

بررسی آزمایشگاهی عملکرد غشای پلی آمید- نانو سیلیکا جهت کاهش میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) آب تولیدی مخلوط آب و زایلن (توسط اسمز معکوس

حسین کشتکار^۱ و محمدحسین جاذبی زاده^۲

۱- گروه مهندسی شیمی، پردیس علوم و تحقیقات فارس، دانشگاه آزاد اسلامی، فارس، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۸/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۸/۰۳

چکیده

در استخراج نفت و گاز، مقادیر زیادی آب برای دستیابی به سطح بازیابی بالا به داخل مخزن تزریق می‌شود. زمانی که این مایع به سطح برمی‌گردد، غنی شده از هیدروکربن‌های ارزشمند است و عنوان این مایع "آب تولیدشده" است. از عملیات غشایی جهت جداسازی این مخلوط مایع و استفاده مجدد از آب تولیدشده استفاده می‌شود. یکی از فاکتورهای مهم در تصفیه آب تولیدی، کاهش میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) است. حداکثر حد مجاز COD آب همراه نفت خام که از طریق چاه‌های نفت به سطح زمین می‌آید، برای تخلیه در آب‌های سطحی ۶۰ ppm است. در این پژوهش، از فرآیند اسمز معکوس استفاده گردید و تاثیر پارامترهای فشار، درصد وزنی پلیمر و نانو ذره بر میزان شار عبوری و کاهش COD پساب، با استفاده از غشای پلی آمید همراه با نانو ذره سیلیکا مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به تصاویر SEM ملاحظه گردید که غشا از سه لایه تشکیل شده و لایه پلی آمیدی که کار اصلی جداسازی را بر عهده دارد، لایه‌ای چگال بوده و دارای شکل ظاهری سطحی تپه و دره است و لایه پلی اترسولفون (میانی) دارای تخلخل‌های انگشتی شکل است. در این پژوهش، از مخلوط زایلن و آب مقطر به‌عنوان آب تولیدشده استفاده گردید و از روش آماری پاسخ سطح و طرح مرکب مرکزی جهت طراحی آزمایش‌ها و بررسی آماری نتایج استفاده شد. به‌منظور انتخاب غشای بهینه، شار و درصد جداسازی بیشینه لحاظ شد که مقدار غلظت پلیمر پلی اتر سولفون ۰.۵/۱٪ و وزنی، نانوذره سیلیکا ۰.۹/۲٪ و فشار عملیاتی بهینه ۱۰ bar پیشنهاد شد و نتایج آزمایشگاهی بهینه برای مقدار شار، درصد جداسازی و میزان COD در جریان تراوش یافته به ترتیب $39/11 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ، $98/65\%$ و 30 ppm حاصل شد که حتی بهتر از استانداردهای تخلیه پساب‌های نفتی به آب‌های سطحی بود.

کلمات کلیدی: آب تولیدی، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، اسمز معکوس، غشا پلی آمید، زایلن.

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: Jazebizadeh@iaushiraz.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2020.3978.2810)

مقدمه

در فعالیت‌هایی که در ارتباط با استخراج نفت و گاز هستند، مقادیر زیادی آب برای خنثی کردن فشار زیر زمین و دستیابی به سطح بازیابی بالا به داخل مخزن تزریق می‌شود. وقتی که این مایع به سطح بازگردانده می‌شود، غنی شده از هیدروکربن‌های ارزشمند است و به‌عنوان "آب تولیدشده"^۱ شناخته می‌شود [۱]. ترکیبات موجود در آب تولیدشده از منابع مختلف، می‌تواند متفاوت باشد. ترکیبات اصلی آب تولیدی شامل:

- ترکیبات روغن حل شده و یا پخش شده،
- مواد معدنی تشکیل‌دهنده محلول،
- ترکیبات شیمیایی در ارتباط با تولید،
- مواد جامد در ارتباط با تولید (از جمله مواد جامد تشکیل شده، محصولات حاصل از خوردگی و رسوبات، باکتری‌ها، موم‌ها و آسفالتین‌ها)،
- گازهای حل شده [۲].

