



Optimization of Oily Wastewater Treatment via Integrated Coagulation-Ultrafiltration Process Using Polyethersulfone Membranes

Khadijah Shahnazari pour¹, Majid Peyravi^{1*}, Soodabeh Khalili² and Mohsen Jahanshahi¹

1. Department of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran,

2. Department of Engineering sciences, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran

majidpeyravi@nit.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2026.5739.3551

Received: August 21, 2025

Modify Date: December 22, 2025

Accepted: May 16, 20206

Introduction

Oily wastewater generated from petroleum refineries, petrochemical industries, and oil transportation is one of the major sources of environmental pollution. The presence of hydrocarbons and suspended organic compounds in these effluents poses serious risks to aquatic ecosystems and human health. Therefore, the development of efficient treatment technologies has become an important environmental challenge [1–3]. Among the available treatment methods, ultrafiltration (UF) has attracted considerable attention because of its high separation efficiency, simple operation, and low energy consumption. However, membrane fouling remains the main limitation of UF processes, resulting in permeate flux decline and increased operational costs [4–6]. Moreover, coagulation has been widely used as an effective pretreatment to reduce membrane fouling by destabilizing oil droplets and suspended particles before membrane filtration. In addition, UV irradiation can enhance the degradation of organic compounds and improve treatment efficiency [7]. In this study, an integrated coagulation–ultrafiltration process using a polyethersulfone (PES) membrane was investigated for oily wastewater treatment. The combined effects of ferric chloride (FeCl_3), polyaluminum chloride (PAC), pH, and UV irradiation on COD removal, permeate flux, and membrane fouling behavior were systematically evaluated.

Materials and Methods

Catalyst Preparation

A polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane was fabricated using the phase inversion method. The polymer casting solution consisted of PES dissolved in dimethylformamide (DMF), together with polyvinylpyrrolidone (PVP), sodium dodecyl sulfate (SDS), Triton X-100, and glycerol as additives to improve membrane morphology and performance. In addition, the prepared membrane was characterized by scanning electron microscopy (SEM).

Synthetic oily wastewater was prepared by dispersing diesel fuel in distilled water in the presence of SDS as a surfactant, followed by ultrasonic homogenization. Also, real refinery wastewater obtained from Bandar Abbas Refinery was also used to evaluate the applicability of the proposed treatment process.

Coagulation experiments were carried out using ferric chloride (FeCl_3) and polyaluminum chloride (PAC) at different dosages under various pH conditions (3, 5, 7, and 10). The coagulated wastewater was subsequently treated using a dead-end ultrafiltration system operated at a constant pressure of 2 bar. The effects of individual and combined coagulants, with and without ultraviolet (UV) irradiation, were investigated.

Samples collected before and after each treatment stage were analyzed to determine the changes in water quality and membrane performance. The permeate

flux was continuously monitored throughout the filtration experiments to evaluate membrane stability and fouling behavior. All experiments were conducted in triplicate, and the average values were reported to ensure the reliability and reproducibility of the experimental results.

Membrane performance was evaluated in terms of permeate flux, chemical oxygen demand (COD) removal efficiency, flux recovery ratio (FRR), and membrane fouling resistance under different operating conditions.

Results and Discussion

The morphology of the fabricated PES membrane was investigated by scanning electron microscopy (SEM). As shown in Fig. 1, the membrane exhibited an asymmetric porous structure with interconnected finger-like pores, indicating a favorable morphology for ultrafiltration applications. The membrane structure provided sufficient permeability while maintaining an effective barrier for the separation of oil droplets from wastewater.

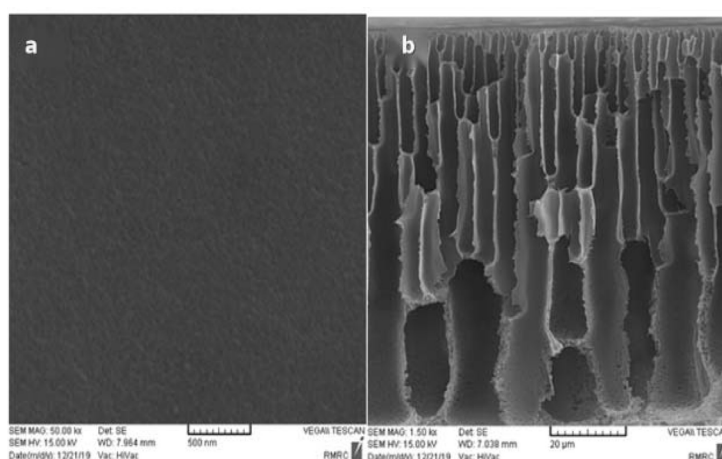


Fig. 1 SEM images of the polyethersulfone membrane: (a) membrane surface, (b) membrane cross-section.

The efficiency of the coagulation pretreatment was strongly affected by the solution pH. As presented in Fig. 2, the removal efficiency of organic pollutants increased by optimizing the pH, owing to the enhanced hydrolysis of FeCl_3 and PAC and the formation of larger, denser flocs. Under the optimum pH conditions, coagulation effectively destabilized emulsified oil droplets and suspended particles, leading to improved pollutant removal before membrane filtration.

The integration of coagulation with ultrafiltration considerably improved membrane performance.

The effect of coagulation pretreatment on membrane performance is illustrated in Fig. 3. The permeate flux was significantly improved after coagulation compared with direct ultrafiltration, indicating a considerable reduction in membrane fouling. In addition, UV irradiation further enhanced treatment performance by promoting the degradation of organic compounds and improving floc characteristics. Under the optimum operating conditions, the integrated coagulation–UV–ultrafiltration process achieved approximately 96% COD removal, whereas coagulation alone resulted in about 86% COD removal.

Overall, the integrated coagulation–UV–ultrafiltration process effectively improved COD removal, enhanced permeate flux, and mitigated membrane fouling, demonstrating its potential for efficient treatment of oily wastewater.

Conclusions

This study investigated the treatment of synthetic and real oily wastewater using an integrated coagulation–ultrafiltration process with a polyethersulfone (PES) membrane. The membrane morphology was characterized by SEM, confirming a porous structure suitable for ultrafiltration. Ferric chloride (FeCl_3) at concentrations of 10, 30, 60, and 100 mg/L and polyaluminum chloride (PAC) at concentrations of 50, 100, 150, and 200 mg/L were evaluated as coagulants. In addition, the optimum dosages were found to be 30 mg/L for FeCl_3 and 150 mg/L for PAC, which achieved the highest chemical oxygen demand (COD) removal efficiency. The combined application of FeCl_3 and PAC at an optimum pH of 5 exhibited superior performance compared with the individual coagulants under both visible light and UV irradiation. Furthermore, UV irradiation further enhanced the process by promoting partial degradation of organic pollutants and improving floc properties, leading to increased membrane permeate flux. Moreover, the integrated process effectively mitigated membrane fouling, although pressure loss caused by dense floc formation remained a challenge. Overall, the results demonstrate that the combined coagulation–ultrafiltration process using low dosages of FeCl_3 and PAC at the optimum pH is an effective, economical, and promising approach for the treatment of oily wastewater.

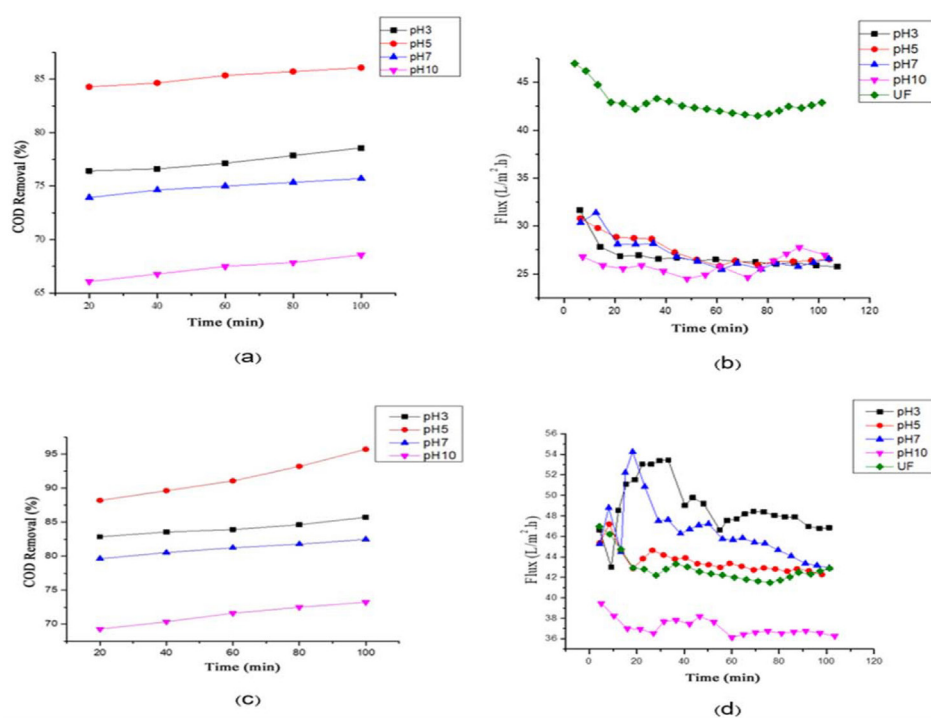


Fig. 2 Effect of pH on COD removal and permeate flux of the PES membrane using PAC/FeCl₃, with and without UV irradiation.

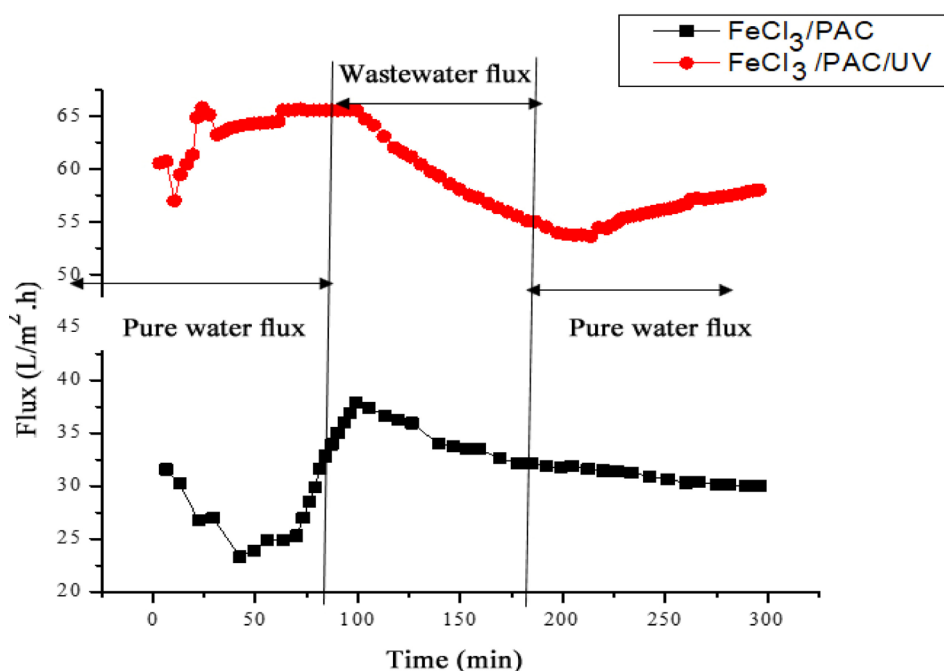


Fig. 3 Permeate flux during ultrafiltration using PAC and FeCl₃ pretreatment, with and without UV irradiation.

Nomenclatures

COD: Chemical oxygen demand
DMF: Dimethylformamide
PAC: Polyaluminum chloride
PES: Polyethersulfone
SEM: Scanning electron microscopy
SDS: Sodium dodecyl sulfate

References

- Wang, Xue, Wanli Cheng, Dong Wang, Xiaohui Ni, and Guangping Han. "Electrospun polyvinylidene fluoride-based fibrous nanocomposite membranes reinforced by cellulose nanocrystals for efficient separation of water-in-oil emulsions." *Journal of Membrane Science* 575 (2019): 71-79.
- Mahdavi Sabat, H., & Norouzbeigi, R. (2025).

- Preparation and seeding of stainless steel mesh to fabricate copper ferrite membrane for water/normal-hexane separation. *Journal of Petroleum Research*.
3. Tian, Ying, Jingjing Zhou, Changqing He, Lin He, Xingang Li, and Hong Sui. "The formation, stabilization and separation of oil–water emulsions: a review." *Processes* 10, no. 4 (2022): 738.
4. Shahrezaei, F., Shafei, A., & Mansouri, A. (2015). Process Modeling and Kinetic Evaluation of Petroleum Refinery Wastewater Treatment in a Photocatalytic Reactor Using TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Petroleum Research*, 25(83), 56-67.
5. Martini, S., Ang, H. M., & Znad, H. (2017). Integrated ultrafiltration membrane unit for efficient petroleum refinery effluent treatment. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 45(2), 1600342.
6. Ullah, A., Tanudjaja, H. J., Ouda, M., Hasan, S. W., & Chew, J. W. (2021). Membrane fouling mitigation techniques for oily wastewater: A short review. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102293.
7. Veisi, S., Bakhtiari, O., & Rahmani, F. (2025). Preparation and Characterization of Composite Graphene Oxide Composite Membrane Supported on Modified Ceramics for Efficient Removal of Salt from Water. *Journal of Petroleum Research*, 35(1404-4), 70-87.

