی بر روی سطح غشا

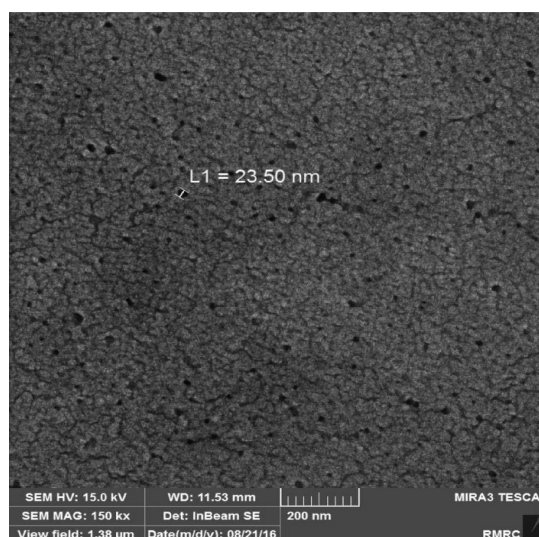
نگه‌دارنده نسبت به قرارگیری آنها درون حفرات غشا می‌باشد [۶]. از طرفی با توجه به شکل ۱ اندازه ذرات AC/TiO₂ یک مقدار منفرد نیست و در حقیقت یک توزیع اندازه ذرات می‌باشد لذا با توجه به وجود اندازه ذرات کوچک‌تر قرارگیری این ذرات درون حفرات وجود دارد اما این ذرات با اندازه قطر کوچک‌تر، میزان کمتری را به خود اختصاص می‌دهد.

جدول ۱ مشخصات غشای دینامیکی و نگه‌دارنده

غشاها	متوسط اندازه ذرات	متوسط اندازه حفرات	زاویه تماس (درجه)
غشای دینامیکی از قبل پوشش داده‌شده	۲۰/۲۲۵ (μm)	—	۱۲
غشای پلیمری نگه‌دارنده	----	کمتر از ۲ (μm)	۵۷/۵



شکل ۱ توزیع اندازه ذرات AC/TiO₂



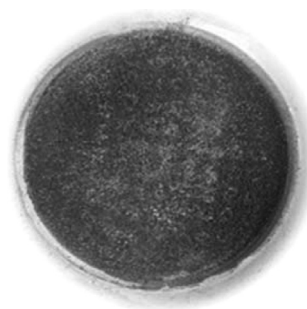
شکل ۲ تصویر SEM از غشای پلیمری نگه‌دارنده جهت بررسی متوسط اندازه حفرات

نفت و مسدود شدن حفرات غشای می گردد. ثابت بودن فلاکس در طول تشکیل غشای دینامیکی از قبل پوشش داده شده با توجه به شکل ۶ نشانگر این مطلب می باشد که وجود این لایه از ذرات دینامیکی تقریباً هیچ تاثیری در فلاکس غشای نگه دارنده نداشته است، البته باید در نظر داشت که در حین تشکیل غشای دینامیکی از قبل پوشش داده شده ابتدا سوسپانسیونی از آب مقطر و ذرات غشای دینامیکی که در این آزمایشات آبدوست می باشند در طی عملیات فیلتراسیون بر روی سطح غشای نگه دارنده پلیمری قرار می گیرند. اما در طی فرآیند تشکیل غشای دینامیکی خود تشکیل یافته، سوسپانسیونی از ذرات غشای دینامیکی مذکور و پساب نفتی در طی عملیات فیلتراسیون بر روی غشای نگه دارنده قرار خواهند گرفت لذا کاهش فلاکس در طول فرآیند تشکیل غشای کامپوزیتی خود تشکیل یافته را می توان به وجود لایه دینامیکی متراکم تشکیل یافته بر روی غشای نگه دارنده که ناشی از ته نشینی همزمان ذرات غشای دینامیکی AC/TiO_2 و قطرات نفت بر روی سطح غشای نگه دارنده می باشد، دانست (شکل ۴ الف). این ته نشینی همزمان می تواند شرایط قرارگیری بخش بیشتری از رسوبات و آلودگی های نفتی بر روی سطح غشای نگه دارنده پلیمری را فراهم آورد که نتیجه آن کاهش فلاکس در طی روند تشکیل غشای دینامیکی خود تشکیل یافته بر روی سطح غشای نگه دارنده باشد (شکل ۶).