میزان تولید جهانی آب تولیدی روزانه ۲۵۰ میلیون بشکه در روز تخمین زده می‌شود که روند افزایشی دارد [۳ و ۴]. این جریان حاوی ترکیبات مختلف آلی و معدنی در غلظت‌های متغیر است، که نیاز به طراحی پیچیده، مقرون به‌صرفه، انعطاف‌پذیر و کم مصرف تاسیساتی برای جدا کردن روغن و به‌دست آوردن آب با کیفیت مناسب دارد [۵]. این مشکل بیشتر زمانی تشدید می‌شود که نیاز به بازیافت محصول برای تزریق مجدد یا استفاده دوباره از آن برای اهداف مفید است. دفع آب تصفیه شده از نظر محیط زیست هم از نظر خاک و هم برای آب اهمیت دارد، بنابراین به‌شدت تحت نظر قرار می‌گیرد [۶]. آرتور و همکاران نشان دادند که صنایع نفت و گاز چهار گزینه برای مدیریت آب تولیدی دارند:

۱- تزریق آب تولیدشده به همان محلی که از آن مواد نفتی و روغنی تولیدشده و یا اینکه در مکانی دیگر استفاده شود.

۲- آب تولیدشده را تصفیه کرده و زمانی که دارای استانداردهای قابل قبول باشد وارد محیط زیست

گردد.

۳- آب تولیدشده را مطابق با کیفیت مورد نیاز جهت استفاده در عملیات میدین نفت و گاز تصفیه گردد.

۴- آب تولیدشده را مطابق با کیفیت مورد نیاز برای مصارف مفید مانند آب نوشیدنی و آبیاری تصفیه گردد [۷]. روش‌های مرسوم تصفیه آب تولیدشده شامل جداسازی گرانشی^۲، جداکردن مواد از سطح مایع^۳، شناورشدن هوای حل شده^۴، امولسیون‌زدایی^۵، انعقاد^۶ و لخته‌سازی^۷ است. اما این روش‌ها دارای معایب بسیاری هستند. به‌عنوان مثال، جداسازی گرانشی ممکن است پساب‌هایی تولید کند که به محدوده مقدار مجاز مواد حل شده نرسد. در استفاده از مواد شکننده امولسیون شیمیایی، تعیین انواع و مقادیر مواد شیمیایی مورد نیاز، لازم است. مقادیر زیادی لجن غالباً تولید می‌شوند و هزینه‌های عملیاتی می‌تواند بسیار بالا باشد [۸]. هنگامی که فشردگی و انعطاف‌پذیری فرآیند اهمیت زیادی دارد، فرآیندهای مبتنی بر غشا بسیار امیدوارکننده هستند [۹]. محدودیت‌های فن‌آوری غشا بیشتر مربوط به تشکیل رسوب و گرفتگی غشا^۸ است که هنگام استفاده از آنها وجود پیش تصفیه اولیه^۹ لازم است. با توجه به مرحله نمک‌زدایی نهایی، سیستم‌های اسمز معکوس نمی‌توانند جریان خوراک را با غلظت املاح بالاتر از ۷۰ g/L تصفیه کنند [۱۰]. چندین فن‌آوری نمک‌زدایی، از جمله اسمز معکوس (RO)^{۱۰}، نانو فیلتراسیون (NF)^{۱۱}، اسمز رو به جلو (FO)^{۱۲} و تقطیر غشایی (MD)^{۱۳} برای تصفیه آب تولیدشده در جهت استفاده مجدد از آنها پیشنهاد شده است [۱۱].

1. Produced Water
2. Gravity Separation
3. Skimming
4. Dissolved Air Flotation
5. De-emulsification
6. Coagulation
7. Flocculation
8. Membrane Fouling
9. Primary Treatment
10. Reverse Osmosis (RO)
11. Nano Filtration (NF)
12. Forward Osmosis (FO)
13. Membrane Distillation (MD)