بهینه‌سازی تصفیه پساب‌های نفتی از طریق فرآیند ترکیبی انعقاد-اولترافیلتراسیون با استفاده از غشای پلی‌اتر سولفون

خدیدجه شاه‌نظری پور^۱، مجید پیروی^{۱*}، سودابه خلیلی^۲ و محسن جهانشاهی^۱

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

۲- گروه آموزشی علوم مهندسی، دانشگاه ملی مهارت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۳۰ تاریخ تغییر: ۱۴۰۴/۱۰/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۲/۲۶

چکیده

در این پژوهش، تصفیه پساب نفتی با استفاده از فرآیند ترکیبی انعقاد و غشای اولترافیلتراسیون از جنس پلی‌اتر سولفون (PES) مورد بررسی قرار گرفت. غشای پلی‌اتر سولفون به‌روش وارونگی فاز ساخته شد و جهت مطالعه مورفولوژی آن، آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام گردید. در فرآیند انعقاد و اولترافیلتراسیون، از عوامل منعقدکننده آهن کلرید (FeCl_3) و پلی‌آلومینیوم کلرید (PAC) در غلظت‌های مختلف و در مقادیر pH برابر ۳، ۵، ۷ و ۱۰ استفاده شد. این شرایط به‌صورت مجزا و ترکیبی، در حضور و عدم حضور اشعه فرابنفش (UV) و طی مدت زمان ۳۰ min، به‌منظور تعیین شرایط بهینه حذف شیمیایی اکسیژن‌خواه (COD) ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که در فرآیند انعقاد-اولترافیلتراسیون، افزایش غلظت عوامل منعقدکننده و تغییر pH اثر قابل‌توجهی بر بهبود شار تراوا و کاهش COD دارد. تابش UV می‌تواند با تجزیه جزئی ترکیبات آلی و تأثیر بر لخته‌های تشکیل شده، کارایی فرآیند را افزایش دهد و شار تراوا و عملکرد حذف COD را بهبود بخشد. به‌طور کلی، استفاده از فرآیند ترکیبی انعقاد همراه با غشای پلی‌اتر سولفون، چه در حضور و چه در عدم حضور تابش UV، موجب افزایش نرخ شار و بهبود عملکرد حذف COD شد. بازده حذف COD در فرآیند انعقاد و فرآیند ترکیبی انعقاد-اولترافیلتراسیون به‌ترتیب ۸۶٪ و ۹۶٪ به‌دست آمد.

کلمات کلیدی: تصفیه پساب نفتی، انعقاد، اولترافیلتراسیون، غشا، پلی‌آلومینیوم کلراید، آهن کلرید (III)

مقدمه

نفتی به‌دلیل دارا بودن هیدروکربن‌ها، مواد آلی و ذرات معلق، از مهم‌ترین منابع آلودگی محیط‌زیست محسوب می‌شوند و تخلیه آن‌ها بدون تصفیه مناسب می‌تواند اثرات مخربی بر اکوسیستم‌های آبی، حیات وحش و سلامت انسان داشته باشد [۱-۳]. براساس استانداردهای زیست‌محیطی، حد مجاز روغن و گریس برای تخلیه فاضلاب روغنی به محیط mg/L

فاضلاب‌های نفتی یکی از منابع مهم آلودگی محیط زیست به‌شمار می‌روند و عمدتاً ناشی از فعالیت‌های پالایشگاه‌ها، پتروشیمی‌ها، مراکز توزیع نفت و صنعت حمل‌ونقل هستند. پساب‌های

۱۰ و برای آب‌های سطحی و ساحلی 20 mg/L تعیین شده است [۴]. بنابراین، توسعه روش‌های کارآمد برای تصفیه پساب‌های نفتی و کاهش آلودگی‌های آبی اهمیت ویژه‌ای دارد و استانداردها و مقررات بین‌المللی نیز بر استفاده از فن‌آوری‌های پیشرفته برای این منظور تأکید دارند [۵ و ۶]. روش‌های متعددی مانند جداسازی، جذب، اکسیداسیون، فن‌آوری غشایی و انعقاد-لخته‌سازی برای حذف آلاینده‌های نفتی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۷-۹]. در میان این روش‌ها، فن‌آوری جداسازی غشایی به دلیل مزایایی نظیر راندمان بالا، سهولت بهره‌برداری، نیاز به فضای کم، مصرف انرژی پایین و هزینه نگهداری اندک، به عنوان راه‌حلی مؤثر و جایگزین شناخته شده است [۱۰]. اولترافیلتراسیون (UF) به عنوان یک روش جداسازی غشایی با نیروی محرکه فشار، می‌تواند امولسیون‌های روغن-آب را بدون نیاز به فرآیند شکست امولسیون تصفیه کرده و لجن روغنی تولید نکند [۱۱]. به همین دلیل، این روش به عنوان یکی از شیوه‌های کارآمد برای تصفیه پساب‌های نفتی در نظر گرفته می‌شود. با این حال، یکی از چالش‌های اصلی فرآیندهای غشایی، پدیده رسوب‌گذاری است که می‌تواند باعث کاهش شار نفوذ (PF) و افزایش هزینه‌های عملیاتی به دلیل نیاز به شستشوی مکرر یا تعویض غشا شود. بنابراین کنترل گرفتگی غشا گام کلیدی در دستیابی به جداسازی کارآمد روغن-آب است [۱۲]. به منظور کاهش رسوب‌گذاری و بهینه‌سازی عملکرد فرآیندهای غشایی، استفاده از پیش‌تصفیه انعقادی به عنوان یک راهکار مؤثر پیشنهاد می‌شود؛ زیرا این فرآیند با تجمع ذرات و مواد آلی، ساختارهای قابل جداسازی تری ایجاد می‌کند که به سادگی با شستشوی هیدرولیکی از سطح غشا حذف می‌شوند [۱۳-۱۵]. فرآیند ترکیبی انعقاد-میکروفیلتراسیون، به ویژه در حالت درون‌خطی، یکی از روش‌های رایج است [۱۶]. این فرآیندها که در آن واحدهای غشایی (مانند نانوفیلتراسیون،

اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون) با روش‌هایی نظیر انعقاد، جذب یا تبادل یونی ادغام می‌شوند، به منظور کاهش مقدار مورد نیاز منعقدکننده و بهبود شرایط عملیاتی فرآیند مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۷]. همچنین، استفاده از اشعه ماوراءبنفش (UV) به عنوان یک عامل اکسید کننده در کنار منعقدکننده‌ها، می‌تواند با تسهیل تجزیه جزئی ترکیبات آلی پیچیده، راندمان حذف آلاینده‌ها را افزایش دهد [۱۸]. مطالعات متعددی اثربخشی فرآیندهای ترکیبی را تأیید کرده‌اند. به عنوان مثال، کریستینا و همکاران با استفاده از فرآیند انعقاد-اولترافیلتراسیون و غشای پلی‌اتر سولفون، تأثیر منعقدکننده‌هایی نظیر آهن کلرید، آهن سولفات و آلومینیوم سولفات را بررسی کردند. مطالعات نشان داده‌اند که یکپارچه‌سازی روش‌های شیمیایی با UF می‌تواند در برخی موارد نتایج مطلوبی ایجاد کند [۱۹]. در مطالعه‌ای دیگر، مین و همکاران با استفاده از فرآیند انعقاد-میکروفیلتراسیون و پلی‌آلومینیوم کلراید به عنوان منعقدکننده، به حذف ۵۵ تا ۷۰٪ مواد آلی محلول از آب سطحی دست یافتند [۲۰]. همچنین، ژانگ و همکاران با استفاده از انعقاد پیش از فیلتراسیون و منعقدکننده‌هایی مانند کلرید آلومینیوم و پلی‌آلومینیوم کلراید، حذف فسفر و بهبود فیلتراسیون پساب خانگی را گزارش کردند [۲۱]. رسولی و همکاران با ترکیب فرآیند جذب و فیلتراسیون غشایی، حذف ۹۹/۵ تا ۹۹/۹٪ کل کربن آلی (TOC) را با استفاده از PAC و ژئولیت به عنوان جاذب گزارش کردند که عملکرد بهتری در کاهش رسوب‌گذاری غشا داشت [۲۲]. با توجه به پیچیدگی ترکیبات موجود در پساب‌های نفتی، به ویژه امولسیون‌های پایدار روغن در آب، انتخاب نوع منعقدکننده و تعیین شرایط مناسب پیش‌تصفیه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در سال‌های اخیر، استفاده از منعقدکننده PAC در تصفیه آب و فاضلاب به طور گسترده‌ای گسترش یافته است. از مهم‌ترین مزایای PAC می‌توان به نیاز به غلظت کمتر،

و بررسی همزمان چند عامل مؤثر در پساب واقعی پالایشگاهی، جنبه‌ای نو و متمایز نسبت به مطالعات پیشین ایجاد می‌کند.

مواد و روش‌ها

مواد

در این پژوهش، کلیه مواد شیمیایی با درجه خلوص آزمایشگاهی استفاده شدند. پلی‌اتر سولفون به‌عنوان پلیمر اصلی سازنده غشا از شرکت سیگما آلدریج تهیه گردید. آب مقطر به‌عنوان غیرحلال در مراحل آماده‌سازی محلول‌ها و شست‌وشو مورد استفاده قرار گرفت. دی‌متیل فرمامید (DMF) با خلوص بالا از شرکت مرک به‌عنوان حلال پلیمر به کار گرفته شد. پلی‌وینیل پیرولیدین (PVP) محصول شرکت سیگما آلدریج به‌عنوان عامل شکل‌دهنده حفرات غشا استفاده گردید. برای بهبود خواص سطحی غشا و کاهش کشش سطحی محلول پلیمری، از سورفکتانت‌های سدیم دودسیل سولفات (SDS) و تریتون (Triton X-100)، هر دو ساخت شرکت مرک، استفاده شد. گلیسرول به‌عنوان عامل انعطاف‌پذیرکننده و پایدارکننده ساختار غشا از شرکت مرک تهیه گردید. تنظیم pH محلول‌ها با استفاده از سدیم هیدروکسید (NaOH) و هیدروکلریک اسید (HCl)، هر دو محصول شرکت مرک، انجام شد. همچنین، برای فرآیند انعقاد، از دو منعقدکننده شامل پلی‌آلومینیوم کلرید محصول شرکت فلز آب و آهن کلرید محصول شرکت مرک استفاده گردید. همچنین در این تحقیق از پساب نفتی تهیه شده از پالایشگاه بندرعباس با COD برابر به 8700 mg/L و پساب سنتزی (امولسیون گازوئیل/آب) به‌عنوان خوراک با COD برابر به 2800 mg/L مورد استفاده قرار گرفت.

تهیه امولسیون (گازوئیل/آب)

پساب نفتی سنتزی به‌صورت امولسیون گازوئیل/آب با افزودن 500 mg/L گازوئیل به آب مقطر تهیه شد.

خاصیت اسیدی پایین‌تر، تشکیل سریع لخته‌های متراکم‌تر و تولید لجن کمتر اشاره کرد. با این حال، از نظر ویژگی‌های انعقاد و لخته‌سازی و همچنین ساختار شیمیایی، PAC در موقعیتی بین نمک‌های فلزی متداول و لخته‌سازهای آلی قرار دارد. این ویژگی منجر به تشکیل کمپلکس‌های آبی پایدار در محیط‌های آبی می‌شود که یکی از توانمندی‌های ویژه این ماده در فرآیند انعقاد محسوب می‌گردد [۲۳ و ۲۴].