غشای کامپوزیتی AC/TiO_2 در تصفیه پساب نفتی

غشاهای کامپوزیتی دینامیکی AC/TiO_2 و غشای پلیمری تنها در جهت تصفیه پساب نفتی مورد استفاده قرار گرفتند. نرخ بازیابی فلاکس جهت بررسی خواص ضد گرفتگی غشاهای مربوطه مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۷ میزان نرخ بازیابی فلاکس برای هر سه غشا مذکور در طول سه مرحله فرآیند تصفیه را نشان می دهد.

قرارگیری بیشتر ذرات غشای دینامیکی بر روی سطح غشای نگه دارنده مانع از دسترسی مستقیم بیشتر رسوبات نفتی با سطح غشای مذکور و نفوذ به درون حفرات آن می گردد، لذا این خصوصیت می تواند منجر به کاهش گرفتگی غشای نگه دارنده پلیمری گردد. از طرفی غشای دینامیکی AC/TiO_2 با داشتن زاویه تماس ۱۲ آبدوست تر از غشای پلیمری نگه دارنده با زاویه تماس ۵۷/۵۵ است. با توجه به اینکه میزان آبدوستی بیشتر نشان دهنده پتانسیل گرفتگی کمتر در غشای مربوطه می باشد [۱۲]، بنابراین پوشش غشای دینامیکی AC/TiO_2 بر روی سطح غشای نگه دارنده که همچون لایه ای محافظ بر روی سطح غشای نگه دارنده پلیمری قرار گرفته اند شکل ۳ به طور قابل توجهی منجر به بهبود خواص ضد گرفتگی غشا نگه دارنده گشته است.