که باعث دور شدن ذرات و قطره‌های روغن از سطح غشا می‌شود و بدین ترتیب امکان ایجاد رسوب و گرفتگی غشا کاهش می‌یابد. نتیجه گرفته شده این بود که کاهش رسوب و گرفتگی در ارتباط مستقیم با شدت نوسانات غشاء است. بنابراین مشخص شد که افزایش فرکانس نوسانات غشاء، باعث کاهش انسداد منافذ می‌شود. میزان نیروی برشی اعمال شده، برروی ذرات بزرگتر تأثیر بیشتری می‌گذارد تا برروی ذرات کوچکتر و بنابراین جداسازی ذرات با نوسانات غشاء افزایش می‌یابد [۱۸]. میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی^۴ پساب، نشان‌دهنده مقدار مورد نیاز اکسیژن جهت اکسیداسیون مواد بوده و شاخص خوبی برای تعیین میزان آلودگی یک پساب است [۱۹]. آب تولیدی برای تخلیه به دریا برای اکثریت کشورها باید COD کمتر از ۶۰ ppm داشته باشد، با این حال بیشتر کشورها در حال تلاش برای استانداردهای سخت‌گیرانه‌تر هستند و اکثر شرکت‌های نفتی در حال تلاش برای رسیدن به عدد صفر در تخلیه ترکیبات مضر به محیط زیست هستند. به‌عنوان مثال در جمهوری خلق چین میانگین مجاز ماهیانه COD در آب تولیدی تخلیه شده در دریا ۱۰۰ mg/L تعیین شده است. در ایران نیز به استناد ماده ۵ آیین‌نامه جلوگیری از آلودگی آب استاندارد COD خروجی پساب جهت تخلیه در آب‌های سطحی باید کمتر از ۶۰ ppm باشد. مطابق تبصره ۳ آیین‌نامه مذکور، صنایع موجود مجاز خواهند بود COD را حداقل ۹۰٪ کاهش دهند [۲۰]. بررسی‌ها نشان داد که استفاده از نانوذره سیلیکا در غشای پلی‌آمید برای اولین بار برای کاهش COD پساب نفتی در این پژوهش به کار رفته است. هدف اصلی این پژوهش کاهش COD موجود در پساب آب و زایلین به زیر ۶۰ ppm براساس استاندارد اعلام شده بود.

تقطیر غشایی (MD) فن‌آوری جدیدی است که با استفاده از هدایت حرارتی جداسازی را انجام می‌دهد و پتانسیل بسیار خوبی برای تصفیه آب تولیدی دارد و می‌تواند مقدار بالایی از آب را با هر شوری اولیه، احیاء کند [۱۲]. علی‌رغم ویژگی‌های امیدوارکننده این روش، فناوری MD هنوز برای نمک‌زدایی از آب تولیدشده باید بهینه‌سازی شود [۱۳]. تحقیقات جدیدی ارائه شده است که از اسمز رو به جلو (FO) جهت پیش تصفیه برای MD، استفاده شود، اگرچه این فرآیندها هنوز در سطح کاربرد در صنعت نیستند. بنابراین، آنها نمایانگر جایگزینی مطلوب اما هنوز غیر عملی در آینده نزدیک هستند [۱۴]. چانگ در تحقیقاتی، فیلتراسیون غشایی با نیروی محرکه جاذبه (GDM)، در طی زمان ۶۱۲ day جهت پیش تصفیه برای نمک‌زدایی از آب تولیدشده را مورد بررسی قرار داد [۱۵]. مصرف انرژی بالا، هزینه‌های عملیاتی بالا و گرفتگی غشاء باعث شده است که فیلتراسیون غشایی با نیروی محرکه جاذبه (GDM) فرآیندی مطلوب‌تر نسبت به اولترافیلتراسیون (UF)^۲ باشد [۱۶]. هر دو غشای پلیمری و سرامیکی برای تصفیه آب تولیدشده استفاده شده‌اند. در اینجا به دلایل زیر ما تمرکز مطالعه را برروی استفاده از اسمز معکوس با فشار کم و غشاهای کامپوزیتی نازک (TFC)^۳ برای تصفیه آب تولیدشده قرار می‌دهیم:

- با این وجود که غشاهای پلیمری به‌طور کلی ارزان‌تر از غشاهای سرامیکی هستند، در دماهای بسیار بالاتر از ۵۰ °C قابل استفاده نیستند. اگرچه می‌توان گفت که آب تولیدشده‌ای که در دمای بالاتر از ۵۰ °C به‌دست می‌آید، احتمالاً زمانی که به مرحله جداسازی غشایی برسد دمای آن کمتر از ۵۰ °C است.