این مطالعه با تمرکز بر فرآیند ترکیبی انعقاد-اولترافیلتراسیون با استفاده از غشای پلی‌اتر سولفون (PES) برای تصفیه پساب‌های نفتی واقعی (از پالایشگاه بندرعباس) و سنتزی (امولسیون گازوئیل/آب) انجام شده است. در این پژوهش، که در دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل انجام شد، از منعقدکننده‌های آهن کلرید و پلی‌آلومینیوم کلراید در غلظت‌های مختلف و اشعه ماوراءبنفش به‌عنوان عامل اکسید کننده استفاده شد. شاخص‌های COD و PF در مراحل مختلف فرآیند اندازه‌گیری و مقایسه شدند. در واقع هدف از این مطالعه بهینه‌سازی ساختار غشای PES متعارف برای شرایط سخت پساب نفتی و ارزیابی عملکرد آن در یک سیستم ترکیبی شامل انعقاد، تابش UV و اولترافیلتراسیون است. اگرچه فرآیند ترکیبی انعقاد-اولترافیلتراسیون در مطالعات پیشین بررسی شده، پژوهش‌های موجود عمدتاً روی پساب سنتزی، یک نوع منعقدکننده یا شرایط محدود آزمایشگاهی تمرکز داشته‌اند و بررسی جامع اثر ترکیب دو منعقدکننده (PAC و FeCl_3)، تابش UV، تغییر pH نزدیک نقطه ایزوالکتریک و ویژگی‌های امولسیون نفتی واقعی (حاوی سورفکتانت SDS) کمتر انجام شده است. مطالعه حاضر با ارزیابی عملکرد غشای PES در چنین شرایطی و بررسی دقیق تغییر الگوی گرفتگی از انسداد منفذی به لایه کیک متخلخل، درکی مکانیکی از اثر منعقدکننده‌ها و شرایط عملیاتی بر کنترل گرفتگی و پایداری فرآیند ترکیبی ارائه می‌دهد. این رویکرد کاربردی

محللول یکنواخت و بدون حباب بر روی لایه‌ای از پلی‌استر به‌عنوان تکیه‌گاه ریخته شد و با استفاده از فیلم‌کش لایه‌ای با ضخامت کنترل‌شده (ضخامت داده شود) ایجاد گردید. عملیات غوطه‌وری در حمام غیرحلال در دمای محیط انجام شد و طی آن، فرآیند وارونگی فاز رخ داد؛ به این صورت که حلال DMF با آب غیرحلال جایگزین شده و ساختار نامتقارن غشا شکل گرفت. این فرآیند منجر به تشکیل حفرات متخلخل در لایه پشتیبان و یک لایه سطحی فشرده با نفوذپذیری کنترل‌شده در سطح غشا می‌شود. ساختار حفرات غشا تحت تأثیر نسبت پلیمر به حلال، حضور افزودنی‌ها و سرعت غوطه‌وری کنترل می‌شود. افزایش نسبت PVP و سورفکتانت، منجر به افزایش اندازه و تراکم حفرات می‌شود، در حالی که گلیسرول و شرایط خشک‌سازی مناسب باعث کاهش شکنندگی و حفظ یکپارچگی ساختار غشا می‌گردد. غشاهای شکل‌گرفته به‌مدت ۲۴ h در حمام غیرحلال نگهداری شدند تا فرآیند جداسازی فاز و خروج کامل حلال DMF از ساختار غشا تکمیل گردد. در نهایت، غشاها از حمام خارج شده و در دمای محیط به‌مدت ۲۴ h خشک شدند تا برای مراحل بعدی، از جمله ارزیابی عملکرد اولترافیلتراسیون، آماده شوند [۲۶ و ۲۷].

اندازه‌گیری COD

برای تعیین میزان آلودگی و اندازه‌گیری ذرات معلق و کلوئیدی موجود در پساب نفتی، شاخص COD به کار گرفته شد. این اندازه‌گیری می‌تواند به‌صورت دستی (تیتراسیون) یا با استفاده از دستگاه انجام شود. در این مطالعه، اندازه‌گیری COD با استفاده از فنومتر مخصوص COD انجام شد و ویال‌های ویژه حاوی دی‌کرومات پتاسیم به‌عنوان عامل اکسند مورد استفاده قرار گرفتند. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، ۲۰۰ μm از پساب با سرنگ مخصوص برداشته شده و به ویال حاوی پتاسیم دی‌کرومات اضافه شد و محللول به‌طور کامل تکان داده شد تا یکنواخت شود.

به‌منظور افزایش پایداری امولسیون، SDS با غلظت ۵۰ mg/L به محللول اضافه گردید. غلظت ۵۰ mg/L از SDS مطابق گزارش‌های اخیر بوده و این محدوده از غلظت (۴۰-۶۰ mg/L) برای پایدارسازی فیلم‌کش گزارش شده است [۲۵]. این ترکیب به‌کمک دستگاه اولتراسونیک به‌مدت ۶۰ min همگن‌سازی شد.

ساخت غشا

در این تحقیق، غشای پلی‌اتر سولفون با استفاده از روش وارونگی فاز به‌وسیله رسوب‌دهی غوطه‌وری تهیه گردید. در این روش، ابتدا محللول پلیمری یکنواختی تهیه شد که شامل ۱۵٪ وزنی پلی‌اتر سولفون به‌عنوان ماده اصلی سازنده غشا و دی‌متیل فرمامید به‌عنوان حلال بود. پلیمر PES به‌تدریج به حلال DMF اضافه گردید و به‌وسیله همزن مغناطیسی مدل Helmer-MK20 ساخت کشور آلمان در سرعت متوسط همزده شد تا به‌طور کامل در حلال حل شود و محللول همگن حاصل گردد. به‌منظور بهبود خواص عملکردی و ساختاری غشا، به محللول حاصل ۳٪ وزنی گلیسرول به‌عنوان عامل انعطاف‌پذیرکننده، ۱٪ وزنی تریتون به‌عنوان سورفکتانت و ۱٪ وزنی PVP به‌عنوان عامل شکل‌دهنده حفرات اضافه شد. افزودن PVP باعث افزایش تخلخل سطحی و داخلی غشا می‌شود و توزیع یکنواخت حفرات را تسهیل می‌کند، درحالی‌که گلیسرول باعث افزایش انعطاف‌پذیری فیلم و کاهش شکنندگی آن در مراحل خشک‌سازی می‌شود. سورفکتانت تریتون نقش تثبیت‌کننده حباب‌ها و کاهش تنش سطحی را ایفا می‌کند و از ایجاد ساختارهای غیر یکنواخت جلوگیری می‌نماید. پس از افزودن این مواد، محللول به‌مدت ۴ h تحت اختلاط یکنواخت با همزن مغناطیسی قرار گرفت تا از عدم تشکیل گره‌های پلیمری و توزیع کامل مواد افزودنی اطمینان حاصل شود. در مرحله بعد، محللول پلیمری جهت حذف حباب‌های هوای تشکیل‌شده، در شرایط اتمسفر و به دور از لرزش به‌مدت کافی رها شد تا فرآیند حباب‌زدایی کامل انجام گیرد. سپس

محدودتر است. نمونه‌ها تحت اختلاط مکانیکی قرار گرفتند؛ ابتدا به مدت ۱ min با سرعت بالا و سپس به مدت ۳۰ min با سرعت متوسط هم زده شدند تا فرآیند انعقاد و لخته‌سازی به صورت یکنواخت انجام شود. پس از پایان آزمایش، مایع فوقانی نمونه‌ها جمع‌آوری شد و آنالیز COD برای ارزیابی میزان حذف آلاینده‌ها انجام گرفت.

بررسی اثر تابش فرابنفش بر کارایی انعقاد

برای بررسی اثر تابش فرابنفش بر فرآیند انعقاد، ترکیب تابش اشعه فرابنفش و مواد منعقدکننده مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا PAC در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ mg/L و FeCl_3 در غلظت‌های ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۰۰ mg/L به نمونه‌ها افزوده شد. تمامی نمونه‌ها در pH برابر با ۷ تنظیم و تحت تابش لامپ UV با توان ۱۵۰ W و اختلاط متوسط به مدت ۳۰ min قرار گرفتند. لازم به ذکر است که تابش UV در این مطالعه هیچ‌گونه نقش فوتوکاتالیستی یا فعال‌سازی شیمیایی برای PAC و FeCl_3 ندارد. UV صرفاً به عنوان یک عامل تجزیه‌کننده نوری ملایم جهت کاهش پایداری امولسیون‌های نفتی و بهبود شرایط لخته‌سازی استفاده شده است. فوتولیز جزئی ترکیبات آلی و تشکیل مقدار اندکی رادیکال‌های کلر و هیدروکسیل در حضور یون‌های کلرید، منجر به افزایش واکنش‌پذیری سطحی آلاینده‌ها و ایجاد لخته‌های مترکم‌تر می‌شود [۲۹ و ۳۰]. در مرحله بعد، به منظور بررسی اثر pH، غلظت بهینه هر دو منعقدکننده که از مرحله قبل به دست آمد، مورد استفاده قرار گرفت؛ به این صورت که غلظت بهینه PAC و FeCl_3 به نمونه‌ها اضافه شد و pH آن‌ها در چهار مقدار ۳، ۵، ۷ و ۱۰ تنظیم گردید. نمونه‌ها تحت اختلاط متوسط و تابش UV به مدت ۳۰ min قرار گرفتند (زمان انعقاد و تابش UV همزمان). پس از آن، فرآیند فیلتراسیون به مدت ۱۰۰ min انجام شد و در طول فرآیند نمونه‌برداری برای اندازه‌گیری COD انجام شد تا میزان حذف آلاینده‌ها ارزیابی شود.

ویال‌ها سپس در راکتور در دمای 150°C به مدت ۱۲۰ min قرار گرفتند. پس از پایان زمان واکنش، ویال‌ها در دمای محیط خنک شدند و میزان COD با استفاده از فتومتر خوانده شد. میزان درصد پس‌زنی COD نیز با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد.

$$R = (1 - c_p / c_f) \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه R درصد پس‌زنی COD و C_p و C_f به ترتیب غلظت COD در خوراک و در خروجی می‌باشد [۲۸].

روش انجام آزمایش

بررسی عملکرد غشا

عملکرد غشا در تصفیه پساب نفتی سنتزی از نظر شار تراوا و میزان حذف COD مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، غشا در سل آزمایشگاهی نصب شد و مخزن آن با آب مقطر پر شد تا شار تراوا غشا پایه تحت شرایط عملیاتی شامل فشار ۲ bar، زمان ۱۲۰ min و دمای محیط اندازه‌گیری گردد. پس از اتمام اندازه‌گیری، آب تخلیه شد و پساب نفتی سنتزی در مخزن ریخته شد و شرایط عملیاتی مشابه تنظیم گردید تا عملکرد غشا در دو شاخص شار تراوا و درصد حذف COD ارزیابی شود.

تعیین شرایط بهینه استفاده از منعقدکننده‌ها

به منظور تعیین شرایط بهینه استفاده از منعقدکننده‌ها، آزمایشاتی طراحی شد. در این آزمایش‌ها، چهار بشر استریل و دستگاه همزن مورد استفاده قرار گرفت. در هر بشر، ۵۰۰ mL پساب ریخته شد و غلظت‌های مختلفی از پلی‌آلومنیوم کلراید به میزان ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ mg/L و آهن کلراید به میزان ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۰۰ mg/L به نمونه‌ها اضافه گردید. pH نمونه‌ها با افزودن محلول‌های NaOH و HCl در چهار مقدار ۳، ۵، ۷ و ۱۰ تنظیم شد. این دامنه وسیع pH به ما اجازه خواهد داد تا رفتار سیستم در شرایط افراطی و غیرمعمول در صنایع نیز مورد ارزیابی قرار گیرد و تأثیر pH بر عملکرد حذف آلاینده‌ها به طور جامع بررسی شود. با این حال، محدوده عملیاتی واقعی واحدهای صنعتی معمولاً

فرآیند ترکیبی انعقاد-اولترافیلتراسیون

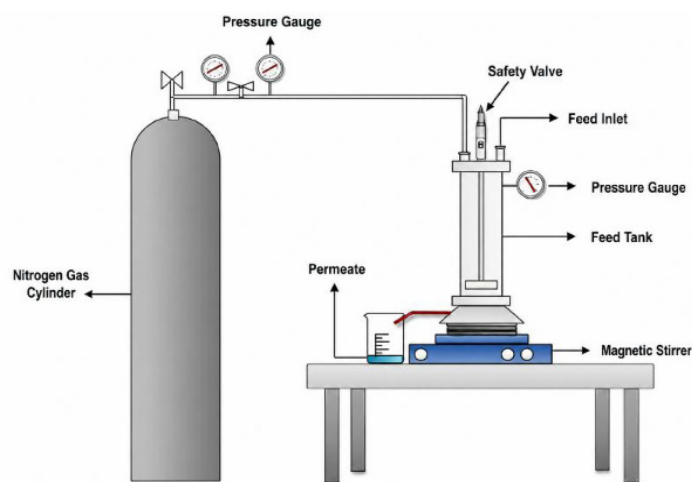
اندازه‌گیری فلاکس خروجی هدایت می‌شود. برای بهبود گرفتگی غشا و افزایش حذف COD، پس از هر مرحله فرآیند انعقاد، فیلتراسیون انجام شد. ابتدا شار تراوا از غشا اندازه‌گیری شد، سپس نمونه مرحله انعقاد به مخزن افزوده و فیلتراسیون به مدت ۱۰۰ min انجام شد. شار تراوا با استفاده از وزن‌سنجی تعیین گردید و در طول فرآیند، نمونه‌برداری در زمان‌های متفاوت برای تعیین میزان پس‌دهی COD انجام شد تا عملکرد غشا به‌طور کامل ارزیابی شود.