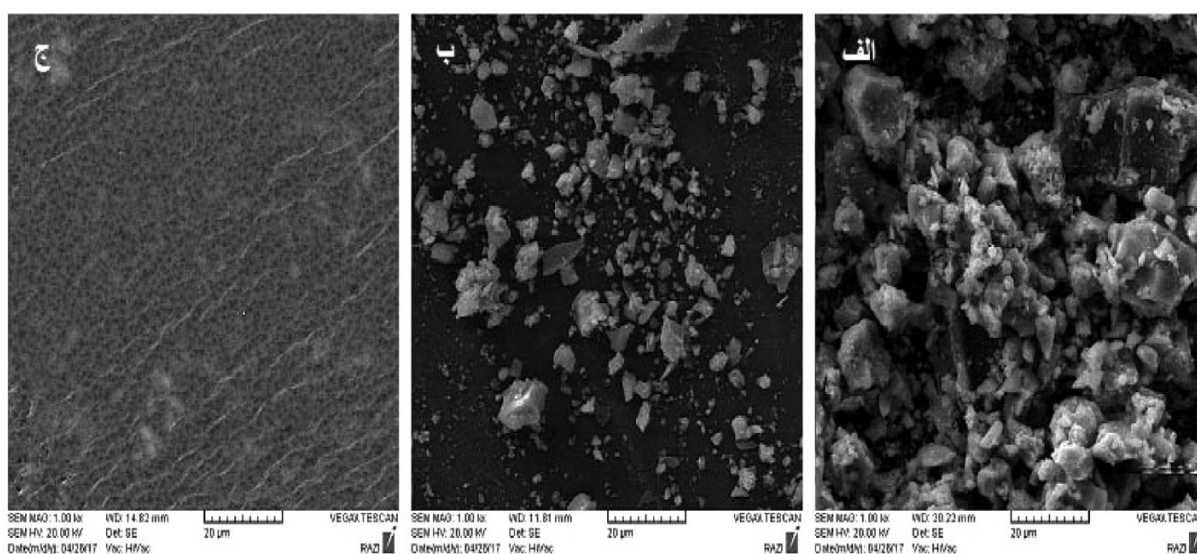


شکل ۳ تصویری از غشای کامپوزیتی دینامیکی از قبل پوشش داده شده قبل از تصفیه پساب نفتی

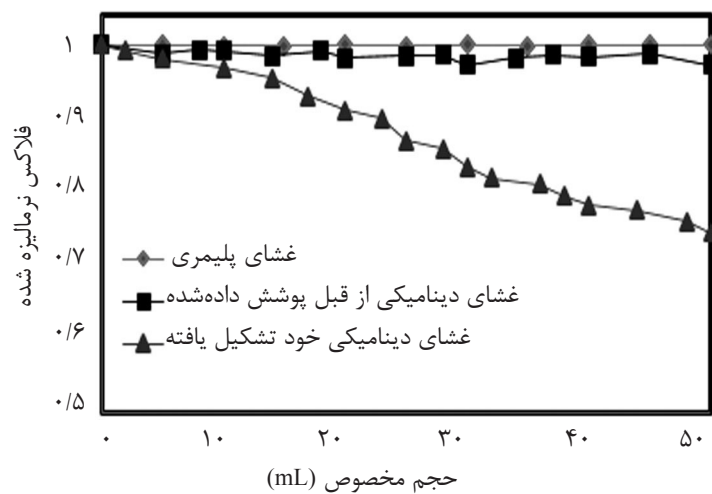
تصاویر نوری و SEM از سطح غشا کامپوزیتی دینامیکی و غشا نگه دارنده در شکل های (۴ و ۵) نشان داده شده است. تصاویر به دست آمده وجود ذرات AC/TiO_2 در غشای کامپوزیتی از قبل پوشش داده شده و غشا کامپوزیتی خود تشکیل یافته را نسبت به غشای پلیمری نگه دارنده نشان می دهد. وجود ذرات آبدوست AC/TiO_2 در غشاهای کامپوزیتی دینامیکی مذکور منجر به افزایش آبدوستی در این غشاها در مقایسه با غشای نگه دارنده پلیمری شده است، و همچون لایه ای محافظ بر روی سطح غشای نگه دارنده مانع از قرارگیری بیشتر ذرات



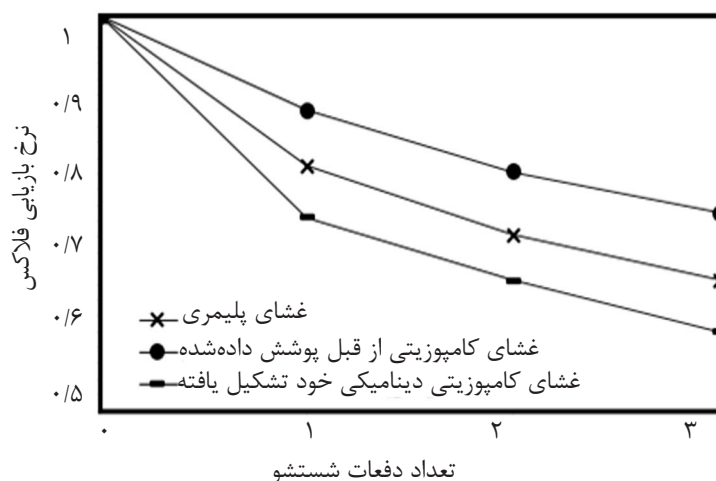
شکل ۴ تصویر نوری از (الف) غشای کامپوزیتی دینامیکی خود تشکیل یافته ، (ب) غشای کامپوزیتی دینامیکی از قبل پوشش داده شده و (ج) غشای پلیمری نگه دارنده بعد از فرآیند فیلتراسیون