تصفیه پساب نفتی شور با استفاده از فرآیند انعقاد-

اولترا فیلتراسیون

هدف از سنتز و تصفیه پساب نفتی شور، شبیه‌سازی و تصفیه پساب خروجی از واحد نمک‌زدایی نفت خام می‌باشد. پساب حاصل از این واحد، شامل حدود ۷۵٪ سدیم کلراید، ۱۵٪ کلسیم کلراید و ۱۰٪ منیزیم کلراید است. بر این اساس، این سه نمک به پساب افزوده شد و فرآیند ترکیبی PAC/FeCl₃/UV همراه با اولترافیلتراسیون برای تصفیه پساب شور به‌کار گرفته شد. همچنین، برای ارزیابی و مقایسه تأثیر فرآیند انعقاد-اولترافیلتراسیون، آزمایشاتی مشابه برروی پساب نفتی واقعی با شرایط عملیاتی برابر با پساب سنتزی انجام گردید.

برای ارزیابی عملکرد غشاها در فرآیند ترکیبی انعقاد-اولترافیلتراسیون و اندازه‌گیری شار تراوا، از سیستم آزمایشگاهی انتها بسته استفاده شد. این سیستم به گونه‌ای طراحی شده است که متغیرهای عملیاتی مانند فشار و سرعت جریان به راحتی قابل کنترل و اندازه‌گیری باشند. شکل ۱ شمایی از سیستم آزمایشگاهی انتها بسته را نمایش می‌دهد. مطابق با شکل، محلول خوراک توسط نیروی محرکه‌ای که از طرف گاز نیتروژن اعمال می‌شود از درون محفظه غشایی برروی غشای پایه قرار گرفته شده در انتهای سل هدایت می‌گردد. غشاء در بخش انتهایی سل استوانه‌ای برروی یک نگهدارنده قرار گرفته و به واسطه یک واشر ارینگ آب‌بندی می‌گردد. جزئیات سل استوانه‌ای سیستم انتها بسته در شکل نشان داده شده است. محلول خوراک از ورودی تعبیه شده در قسمت بالای سل وارد آن می‌شود. به منظور ایجاد نیروی محرکه فشاری جهت عبور محلول از غشاء از فشار گاز نیتروژن استفاده می‌گردد. به منظور اندازه‌گیری دقیق فشار در محفظه غشایی از فشارسنج استفاده شده است. جریان خوراک در محفظه غشایی با اعمال فشار مورد نیاز از روی سطح غشا عبور کرده و به مخزن جمع‌آوری خروجی جهت



شکل ۱ شماتیک از ست آپ ارزیابی عملکرد انتها بسته

Fig. 1 Schematic representation of the end-to-end performance evaluation setup

نتیجه و بحث

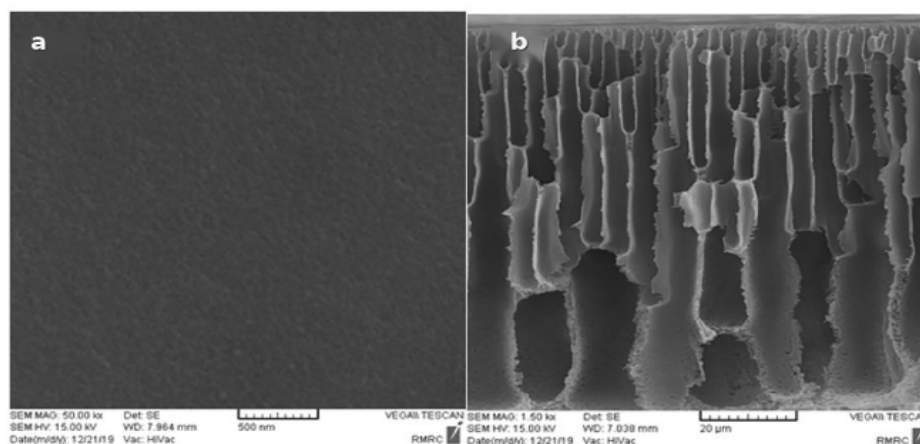
میکروسکوپ الکترونی روبشی

منجر به افزایش شار تراوا شود. در مجموع، نتایج SEM نشان می‌دهد که غشای ساخته‌شده از نظر ریخت‌شناسی مناسب فرآیند اولترافیلتراسیون بوده و انتظار می‌رود در ترکیب با فرآیند انعقاد، عملکرد مطلوبی در حذف آلاینده‌ها و کاهش گرفتگی سطحی داشته باشد [۳۱-۳۳]. علاوه بر این، ضخامت غشاء به‌طور تقریبی $60 \mu\text{m}$ اندازه‌گیری شد، که این ویژگی با توجه به ساختار نامتقارن غشاء، می‌تواند تأثیری مثبت بر عملکرد و کارایی آن در فرآیند اولترافیلتراسیون داشته باشد، زیرا ضخامت مناسب می‌تواند تعادلی بین نفوذپذیری و استحکام ایجاد کند.

پراکندگی نور دینامیکی (DLS)

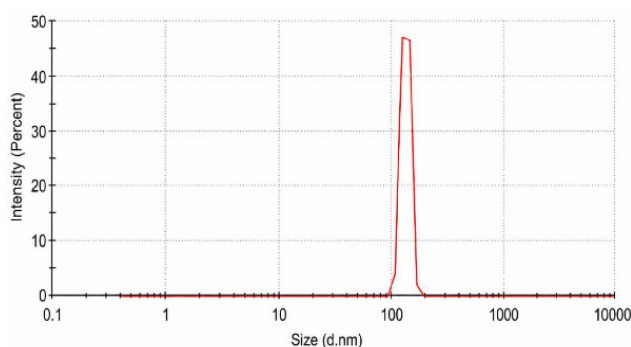
براساس نتایج حاصل از آنالیز DLS، اندازه متوسط قطرات گازوئیل در امولسیون خوراک (حاوی ppm ۵۰۰ گازوئیل در آب) در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میانگین اندازه قطرات در حدود 100 nm قرار دارد. در این ابعاد، امولسیون از پایداری بالایی برخوردار بوده و برای استفاده در آزمایش‌های UF بسیار مناسب است؛ به‌طوری‌که در طول دوره بررسی هیچ‌گونه جدایی فازی در آن مشاهده نشد [۳۴ و ۳۵].

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جهت بررسی مورفولوژی و ساختار سطح و مقطع عرضی غشای پلی‌اتر سولفون ساخته‌شده به‌روش وارونگی فاز انجام و در شکل ۲ نشان داده شد. تصاویر SEM نشان داد که غشا دارای ساختار نامتقارن متشکل از لایه سطحی چگال^۱ و لایه زیرین متخلخل با منافذ انگشت‌مانند^۲ می‌باشد. این ساختار، ویژگی رایج غشاهای اولترافیلتراسیون پلیمری است که تعادل مناسبی بین استحکام مکانیکی و نفوذپذیری ایجاد می‌کند. در تصاویر سطحی (تصویر الف)، یکنواختی و عدم وجود نقص‌های قابل مشاهده مانند ترک یا حفرات بزرگ غیرکنترلی تأیید شد که نشان‌دهنده کیفیت بالای فرآیند ساخت غشا است. این یکنواختی سطحی به کاهش نقاط مستعد گرفتگی و افزایش طول عمر عملیاتی غشا کمک می‌کند. وجود لایه زیرین متخلخل و منافذ انگشت‌مانند در تصاویر مقطع عرضی (تصویر ب) بیانگر سرعت بالای تبادل حلال و غیرحلال در مرحله تشکیل غشا می‌باشد که در روش وارونگی فاز رخ داده است. چنین ساختاری، به‌ویژه با منافذ پیوسته و کانال‌های عمقی، می‌تواند



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از غشای پلی‌اتر سولفون (a) سطح غشا (b) مقطع عرضی غشا
Fig. 2 SEM images of the polyethersulfone membrane: (a) membrane surface, (b) membrane cross-section

1. Skin Layer
2. Finger-Like Pores

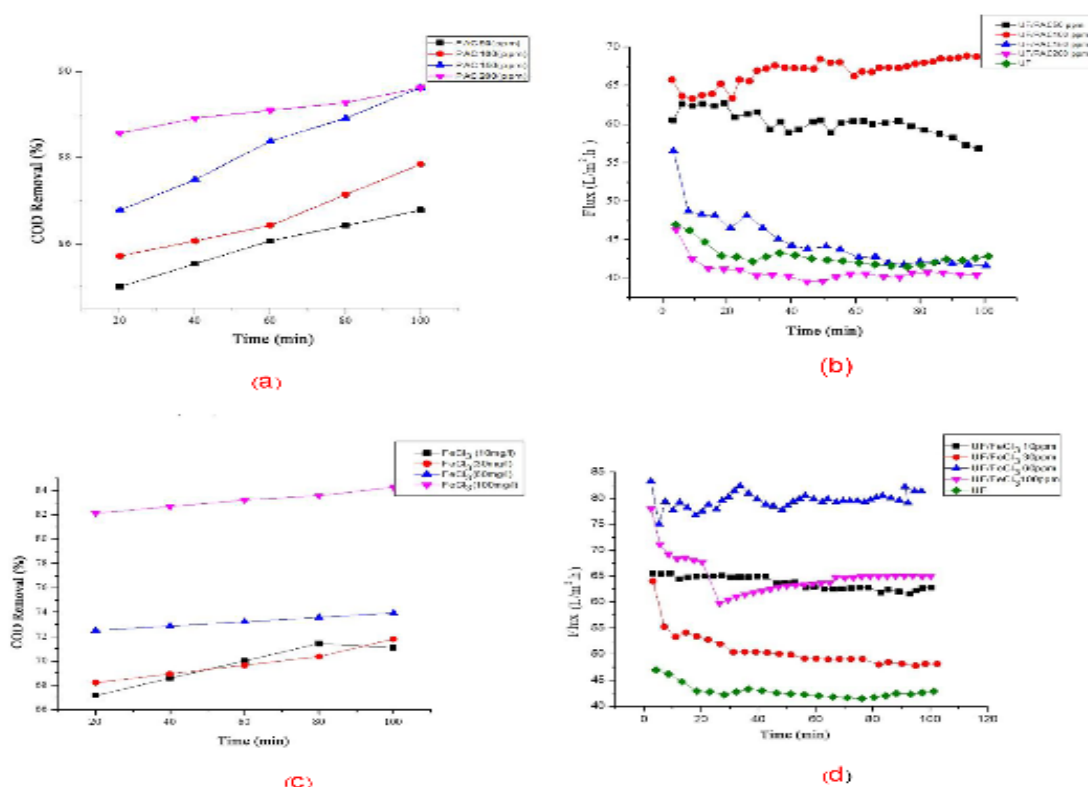


شکل ۳ اندازه قطرات پساب نفتی سنتزی به دست آمده از آنالیز DLS
Fig. 3 Droplet size distribution of the synthetic oily wastewater obtained from DLS analysis

نهایت افت شار را به دنبال دارد. بنابراین، انتخاب دوز بهینه برای جلوگیری از گرفتگی شدید و حفظ عملکرد فیلتراسیون ضروری است [۳۶ و ۳۷]. اثر منعقدکننده‌ها سبب می‌شود که الگوی گرفتگی از حالت انسداد منفذی^۱ به حالت «تشکیل لایه کیک متخلخل» تغییر پیدا کند. لایه کیک ایجاد شده در حضور PAC و FeCl_3 نفوذپذیرتر بوده و برخلاف رسوب‌های فشرده، مانع جدی در برابر عبور آب ایجاد نمی‌کند. این تغییر مکانیسم گرفتگی یکی از دلایل اصلی افزایش شار در دوزهای بهینه منعقدکننده است. شکل ۴-ج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت آهن کلرید، حذف COD به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. این افزایش ناشی از ناپایداری امولسیون و حذف مؤثر ذرات کلوئیدی است. یون‌های Fe^{3+} با سورفکتانت آنیونی SDS موجود در پساب واکنش داده و کمپلکس‌های نامحلول تشکیل می‌دهند که منجر به ته‌نشینی سریع قطرات روغن می‌شود. بنابراین، بخش عمده COD که در فاز کلوئیدی قرار دارد، توسط لخته‌ها حذف شده و راندمان بالای فرآیند انعقاد قابل توضیح است [۳۸ و ۳۹]. شکل ۴-د تغییرات شار تراوای غشای پلی‌اتر سولفون را در حضور غلظت‌های مختلف آهن کلرید نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت FeCl_3 از ۱۰ تا ۱۰۰ mg/L، شار تراوا به‌طور محسوسی افزایش یافته و پایداری بهتری در طول زمان از خود نشان می‌دهد.

تأثیر غلظت پلی آلومینیوم کلراید (PAC) و آهن کلرید بر درصد حذف COD و شار تراوا غشا

در مرحله ترکیب فرآیند انعقاد با فیلتراسیون غشایی (شکل ۴-ا)، با استفاده از منعقدکننده و تشکیل لخته‌ها، کارایی فیلتراسیون با بازدهی بالاتر همراه شد و حذف COD افزایش یافت. در شرایط pH نزدیک به نقطه ایزوالکتریک ($\text{pH}=6$)، کاهش نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین ذرات، باعث متراکم شدن لخته‌ها و تسهیل جداسازی آلاینده‌ها شد. افزودن PAC و FeCl_3 در دوزهای بالاتر موجب فعال شدن دو مکانیسم کلیدی خنثی‌سازی بار و جاروب‌سازی لخته‌ای می‌شود. یون‌های چندظرفیتی Al^{3+} و Fe^{3+} بار سطحی قطرات نفتی را کاهش داده و هیدروکسیدهای فلزی تشکیل شده، آلاینده‌ها را در لخته‌های حجیم و کم‌چگال به دام می‌اندازند. این لخته‌های بزرگ مانع از ورود آلاینده‌ها به منافذ غشا شده و سهم گرفتگی منفذی را کاهش می‌دهند، به‌طوری‌که شار تراوا نسبت به حالت بدون منعقدکننده به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. براساس شکل ۴-ب، افزایش غلظت PAC باعث کاهش نسبی شار می‌شود، اما مقدار شار همچنان بالاتر از UF بدون منعقدکننده است. این پدیده ناشی از تشکیل لخته‌های بزرگ‌تر و متخلخلی است که ورود قطرات نفت به منافذ را محدود کرده و گرفتگی برگشت‌ناپذیر را کاهش می‌دهد. با این حال، افزایش بیش از حد PAC می‌تواند موجب افزایش رسوبات و فشرده‌گی لایه سطحی غشا شود که در



شکل ۴ تأثیر غلظت پلی آلومینیوم کلراید و آهن کلرید بر درصد حذف COD (a و c) و اثر افزایش غلظت پلی آلومینیوم کلراید و آهن کلرید بر شار تراوا غشای پلی اتر سولفون (b و d).

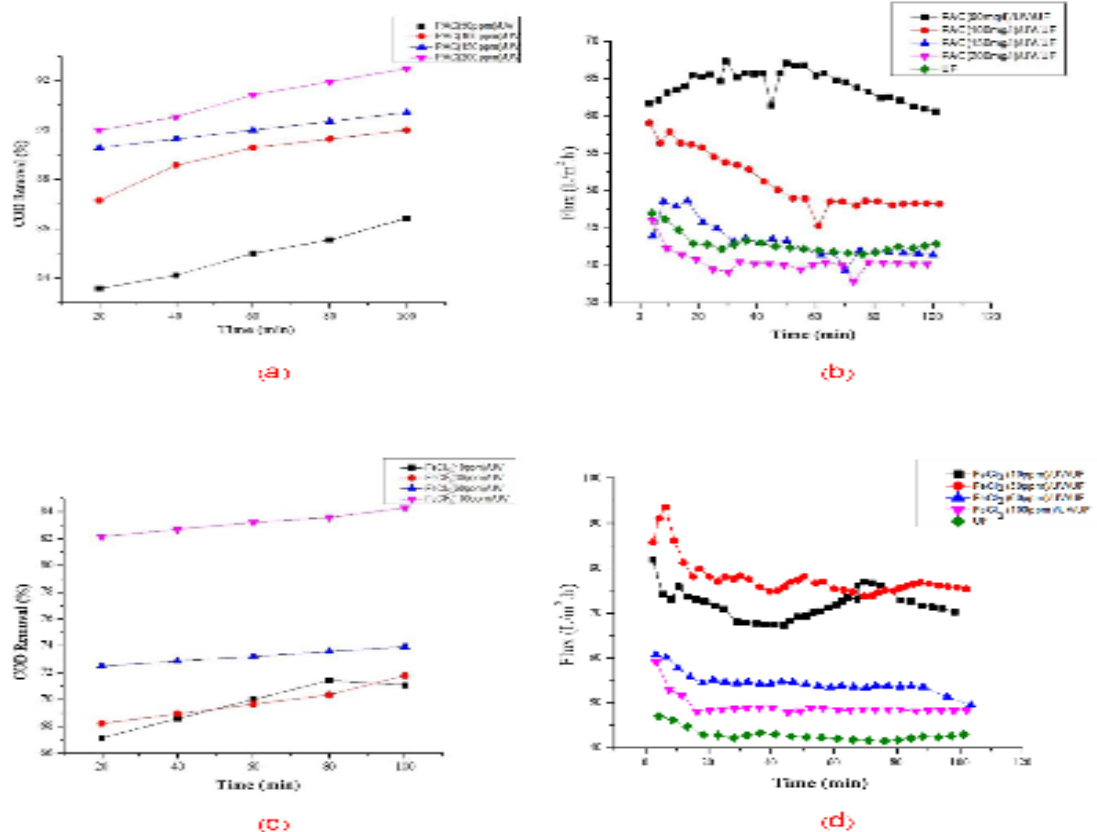
Fig. 4 Effect of PAC and FeCl₃ concentration on COD removal efficiency (a, c) effect of increasing PAC and FeCl₃ concentration on the permeate flux of the PES membrane (b, d).

درصد حذف COD را در حضور PAC و تابش فرابنفش نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ترکیب PAC با UV منجر به افزایش قابل توجه راندمان حذف COD نسبت به استفاده از PAC به‌تنهایی می‌شود. تابش فرابنفش با ایجاد رادیکال‌های فعال و تجزیه جزئی ترکیبات آلی پیچیده، ساختار آلاینده‌ها را به ترکیبات ساده‌تر و قابل‌انعقادتر تبدیل می‌کند. این پدیده باعث بهبود عملکرد منعقدکننده و افزایش جذب آلاینده‌ها در لخته‌ها می‌شود. بیشترین راندمان حذف COD در pH برابر با ۷ مشاهده شده است که به شرایط بهینه بار سطحی ذرات و افزایش پایداری لخته‌های تشکیل‌شده نسبت داده می‌شود. تغییرات شار تراوای غشا را در فرآیند ترکیبی PAC و UV در شکل ۵-b نشان داده شده است.

این افزایش ناشی از تشکیل لخته‌های درشت‌تر و جلوگیری از نفوذ مستقیم آلاینده‌ها به منافذ غشا است. با این حال، در دوزهای بسیار بالا، تمایل به تشکیل لایه‌های متراکم و تولید لجن اضافی افزایش می‌یابد که می‌تواند منجر به افزایش مقاومت فیلتراسیون و افت تدریجی شار شود. بنابراین، تعیین دوز بهینه آهن کلرید برای دستیابی به تعادل بین حذف مؤثر آلاینده‌ها و حفظ نفوذپذیری غشا ضروری است.

بررسی تأثیر ترکیب تابش فرابنفش با PAC و آهن کلرید بر حذف COD و شار تراوا غشا

شکل ۵ اثر ترکیب تابش فرابنفش با منعقدکننده‌های پلی‌آلومینیوم کلراید و آهن کلرید را بر راندمان حذف COD و شار تراوای غشای اولترافیلتراسیون نشان می‌دهد. شکل ۵-a تغییرات



شکل ۵ تأثیر غلظت پلی آلومینیوم کلراید و آهن کلرید در حضور اشعه فرابنفش اشعه فرابنفش بر درصد حذف COD (a و c) و اثر افزایش غلظت پلی آلومینیوم کلراید و آهن کلرید در حضور اشعه فرابنفش بر شار تراوا غشای پلی اتر سولفون (b و d)
 Fig. 5 Effect of PAC and FeCl₃ concentration under UV irradiation on COD removal efficiency (a, c) and on the permeate flux of the PES membrane (b, d)

تغییر خواص سطحی لخته‌ها، تشکیل ساختارهای پایدارتر و مؤثرتر در حذف آلاینده‌ها را تسهیل کند. تغییرات شار تراوا غشا را در حضور FeCl₃ و تابش فرابنفش در شکل ۵-d نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که فرآیند ترکیبی FeCl₃/UV منجر به افزایش شار تراوا و پایداری آن نسبت به فرآیند بدون UV می‌شود. این رفتار به کاهش غلظت مواد نفتی و ترکیبات آلی در محلول خوراک و جلوگیری از نفوذ مستقیم آلاینده‌ها به منافذ غشا نسبت داده می‌شود. با این حال، در غلظت‌های بالای آهن کلرید، کاهش نسبی شار مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از تولید لجن اضافی و افزایش فشردگی لایه سطحی غشا باشد. بنابراین، کنترل هم‌زمان شدت تابش UV و دوز منعقدکننده برای

با این حال، افزایش بیش از حد غلظت PAC منجر به کاهش شار می‌شود که می‌تواند ناشی از تشکیل لخته‌های حجیم‌تر و افزایش تجمع آن‌ها روی سطح غشا و در نتیجه فشردگی لایه کیک باشد. این نتایج بیانگر وجود یک دوز بهینه PAC در حضور تابش فرابنفش برای دستیابی به بیشترین شار پایدار است. شکل ۵-c اثر ترکیب تابش فرابنفش با آهن کلرید بر درصد حذف COD را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که حضور UV باعث افزایش راندمان حذف COD در تمامی غلظت‌های FeCl₃ می‌شود. این افزایش به تجزیه جزئی ترکیبات آلی و بهبود واکنش یون‌های Fe³⁺ با آلاینده‌ها و سورفکتانت‌های موجود در پساب نسبت داده می‌شود. تابش فرابنفش همچنین می‌تواند با

دستیابی به عملکرد بهینه غشا ضروری است [۴۲ و ۴۰].

بررسی تأثیر pH در فرآیند ترکیب منعقدکننده پلی آلومینیوم کلرید با آهن کلرید (با نور مرئی و اشعه فرابنفش) بر تصفیه پساب سنتزی

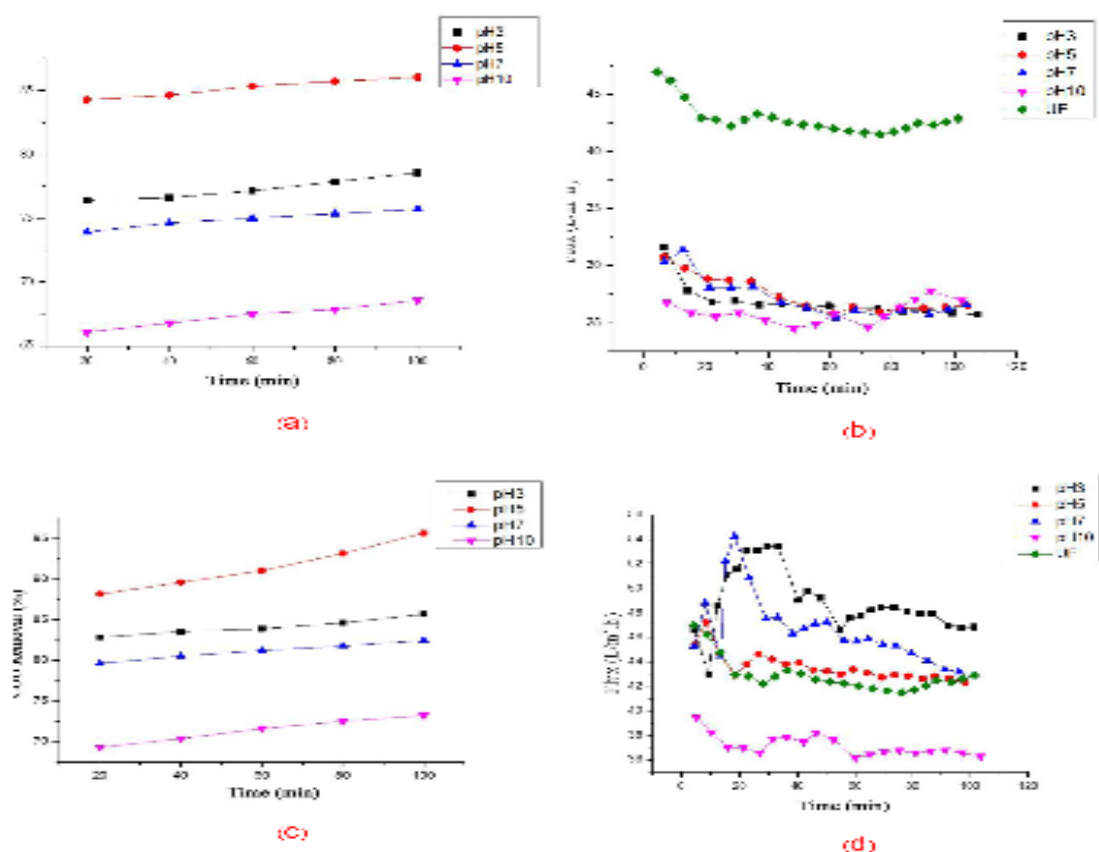
آزمایش‌های متعددی با غلظت‌های مختلف آهن کلرید و پلی آلومینیوم کلرید انجام شد. نتایج نشان داد که آهن کلرید در غلظت‌های ۳۰ تا ۶۰ mg/L کارایی حذف بالایی داشته، درحالی‌که PAC در غلظت ۱۵۰ mg/L با تولید لجن کمتر، عملکرد بهتری ارائه کرد. بر این اساس، غلظت‌های بهینه ۳۰ mg/L برای آهن کلرید و ۱۵۰ mg/L برای PAC برای مراحل بعدی انتخاب شدند. استفاده ترکیبی از دو منعقدکننده منجر به افزایش کارایی حذف COD نسبت به کاربرد جداگانه هر یک از آن‌ها شد. همان‌طور که قبلاً گفته شد pH محلول نقش تعیین‌کننده‌ای در فرآیند انعقاد و لخته‌سازی دارد و بر حلالیت آلاینده‌ها و تعادل هیدرولیز گونه‌های فلزی تأثیر می‌گذارد [۴۳].