شکل ۵ تصویر سطحی SEM از (الف) غشای کامپوزیتی دینامیکی خود تشکیل یافته، (ب) غشای کامپوزیتی دینامیکی از قبل پوشش داده شده و (ج) غشای پلیمری نگه دارنده



شکل ۶ منحنی فلاکس خروجی نرمالیزه شده از غشای پلیمری و تشکیل غشای دینامیکی AC/TiO_2 (از قبل پوشش داده شده و خود تشکیل یافته)



شکل ۷ کاهش نرخ بازیابی فلاکس برای هر سه غشا شستشو داده شده با آب مقطر در تصفیه پساب نفتی

داده شده را می‌توان ناشی از وجود ذرات دینامیکی آبدوست بر روی سطح غشای پلیمری نگه دارنده دانست که به صورت یک لایه محافظ بر روی سطح غشا نگه دارنده مانع از دسترسی مستقیم رسوبات نفت با حفرات سطح غشا و مانع از مسدود شدن و گرفتگی آن می‌گردند. در مقابل کاهش شدید در میزان نرخ بازیابی فلاکس برای غشای کامپوزیتی دینامیکی خود تشکیل یافته را می‌توان هم ناشی از گرفتگی غشای پلیمری توسط رسوبات نفت و هم از سوی ذرات غشای دینامیکی AC/TiO_2 دانست. ته‌نشینی هم‌زمان ذرات AC/TiO_2 و قطرات نفت همان‌طور که ذکر گردید منجر به ایجاد لایه‌های متراکم بر روی سطح غشا شد (شکل ۴- الف) که در راستای آن کاهش شدید فلاکس و نرخ بازیابی فلاکس برای این غشا نسبت به دو غشای دیگر به همراه داشته است. علاوه بر این میزان پس‌دهی COD برای هر سه غشا مذکور در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲ میزان پس‌دهی COD برای هر سه غشا

غشاها	%R
غشای پلیمری	۴۲
غشای کامپوزیتی دینامیکی از قبل پوشش داده شده	۳۹/۵
غشای کامپوزیتی دینامیکی خود تشکیل یافته	۴۵

میزان COD خوراک 7450 mg/L

پس از هر فیلتراسیون پساب نفتی شستشوی غشاها با استفاده از آب مقطر به‌عنوان ماده شستشو انجام گردید و با اندازه‌گیری فلاکس آب خالص خروجی از غشاهای مذکور، بعد از هر شستشو میزان نرخ بازیابی فلاکس جهت بررسی میزان گرفتگی غشاها انجام شد. در همه غشاها فلاکس در طول فیلتراسیون پساب نفتی به‌علت مسئله گرفتگی و تشکیل لایه یک بر روی سطح غشا کاهش می‌یابد [۱۳]. میزان نرخ بازیابی فلاکس برای غشای کامپوزیتی دینامیکی از قبل پوشش داده شده، غشای کامپوزیتی دینامیکی خود تشکیل یافته و غشای پلیمری تنها بعد از سه مرحله فیلتراسیون به ترتیب 75% ، $60/7\%$ و $66/5\%$ می‌باشد. با توجه به نتایج به‌دست آمده برای غشای کامپوزیتی دینامیکی از قبل پوشش داده شده $8/5\%$ افزایش در نرخ بازیابی فلاکس مشاهده شد، که نشانگر بهبود خواص ضد گرفتگی غشای دینامیکی مذکور نسبت به غشای پلیمری می‌باشد. در مقابل برای غشای کامپوزیتی دینامیکی خود تشکیل یافته $5/8\%$ کاهش در میزان نرخ بازیابی فلاکس نسبت به غشای پلیمری تنها مشاهده گشت، که نشان‌دهنده تشدید در میزان گرفتگی غشای پلیمری نگه‌دارنده در استفاده از این غشای دینامیکی می‌باشد. افزایش در نرخ بازیابی فلاکس برای غشای کامپوزیتی دینامیکی از قبل پوشش

TiO₂ بر روی سطح کربن فعال می‌تواند تا حدودی از ظرفیت جذب و سطح فعال کربن جهت جذب ترکیبات آلی بکاهد [۱۵].

نتیجه‌گیری

استفاده از غشا کامپوزیتی از قبل پوشش داده شده در تصفیه پساب نفتی دارای عملکردی مناسب در زمینه کاهش گرفتگی در طول فرآیند فیلتراسیون پساب نفتی می‌باشد. در مقابل غشای کامپوزیتی خود تشکیل یافته به لحاظ گرفتگی نسبت به غشا پلیمری دارای عملکردی مناسب نبوده و شدید در گرفتگی در طول فرآیند فیلتراسیون را به همراه داشته است. غشا کامپوزیتی خود تشکیل یافته به لحاظ پسماند COD نسبت به دو غشای دیگر عملکردی بهتر داشته و بازده تصفیه‌ای بهتری را از خود نشان داده است. نتایج به دست آمده استفاده از غشای کامپوزیتی دینامیکی از قبل پوشش داده شده را به عنوان روشی امیدوارکننده در راستای کاهش گرفتگی غشای پلیمری در تصفیه پساب نفتی معرفی می‌نماید.

تشکر و قدردانی

این تحقیق در اجرای مفاد قرارداد حمایت از پایان نامه‌های دانشجویی از جانب شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران صورت گرفته است. بدین وسیله از کلیه مدیران و دست‌اندرکاران مربوطه که بدون همکاری و هماهنگی ایشان انجام این تحقیق میسر نبود کمال تشکر و قدردانی می‌گردد.

میزان پسماند COD برای غشا پلیمری، غشا کامپوزیتی خود تشکیل یافته و غشا کامپوزیتی از قبل پوشش داده شده به ترتیب ۰/۴۲، ۰/۴۵ و ۰/۳۹/۵ می‌باشد. بر طبق نتایج به دست آمده میزان پسماند COD برای غشای خود تشکیل یافته از دو غشا دیگر بیشتر می‌باشد. این نتایج را می‌توان ناشی از ته نشینی هم‌زمان رسوبات نفت و نیز ذرات غشا دینامیکی AC/TiO₂ بر روی سطح غشا ننگه دارنده در طول فرآیند فیلتراسیون دانست. در واقع این ته نشینی و رسوبات بر روی سطح غشا ننگه دارنده منجر به ایجاد لایه‌ای متراکم بر روی سطح غشا مذکور می‌گردد (شکل ۴ و ۵ الف) که در پی آن افزایش در میزان پسماند COD برای غشا کامپوزیتی خود تشکیل یافته را به همراه داشته است (جدول ۲). از طرفی با توجه به اینکه کربن فعال به دلیل داشتن خلل و فرج فراوان و سطح فعال دارای ظرفیت جذب بالا بوده و جاذب ترکیبات آلی می‌باشد [۱۴] می‌توان میزان پسماند COD را تا حدودی از جانب آن دانست چرا که در هنگام تشکیل غشای دینامیکی خود تشکیل یافته، سوسپانسیونی که شامل پساب نفتی و ذرات AC/TiO₂ می‌باشد توسط غشای ننگه‌دارنده فیلتر می‌گردد، قرارگیری هم‌زمان غشای دینامیکی و پساب نفتی شرایط را جهت جذب ترکیبات آلی توسط کربن فراهم می‌آورد. این شرایط برای غشای دینامیکی از قبل پوشش داده شده که بعد از قرارگیری بر روی سطح غشای ننگه‌دارنده در معرض پساب نفتی قرار می‌گیرد هم برقرار می‌باشد، که جذب ترکیبات آلی و تاثیر بر روی پسماند COD برای آن نیز وجود دارد. اما باید در نظر داشت که پوشش ذرات