مقادیر پایین pH تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را محدود کرده و مقادیر بالای pH جذب آلاینده‌ها را کاهش می‌دهد. بررسی‌ها نشان داد که ترکیب دو منعقدکننده در شرایط pH برابر با ۵، چه در حضور اشعه فرابنفش و چه در غیاب آن، بیشترین کارایی در حذف COD را فراهم می‌کند. همچنین یکی از عوامل کلیدی در فرآیندهای انعقاد و لخته‌سازی است، زیرا تعادل هیدرولیز گونه‌های مختلف موجود در محلول را تحت تأثیر قرار می‌دهد. افزودن نمک‌های فلزی و افزایش مقدار منعقدکننده معمولاً منجر به کاهش pH محلول می‌شود. در این پژوهش، حذف آلاینده‌های نفتی در محدوده pH ۳ تا ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که pH به‌طور مستقیم بر کارایی حذف و حلالیت مواد شیمیایی، به‌ویژه تولید هیدروکسیدهای فلزی، تأثیر دارد. در نتیجه، مواد آلی موجود در پساب از طریق خنثی‌سازی بار و

مکانیسم جذب حذف می‌شوند. همان‌طور که در **شکل‌های a-۶ و c-۶** نشان داده شده است، بیشترین میزان حذف COD در pH برابر با ۵ مشاهده شد؛ تغییر pH به مقادیر کمتر یا بیشتر از مقدار بهینه، کارایی حذف COD را کاهش داد. در مرحله ترکیب فرآیند انعقادی با فیلتراسیون غشایی، همان‌طور که در **شکل‌های b-۶ و d-۶** نشان داده شده است، تشکیل لخته با استفاده از منعقدکننده منجر به بهبود کارایی فیلتراسیون و افزایش حذف COD می‌شود. در pH نزدیک به نقطه ایزوالکتریک (pH=6)، کاهش نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین ذرات موجب متراکم شدن لخته‌ها و تسهیل جداسازی آلاینده‌ها می‌شود [۴۴]. تابش اشعه فرابنفش نیز موجب تغییر خواص و ساختار سطحی ذرات شده و باعث بزرگ شدن و پایدار شدن آن‌ها می‌گردد، به‌طوری‌که حذف آن‌ها از طریق فرآیندهای غشایی آسان‌تر می‌شود. در این مطالعه، فرآیند اولترافیلتراسیون با غشای پلی‌اتر سولفون مورد استفاده قرار گرفت که منجر به افزایش بازده حذف COD شد. پلی آلومینیوم کلرید و آهن کلرید به‌عنوان منعقدکننده عمل می‌کنند و می‌توانند با ایجاد لخته و جذب سطحی، انتقال و تجمع آلاینده‌ها را در محلول تسهیل کنند. ترکیب این دو ماده معمولاً کارایی حذف COD را نسبت به کاربرد جداگانه هر یک افزایش می‌دهد، زیرا ساختار لخته‌های تشکیل شده می‌تواند ذرات آلاینده را بهتر جذب کرده و تسهیل حذف آن‌ها از محلول را فراهم کند. این اثر هم‌افزایی در بهبود بازده حذف ترکیبات آلی در مطالعات پیشین گزارش شده است [۴۵].

بررسی تأثیر pH در فرآیند ترکیب منعقدکننده پلی آلومینیوم کلرید با آهن کلرید (با نور مرئی و اشعه فرابنفش) بر تصفیه پساب نفتی

تأثیر pH بر عملکرد فرآیند ترکیبی انعقاد با منعقدکننده‌های پلی آلومینیوم کلرید و آهن کلرید در تصفیه پساب نفتی واقعی بررسی شد.



شکل ۶ تأثیر pH بر کارایی ترکیب پلی آلومینیوم کلرید و آهن کلرید، در غیاب اشعه فرابنفش (a و b) و با اشعه فرابنفش (c و d)، در حذف COD و شار تراوا غشای پلی اتر سولفون

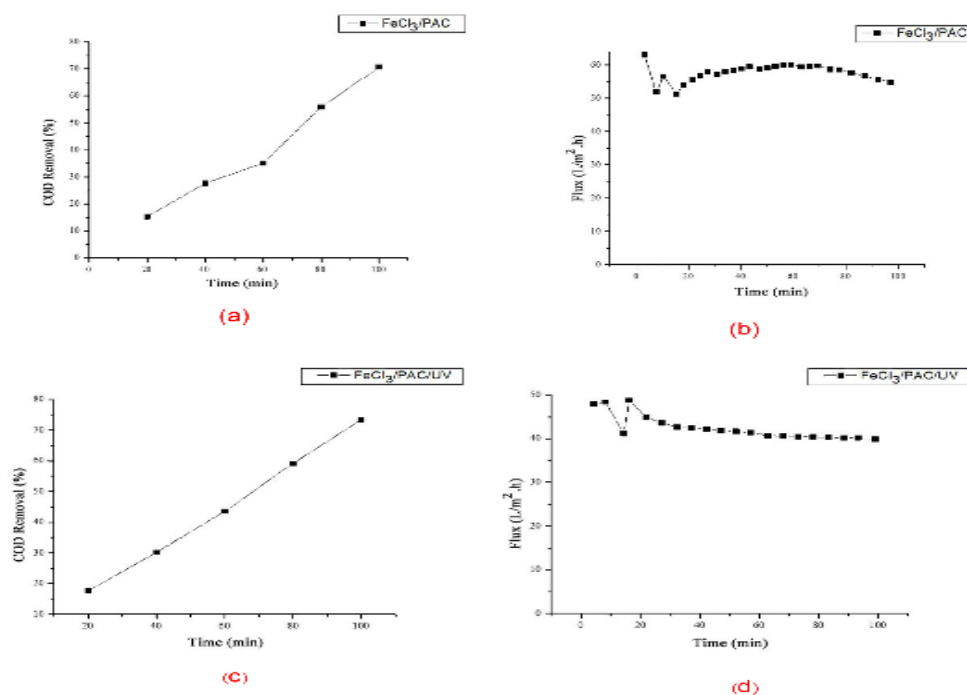
Fig. 6 Effect of pH on the performance of the PAC and FeCl₃ combination in the absence of UV irradiation (a, b) and under UV irradiation (c, d), in terms of COD removal efficiency and permeate flux of the PES membrane

پلی آلومینیوم کلرید با آهن کلرید (با نور مرئی و اشعه فرابنفش) بر تصفیه پساب شور

شکل‌های ۸-a و ۸-c تأثیر غلظت نمک بر میزان حذف COD را نشان می‌دهد. حضور نمک در پساب نفتی، باعث کاهش بار منفی سطح غشا به وسیله خنثی کردن قطره های نفت در پساب شده و درصد پس‌دهی را افزایش می‌دهد. با افزایش غلظت نمک در پساب (افزایش قدرت یونی)، تعداد آنیون‌ها و کاتیون‌ها بیشتر می‌شود. قطره‌های امولسیون نفت از سویی به وسیله کاتیون‌ها خنثی شده و از سوی دیگر دافعه‌ای بین آنیون‌ها و این قطره‌ها به وجود می‌آید که از نشست و رسوب آن روی سطح غشا جلوگیری می‌کند که در نهایت، با افزایش غلظت کل نمک‌ها باعث افزایش درصد پس‌دهی می‌شود.

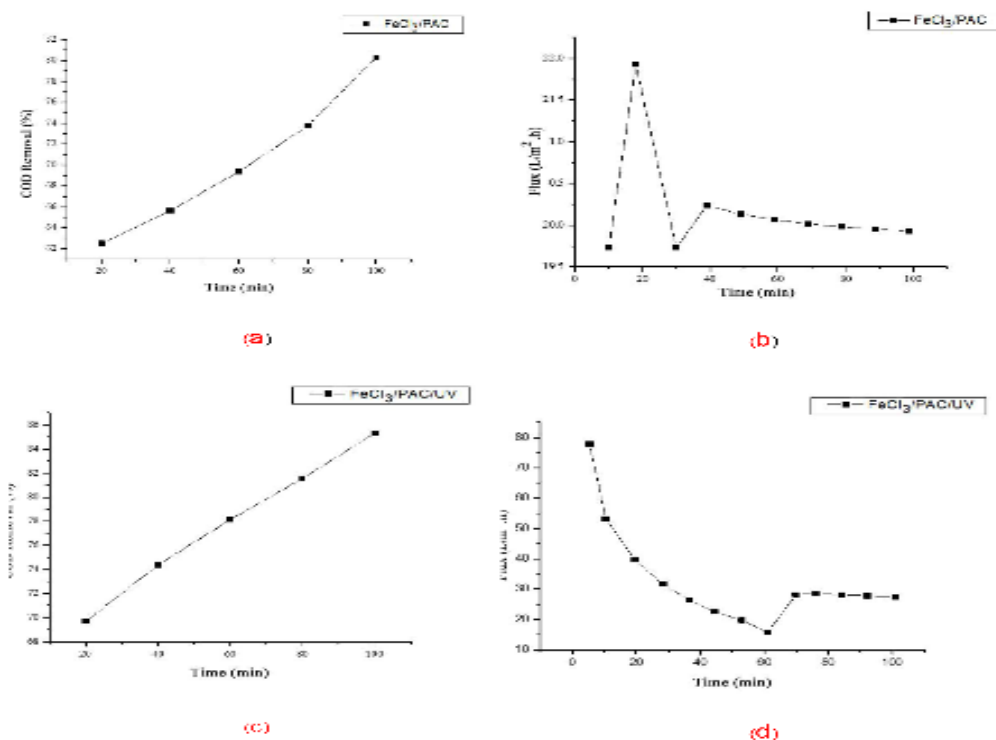
همان‌طور که در شکل‌های ۷-a و ۷-b نشان داده شده، ترکیب این منعقدکننده‌ها در pH بهینه ۵ در غیاب اشعه فرابنفش، حذف تقاضای شیمیایی اکسیژن (COD) و شار تراوا غشای پلی اتر سولفون را بهبود بخشید. تابش اشعه فرابنفش (شکل‌های ۷-c و ۷-d) می‌تواند به واکنش‌های اکسیداسیون جزئی آلاینده‌ها کمک کند و با ایجاد شرایط مناسب برای تجزیه برخی ترکیبات، کارایی فرآیند انعقاد را افزایش دهد، به‌طوری‌که نرخ حذف COD تا ۹۶٪ افزایش یافت [۴۶]. این فرآیند در pH ۵ برای پساب نفتی عملکردی مشابه با پساب سنتزی نشان داده است. با این حال، افزایش حجم لخته‌ها در فرآیند ترکیبی منجر به افت فشار شد که می‌تواند به گرفتگی غشا مرتبط باشد.

بررسی تأثیر نمک در فرآیند ترکیب منعقدکننده



شکل ۷ تأثیر ترکیب بهینه پلی‌آلومینیوم کلرید و آهن کلرید، در غیاب اشعه فرابنفش (a و b) و با اشعه فرابنفش (c و d)، بر درصد حذف COD و شار تراوا غشای پلی‌اتر سولفون در تصفیه پساب نفتی واقعی در pH بهینه

Fig. 7 Effect of the optimum PAC and FeCl₃ combination under optimum pH, in the absence of UV irradiation (a, b) and under UV irradiation (c, d), on COD removal efficiency and permeate flux of the PES membrane during treatment of real oily wastewater.



شکل ۸ اثر ترکیب آهن کلرید و پلی‌آلومینیوم کلراید با/بدون UV در pH بهینه بر حذف COD (a و c) و شار تراوا (b و d) غشای PES با پساب شور

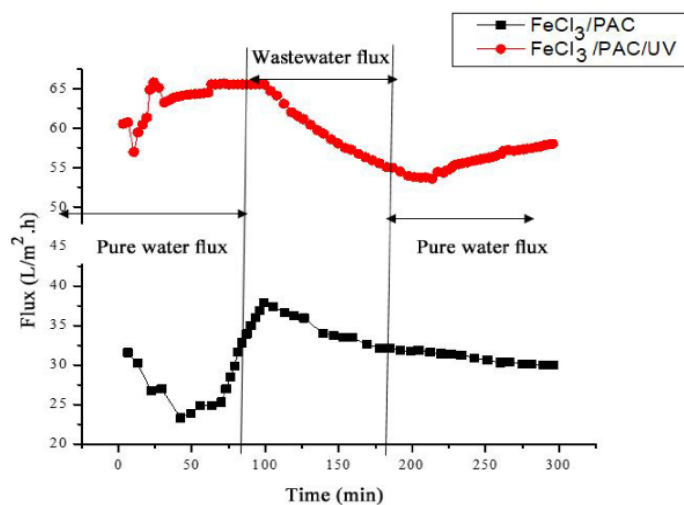
Fig. 8. Effect of FeCl₃ and PAC combination, with and without UV irradiation, at optimum pH on (a, c) COD removal efficiency and (b, d) permeate flux of the PES membrane in saline wastewater treatment.

نشان دهنده گرفتگی برگشتناپذیر است. همچنین، کاهش تدریجی فلاکس به دلیل تشکیل لایه کیک یا ژل مانند روی سطح غشا رخ می دهد، که عمده‌تاً برگشت پذیر است. تابش اشعه فرابنفش می تواند با تجزیه جزئی آلاینده ها و تغییر خواص سطحی لخته ها، تشکیل لایه کیک را کاهش داده و فلاکس عبوری غشا را بهبود بخشد، هرچند افت فشار ناشی از لخته های متراکم همچنان مشاهده شد. **جدول ۱** مقادیر مقاومت گرفتگی غشا را در شرایط نور مرئی و اشعه فرابنفش ارائه می دهد. گرفتگی برگشت پذیر (Rr) ناشی از لایه کیک یا ژل است که با شستشوی هیدرولیکی حذف می شود، اما بهره‌وری غشا را کاهش داده و هزینه های عملیاتی را افزایش می دهد.

با افزودن نمک به امولسیون، میانگین سایز قطره های روغن در امولسیون افزایش می یابد. به این سبب افزایش نمک به امولسیون تأثیر مخالف را بر شار تراوا دارد. افزایش میانگین سایز قطره های روغن در امولسیون موجب افزایش شار تراوا می شود در صورتی که بلورهای نمک خود موجب افزایش گرفتگی غشا و رسوب بر روی سطح غشا می گردند [۴۷].

بررسی فلاکس آب قبل و بعد از فیلتراسیون پساب

شکل ۹ فلاکس عبوری غشای PES را در فرآیند ترکیبی انعقاد-ولترافیلتراسیون برای تصفیه امولسیون گازوئیل/آب در سه مرحله فیلتراسیون (با و بدون اشعه فرابنفش) نشان می دهد. کاهش شدید فلاکس پس از عبور پساب به انسداد منافذ غشا توسط آلاینده های نفتی نسبت داده می شود، که



شکل ۹ فلاکس عبوری غشا در دو حالت ترکیب منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید و آهن کلرید در تصفیه امولسیون گازوئیل/آب در سه مرحله از فیلتراسیون با و بدون اشعه فرابنفش.

Fig. 9. Permeate flux of the membrane under two coagulation conditions (polyaluminium chloride and ferric chloride) during treatment of a diesel/water emulsion over three filtration stages, with and without UV irradiation.

جدول ۱ مقادیر مقاومت گرفتگی غشا پس از آزمایشات گرفتگی تحت تابش نور مرئی و فرابنفش

Table 1 Membrane fouling resistance values after fouling tests under visible and ultraviolet (UV) irradiation.

Flux Recovery Ratio (FRR%)	Total Fouling Resistance (R_t)	Irreversible Fouling Resistance (R_{ir})	Reversible Fouling Resistance (R_r)	Membrane
84.121%	0.207	0.158	0.049	FeCl ₃ /PAC
82.313%	0.1781	0.176	0.021	FeCl ₃ /PAC/UV

استفاده قرار می‌گیرد. به‌طور مثال، در فاضلاب‌های روغنی، استفاده از فرآیندهای انعقاد-میکروفیلتراسیون یا انعقاد-نانوفیلتراسیون با انواع مختلف منعقدکننده، راندمان‌های متفاوتی بین ۸۶ تا ۹۹٪ به‌دست آمده است. در این مطالعه، با انتخاب مناسب نوع فرآیند (انعقاد-ولترافیلتراسیون) و ترکیب منعقدکننده پلی‌آلومینیوم کلرید و آهن کلرید، راندمان حذف COD به مقدار مطلوب ۹۶٪ رسید. این نتایج نشان می‌دهد که ترکیب بهینه فرآیند و نوع منعقدکننده، نقش تعیین‌کننده‌ای در دستیابی به عملکرد بالای تصفیه دارد و روش پیشنهادی این پژوهش، ضمن کارایی بالا، با توجه به شرایط عملیاتی، گزینه‌ای موثر و قابل رقابت با مطالعات پیشین محسوب می‌شود.

گرفتگی برگشت‌ناپذیر به‌دلیل انسداد منافذ توسط آلاینده‌ها با پیوندهای قوی رخ می‌دهد و نیازمند شستشوی شیمیایی است، که عملیات را پیچیده‌تر کرده و عمر غشا را کاهش می‌دهد. داده‌های **جدول ۱** نشان می‌دهند که اشعه UV مقاومت گرفتگی برگشت‌پذیر را کاهش می‌دهد، اما تأثیر محدودی بر گرفتگی برگشت‌ناپذیر دارد [۴۸ و ۴۹].

مقایسه با مطالعات پیشین

برای ارزیابی عملکرد روش پیشنهادی در این پژوهش، نتایج به‌دست آمده در مقایسه با مطالعات مشابه در **جدول ۲** نشان داده شده است. نتایج به‌دست آمده در این پژوهش با مطالعات مشابه نشان می‌دهد که راندمان حذف COD به‌شدت تحت تأثیر نوع خوراک، نوع پساب و فرآیند مورد

جدول ۲ مقایسه عملکرد مطالعه حاضر با مطالعات پیشین

Table 2 Comparison of the performance of the present study with previous studies.

Reference	COD Removal Efficiency(%)	pH	Coagulant	Wastewater Type	Process
50	95.2	7.2	Polyaluminum Chloride	Oily Wastewater	Coagulation–Microfiltration
51	92.9	6	Aluminum Sulfate+ Polyaluminum Chloride	Oily Wastewater	Coagulation–Microfiltration
51	93.1	6	Polyaluminum Chloride+ Polyaluminum Chloride	Oily Wastewater	Coagulation–Microfiltration
52	97.31	7.2	Aluminum Sulfate	Synthetic oily Wastewater	Coagulation–Microfiltration
53	86.27	3	Iron Electrode	Palm Oil Mill Effluent (POME)	Coagulation–Nanofiltration
54	62	6	Ferric Chloride	landfill leachate	Coagulation–Ultrafiltration
55	99.2	6.8	Aluminum Sulfate	Sugar Industry Wastewater	Coagulation–Nanofiltration+ Reverse Osmosis
55	98.8	6.8	Moringa Seeds	Sugar Industry Wastewater	Coagulation–Nanofiltration + Reverse Osmosis
56	90	8.9–2.2	-	Olive Mill Wastewater	Biological Oxidation
56	94	8.9–2.2	Ferrous Sulfate	Olive Mill Wastewater	Coagulation–Oxidation
57	75.71	-	Iron Electrode	Petroleum refinery Wastewater	Oxidation + Coagulation
9	84	7.95	-	Oily Wastewater	Nanofil- + Microfiltration tration
This work	96	5	Polyaluminum Chloride+ Ferric Chloride	Synthetic Petroleum Wastewater	Coagulation–Ultrafiltration

نتیجه گیری

کردند. فرآیند ترکیبی این منعقدکننده‌ها در pH برابر با ۵، چه در حضور نور مرئی و چه با تابش اشعه فرابنفش، عملکرد بهتری نسبت به استفاده جداگانه آن‌ها داشت. تابش UV می‌تواند با تجزیه جزئی آلاینده‌ها و تغییر خواص سطحی لخته‌ها، کارایی فرآیند ترکیبی را بهبود داده و شار تراوا غشا را افزایش دهد. این فرآیند همچنین گرفتگی غشا را کاهش داد، هرچند افت فشار ناشی از لخته‌های متراکم همچنان چالش‌ساز بود. نتایج حاکی از آن است که فرآیند ترکیبی انعقاد-ولترافیلتراسیون با استفاده از FeCl_3 و PAC در غلظت‌های کم و pH بهینه، روشی مؤثر، اقتصادی و قابل اجرا برای تصفیه پساب‌های نفتی است.

این پژوهش به بررسی تصفیه پساب‌های نفتی (سنتزی و واقعی) با استفاده از فرآیند ترکیبی انعقاد-ولترافیلتراسیون با غشای پلی‌اترسلولفون پرداخت. مورفولوژی غشا با آنالیز SEM تأیید شد و نشان‌دهنده ساختار متخلخل مناسب برای فیلتراسیون بود. منعقدکننده‌های آهن کلرید در غلظت‌های ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۰۰ mg/L و پلی‌آلومینیوم کلرید در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ mg/L ارزیابی شدند. نتایج نشان داد که غلظت‌های بهینه ۳۰ mg/L برای FeCl_3 و ۱۵۰ mg/L برای PAC، بالاترین کارایی را در حذف تقاضای شیمیایی اکسیژن فراهم

مراجع

- [1]. Wang, X., Cheng, W., Wang, D., Ni, X., & Han, G. (2019). Electrospun polyvinylidene fluoride-based fibrous nanocomposite membranes reinforced by cellulose nanocrystals for efficient separation of water-in-oil emulsions. *Journal of Membrane Science*, 575, 71-79. doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.057.
- [2]. Mahdavi Sabat, H., & Norouzbeigi, R. (2025). Preparation and seeding of stainless steel mesh to fabricate copper ferrite membrane for water/normal-hexane separation. *Journal of Petroleum Research*.
- [3]. Tian, Y., Zhou, J., He, C., He, L., Li, X., & Sui, H. (2022). The formation, stabilization and separation of oil-water emulsions: A review. *Processes*, 10(4), 738. doi.org/10.3390/pr10040738.
- [4]. Neff, J. M. (2002). Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water. Elsevier.
- [5]. Han, M., Zhang, J., Chu, W., Chen, J., & Zhou, G. (2019). Research progress and prospects of marine oily wastewater treatment: a review. *Water*, 11(12), 2517. doi.org/10.3390/w11122517.
- [6]. Adetunji, A. I., & Olaniran, A. O. (2021). Treatment of industrial oily wastewater by advanced technologies: a review. *Applied Water Science*, 11(6), 98.
- [7]. Alipouri Parviziyan, M., & Aghdasinia, H. (2025). Removal of oil (petroleum material) from the waste water of recycling unit of Tabriz Refinery by modified coke instead of activated carbon. *Journal of Petroleum Research*, 35(1404-2), 71-85. doi: 10.22078/pr.2024.5287.3344.
- [8]. Moremada, P., & Kalpage, S. (2022, November). Advances in Coagulation Technique for COD Removal of Petroleum Wastewater—A Review. In *International Conference on Sustainable Built Environment* (pp. 733-747). Singapore: Springer Nature Singapore. (ICSBE 2022).
- [9]. Dizayee, K. K. H., & Judd, S. J. (2022). A brief review of the status of low-pressure membrane technology implementation for petroleum industry effluent treatment. *Membranes*, 12(4), 391. doi.org/10.3390/membranes12040391.
- [10]. Shahrezaei, F., Shafei, A., & Mansouri, A. (2015). Process Modeling and Kinetic Evaluation of Petroleum Refinery Wastewater Treatment in a Photocatalytic Reactor Using TiO_2 Nanoparticles. *Journal of Petroleum Research*, 25(83), 56-67. doi: 10.22078/pr.2015.533.
- [11]. Martini, S., Ang, H. M., & Znad, H. (2017). Integrated ultrafiltration membrane unit for efficient petroleum refinery effluent treatment. *CLEAN—Soil, Air, Water*, 45(2), 1600342. doi.org/10.1002/clen.201600342.
- [12]. Ullah, A., Tanudjaja, H. J., Ouda, M., Hasan, S. W., & Chew, J. W. (2021). Membrane fouling mitigation techniques for oily wastewater: A short review. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102293. doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102293.
- [13]. Veisi, S., Bakhtiari, O., & Rahmani, F. (2025). Preparation and Characterization of Composite Graphene Oxide Composite Membrane Supported on Modified Ceramics for Efficient Removal of Salt from Water. *Journal of Petroleum Research*, 35(1404-4), 70-87.
- [14]. Almojjily, A., Johnson, D., Oatley-Radcliffe, D. L., & Hilal, N. (2018). Removal of oil from oil-water emul