مراجع

- [1]. Salahi A., Abbasi M. and Mohammadi T., "Permeate flux decline during UF of oily wastewater: Experimental and modeling," *Desalination*, Vol. 251, No. 1-3, pp. 153-160, 2010.
- [2]. Pan Y. Q., Wang W., Wang T. H. and Yao P. J.: "Fabrication of carbon membrane and microfiltration of oil-in-water emulsion: an investigation on fouling mechanisms," *Journal of Separation and Purification Technology*, Vol. 57, pp. 388-393, 2007.

- [3]. Zhong J., Sun X. J. and Wang C. L., "Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration," *Journal of Separation and Purification Technology*, Vol. 32, pp. 93–98, 2003.
- [4]. Pan Y., Wang T., Sun H. and Wang W., "Preparation and application of titanium dioxide dynamic membranes in microfiltration of oil-in-water emulsions," *Journal of Separation and Purification Technology*, Vol. 89, pp. 78–83, 2012.
- [5]. Yu L., Han M. and He F., "A review of treating oily wastewater," *Arabian Journal of Chemistry*, pp. 1913-1922, 2017.
- [6]. Lu D., Cheng W., Zhang T., Lu X., Liu Q., Jiang J., Ma J., "Hydrophilic Fe_2O_3 dynamic membrane mitigating fouling of support ceramic membrane in ultrafiltration of oil/water emulsion," *Journal of Separation and Purification Technology*, Vol. 165, pp. 1–9, 2016.
- [7]. Rahimpour A. and Madaeni S., "Improvement of performance and surface properties of nano-porous polyethersulfone (PES) membrane using hydrophilic monomers as additives in the casting solution," *Journal of Membrane Science*, Vol. 360, pp. 371–379, 2010.
- [8]. Fu X., Yang H., Sun Huihua., Lu G. and Wu J., "The multiple roles of ethylenediamine modification at TiO_2 /activated carbon in determining adsorption and visible-light-driven photoreduction of aqueous $Cr(VI)$," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 662, pp. 165-172, March 2016.
- [9]. Zhao Y., Tan Y., Wong F., Fane A. and Xu N., "Formation of dynamic membranes for oily water separation by crossflow filtration," *J. Sep. Purif. Technol.* Vol. 44, pp. 212–220, 2005.
- [10]. Chen C. C. and Chiang B. H., "Formation and characteristics of zirconium ultrafiltration dynamic membranes of various pore sizes," *J. Membr. Sci.* Vol. 143, pp. 65–73, 1998.
- [11]. APHA/AWWA/WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation, Washington, DC, USA. 1995.
- [12]. Jung Y. C. and Bhushan B., "Wetting behavior of water and oil droplets in threephase interfaces for hydrophobicity/philicity and oleophobicity/philicity," *Langmuir Journal*, Vol. 25, pp. 14165–14173, 2009.
- [13]. Meng F., Liao B., Liang S., Yang F., Zhang H. and Song L., "Morphological visualization, componential characterization and microbiological identification of membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs)," *J. Membr. Sci.* Vol. 361, pp. 1–14, 2010.
- [14]. Wang X., Hu Zh., Chen Y., Zhao G., Liu Y. and Wen Z., "A novel approach towards high-performance composite photocatalyst of TiO_2 deposited on activated carbon," *Appl. Surf. Sci.* Vol. 255, pp. 3953-3958, 2009.
- [15]. Huang D., Miyamoto Y., Ding J., Gu J., Zhu S., Liu Q., Fan T., Guo Q. and Zhang D., "A new method to prepare high-surface-area $N-TiO_2$ /activated carbon," *Mater. Lett.* Vol. 65, pp. 326-328, 2011.