- sion by hybrid coagulation/sand filter as pre-treatment. *Journal of water process engineering*, 26, 17-27. doi: 10.1016/j.jwpe.2018.09.004.
- [15]. Tabatabai, S. A. A., Gaulinger, S. I., Kennedy, M. D., Amy, G. L., & Schippers, J. C. (2009). Optimization of inline coagulation in integrated membrane systems: A study of FeCl₃. *Desalination and Water Treatment*, 10(1-3), 121-127. doi.org/10.5004/dwt.2009.829.
- [16]. Rasouli, Y., Abbasi, M., & Hashemifard, S. A. (2017). Investigation of in-line coagulation-MF hybrid process for oily wastewater treatment by using novel ceramic membranes. *Journal of Cleaner Production*, 161, 545-559. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.05.134.
- [17]. El Batouti, M., Alharby, N. F., & Elewa, M. M. (2021). Review of new approaches for fouling mitigation in membrane separation processes in water treatment applications. *Separations*, 9(1), 1.
- [18]. Esteki, R., Ehrampoush, M. H., Nasab, H., & Ebrahimi, A. A. (2024). Investigating the improvement of the quality of industrial effluents for reuse with added processes: coagulation, flocculation, multi-layer filter and UV. *Scientific reports*, 14(1), 3971.
- [19]. Konieczny, K., Sakoł, D., Płonka, J., Rajca, M., & Bodzek, M. (2009). Coagulation—ultrafiltration system for river water treatment. *Desalination*, 240(1-3), 151-159. doi: 10.1016/j.desal.2007.11.072.
- [20]. Meyn, T., Altmann, J., & Leiknes, T. (2012). In-line coagulation prior to ceramic microfiltration for surface water treatment—minimisation of flocculation pre-treatment. *Desalination and Water Treatment*, 42(1-3), 163-176. doi.org/10.5004/dwt.2012.2590.
- [21]. Zheng, X., Plume, S., Ernst, M., Croué, J. P., & Jekel, M. (2012). In-line coagulation prior to UF of treated domestic wastewater—foulants removal, fouling control and phosphorus removal. *Journal of Membrane Science*, 403, 129-139. doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.051.
- [22]. Rasouli, Y., Abbasi, M., & Hashemifard, S. A. (2019). A new combination of microfiltration, powdered activated carbon and coagulation for treatment of oily wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(10), 5595-5610.
- [23]. Zouboulis, A. I., & Tzoupanos, N. D. (2009). Polyaluminium silicate chloride—A systematic study for the preparation and application of an efficient coagulant for water or wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 1379-1389. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.019.
- [24]. Justina, M. D., Muniz, B. R. B., Bröring, M. M., Costa, V. J., & Skoronski, E. (2018). Using vegetable tannin and polyaluminium chloride as coagulants for dairy wastewater treatment: A comparative study. *Journal of Water Process Engineering*, 25, 173-181. doi: 10.1016/j.jwpe.2018.08.001.
- [25]. Zhu, M., Huang, C., & Mao, Y. (2025). Silica-nanocoated membranes with enhanced stability and antifouling performance for oil-water emulsion separation. *Membranes*, 15(2), 41. doi.org/10.3390/membranes15020041.
- [26]. Tan, X., & Rodrigue, D. (2019). A review on porous polymeric membrane preparation. Part I: production techniques with polysulfone and poly (vinylidene fluoride). *Polymers*, 11(7), 1160. doi.org/10.3390/polym11071160.
- [27]. Peydayesh, M., Bagheri, M., Mohammadi, T., & Bakhtiari, O. (2017). Fabrication optimization of polyethersulfone (PES)/polyvinylpyrrolidone (PVP) nanofiltration membranes using Box–Behnken response surface method. *RSC advances*, 7(40), 24995-25008.
- [28]. Jahanshahi, M., Peyravi, M., Shafaei, N., & Mirani, H. (2016). Analysis of nanoporous membrane fouling relying on experimental observation and theoretical model for landfill leachate treatment. *Water Science and Technology*, 73(1), 1-12. ISSN 0273-1223 EISSN 1996-9732.
- [29]. Chang, X., Lin, T., Mo, J., Xu, H., Tao, H., & Liu, W. (2022). Coagulation combined with ultraviolet irradiation activated sodium percarbonate as pretreatment prior to ultrafiltration: Analysis of free radical oxidation mechanism and membrane fouling control. *Chemosphere*, 287, 132049. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132049.
- [30]. Esteki, R., Ehrampoush, M. H., Nasab, H., & Ebrahimi, A. A. (2024). Investigating the improvement of the quality of industrial effluents for reuse with added processes: coagulation, flocculation, multi-layer filter and UV. *Scientific reports*, 14(1), 3971.
- [31]. Kusworo, T. D., & Utomo, D. P. (2017). Performance evaluation of double stage process using nano hybrid PES/SiO₂-PES membrane and PES/ZnO-PES membranes for oily waste water treatment to clean water. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(6), 6077-6086. doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.044.
- [32]. MacKeown, H., Benedetti, B., Scapuzzi, C., Di Carro, M., & Magi, E. (2024). A review on polyethersulfone membranes in polar organic chemical integrative samplers: preparation, characterization and innovation. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 54(6), 1758-1774. doi.org/10.1080/10408347.2022.2131374.
- [33]. Zulkefli, N.F., Alias, N.H., Jamaluddin, N.S., Abdullah, N., Abdul Manaf, S.F., Othman, N.H., Marpani, F., Mat-Shayuti, M.S. and Kusworo, T.D. (2021). Recent mitigation strategies on membrane fouling for oily wastewater treatment. *Membranes*, 12(1), 26. doi.org/10.3390/membranes12010026.

- [34]. Nandhini, M., & Thanigaivel, S. (2023, November). Morphological characterisation of combined castor and gingelly oil nanoemulsions using DLS, SEM and FTIR for in vitro toxicological studies. In AIP Conference Proceedings. 2587, (1):140027. AIP Publishing LLC. doi.org/10.1063/5.0150844.
- [35]. Koreh, P., Lashkarbolooki, M., Peyravi, M., & Jahanshahi, M. (2022). Interfacial performance of cationic, anionic and non-ionic surfactants; effect of different characteristics of crude oil. Journal of Petroleum Science and Engineering, 218, doi:110960. 10.1016/j.petrol.2022.110960.
- [36]. Felder, A., Epsztein, R., Villensky, N., & Gitis, V. (2011). Optimization of coagulation step in membrane treatment of municipal secondary effluents. Desalination and Water Treatment, 35(1-3), 62-67. doi.org/10.5004/dwt.2011.3130.
- [37]. Ullah, A., Tanudjaja, H. J., Ouda, M., Hasan, S. W., & Chew, J. W. (2021). Membrane fouling mitigation techniques for oily wastewater: A short review. Journal of Water Process Engineering, 43, 102293. doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102293.
- [38]. Sharghi, E. A., & Davarpanah, L. (2022). Optimization of chemical coagulation–flocculation process of detergent manufacturing plant wastewater treatment for full scale applications: a case study. Desalination and Water Treatment, 262, 38-53. doi.org/10.5004/dwt.2022.28494.
- [39]. Ma, X. J., & Xia, H. L. (2009). Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation. Journal of Hazardous Materials, 162(1), 386-390. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.068.
- [40]. Zulkefli, N.F., Alias, N.H., Jamaluddin, N.S., Abdullah, N., Abdul Manaf, S.F., Othman, N.H., Marpani, F., Mat-Shayuti, M.S. and Kusworo, T.D. (2021). Recent mitigation strategies on membrane fouling for oily wastewater treatment. Membranes, 12(1): 26. doi.org/10.3390/membranes12010026.
- [41]. Liu, C., Yan, M., Guo, K., Gao, Y., Liu, F., & Gao, B. (2024). Ta-Fe in-situ coating PES membrane and its application in oily wastewater treatment: Insight into modification and anti-fouling mechanisms. Separation and Purification Technology, 346, 127506. doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127506.
- [42]. Balik, Ö. Y., & Aydin, S. (2016). Coagulation/flocculation optimization and sludge production for pre-treatment of paint industry wastewater. Desalination and Water Treatment, 57(27), 12692-12699. doi.org/10.1080/19443994.2015.1051125.
- [43]. Yang, Z. L., Gao, B. Y., Yue, Q. Y., & Wang, Y. (2010). Effect of pH on the coagulation performance of Al-based coagulants and residual aluminum speciation during the treatment of humic acid–kaolin synthetic water. Journal of Hazardous Materials, 178(1-3), 596-603. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.127.
- [44]. Badawi, A. K., Salama, R. S., & Mostafa, M. M. M. (2023). Natural-based coagulants/flocculants as sustainable market-valued products for industrial wastewater treatment: a review of recent developments. RSC advances, 13(28), 19335-19355.
- [45]. Yan, M., Guo, K., Gao, Y., Yue, Q., & Gao, B. (2023). Insights into the control mechanism of different coagulation pretreatment on ultrafiltration membrane fouling for oily wastewater treatment. Separation and Purification Technology, 327, 124907. doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124907.
- [46]. Zhao, F., & Zhou, Z. (2024). Coupling pretreatment of ultraviolet/ferrate (UV/Fe (vi)) for improving the ultrafiltration of natural surface water. RSC advances, 14(2), 1360-1366. doi.org/10.1039/d3ra05582e.
- [47]. Hesampour, M. (2009). Treatment of oily wastewater by ultrafiltration: The effect of different operating and solution conditions. Lappeenranta University of Technology. https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-214-847-6.
- [48]. Bergamasco, R., Konradt-Moraes, L. C., Vieira, M. F., Fagundes-Klen, M. R., & Vieira, A. M. S. (2011). Performance of a coagulation–ultrafiltration hybrid process for water supply treatment. Chemical Engineering Journal, 166(2), 483-489. doi: 10.1016/j.cej.2010.10.076.
- [49]. Huang, W., Zhu, Y., Wang, L., Lv, W., Dong, B., & Zhou, W. (2021). Reversible and irreversible membrane fouling in hollow-fiber UF membranes filtering surface water: effects of ozone/powdered activated carbon treatment. RSC advances, 11(17), 10323-10335. doi.org/10.1039/d0ra09820e.
- [50]. Cheng, X. N., & Gong, Y. W. (2018). Treatment of oily wastewater from cold-rolling mill through coagulation and integrated membrane processes. Environmental Engineering Research, 23(2), 159-163. doi.org/10.4491/eer.2016.134.
- [51]. Rasouli, Y., Abbasi, M., & Hashemifard, S. A. (2019). A new combination of microfiltration, powdered activated carbon and coagulation for treatment of oily wastewater. International Journal of Environmental Science and Technology, 16(10), 5595-5610.
- [52]. Sheikhi, M., Arzani, M., Mahdavi, H. R., & Mohammadi, T. (2019). Kaolinitic clay-based ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment: Assessment of coagulant addition. Ceramics International, 45(14), 17826-17836. doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.354.
- [53]. Ismail, S. A., Chua, S. F., Ang, W. L., Mahmoudi, E., Mohammad, A. W., & Wong, W. Y. (2024). Sequential peroxi-coagulation-nanofiltration treatment of anaerobically treated palm oil mill effluent (POME). Journal of Water Process Engineering, 66, 105935. doi: 10.1016/j.jwpe.2024.105935.

- [54]. Elfilali, N., Elazhar, F., Dhiba, D., Elmidaoui, A., & Taky, M. (2022). Performances of various hybrids systems coagulation–ultrafiltration/nanofiltration-reverse osmosis in the treatment of stabilized landfill leachate. *Desalination and Water Treatment*, 257, 55-63. doi.org/10.5004/dwt.2022.28360.
- [55]. Sawadogo, B., Moussa, A. W. N., Konaté, Y., Tiendrebeogo, C., Sossou, S., Sidibé, S. D. S., & Karambiri, H. (2024). Integrated coagulation-flocculation with nanofiltration and reverse osmosis membrane for treating sugar cane industry effluent. *Heliyon*, 10(23).
- [56]. Ioannou-Ttofa, L., Michael-Kordatou, I., Fattas, S.C., Eusebio, A., Ribeiro, B., Rusan, M., Amer, A.R.B., Zuraiqi, S., Waismand, M., Linder, C. and Wiesman, Z. (2017). Treatment efficiency and economic feasibility of biological oxidation, membrane filtration and separation processes, and advanced oxidation for the purification and valorization of olive mill wastewater. *Water Research*, 114, 1-13.
- [57]. Zhang, B., Zhang, S., Wu, Y., Hong, X., Liang, Y., Wang, T., & Qiu, J. (2021). Enhanced separation performance of microfiltration carbon membranes for oily wastewater treatment by an air oxidation strategy. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 169, 108620. doi.org/10.1016/j.cep.2021.108620.