- اغلب حذف نمک از آب تولیدی ضروری است، بنابراین اسمز معکوس با فشار کم مورد نیاز خواهد بود [۱۷].

در برخی از آزمایشات از غشاهای فلزی متخلخل متحرک استفاده شده است. یک نیروی برشی بر غشا وارد شده و باعث حرکت نوسانی غشا می‌شود

1. Gravity Driven Membrane (GDM)
2. Ultrafiltration (UF)
3. Thin Film Composite Membrane
4. Chemical Oxygen Demand (COD)

مواد و روش‌ها

در این پژوهش، برای ساخت غشا از پلیمر پلی‌اترسولفون^۱ با وزن مولکولی ۵۸۰۰۰ g/mol ساخت شرکت BASF آلمان به‌عنوان پلیمر پایه، متافنیلن‌دی‌آمین^۲ MPD با جرم مولکولی g/mol ۱۰۸/۱ و تری‌مزوئیل‌کلراید^۳ TMC با جرم مولکولی g/mol ۲۶۵/۴۸ به‌عنوان مونومرهای پلی‌آمید، دی‌متیل‌استامید^۴ DMAc با جرم مولکولی g/mol ۸۷/۱۲ به‌عنوان حلال پلی‌اترسولفون، زایلن^۵ با جرم مولکولی g/mol ۱۰۶/۱۶ با چگالی g/cm^۳ ۰/۸۶ به‌عنوان جزء آلاینده نفتی در پساب سنتزی ساخت شرکت مرک آلمان و از نرمال هگزان با جرم مولکولی g/mol ۸۶/۱۸ به‌عنوان حلال آلی مونومر TMC و از آب مقطر دیونیزه به‌عنوان حلال آبی مونومر MPD و در حمام انعقاد و ظروف نگهداری غشا، نانوذره سیلیکا با اندازه ذرات ۲۱ nm، جرم مولکولی g/mol ۵۹/۹۶ و چگالی g/cm^۳ ۲/۴ ساخت شرکت تکنان اسپانیا و از برگه پلی‌استر نفاخته^۶ نیز به‌منظور استحکام بیشتر غشا استفاده شد.

ساخت غشا

ابتدا با استفاده از نرم‌افزار Design Expert مدل ۷۰۱۰۶ و روش آماری پاسخ سطح^۷ و طراحی مرکب مرکزی^۸، تعداد و آرایش غشاها با قرار دادن مقادیر متغیرهای ورودی به‌صورت غلظت پلیمر پلی‌اترسولفون در محدوده ۱۰ تا ۲۰٪ وزنی، غلظت نانوذره سیلیکا در محدوده ۰ تا ۴٪ وزنی و در فشارهای ۱۰ تا ۳۰ bar، مطابق با جدول ۱ به‌صورت ۵ سطحی طراحی شدند. در این پژوهش به‌منظور افزایش استحکام غشا از برگه‌های پلی‌استر به‌عنوان لایه اول استفاده شد و غشاهای پلی‌اترسولفون طی فرآیند جدایش فاز و با استفاده از روش رسوب‌گیری در اثر غوطه‌وری^۹ در آب مقطر تهیه شدند. در این روش پلیمر در حلال دی‌متیل‌استامید، حل شده تا محلولی همگن حاصل شود. سپس محلول پلیمری روی سطح شیشه‌ای مسطح پهن شده و در حمام حاوی ضد حلال غوطه‌ور می‌شود. تبادل حلال

و ضد حلال سبب القای جدایش فازی در سامانه سه‌جزیی شده و غشای PES با تخلخلی در حد میکرون حاصل می‌شود [۲۱]. برای ساخت هر غشا، ۱/۵ g پلیمر پلی‌اترسولفون اختصاص یافت، محاسبات وزنی ترکیب درصدهای مختلف هر غشا با استفاده از رابطه تناسبی ۱ در جدول ۱ آمده است.

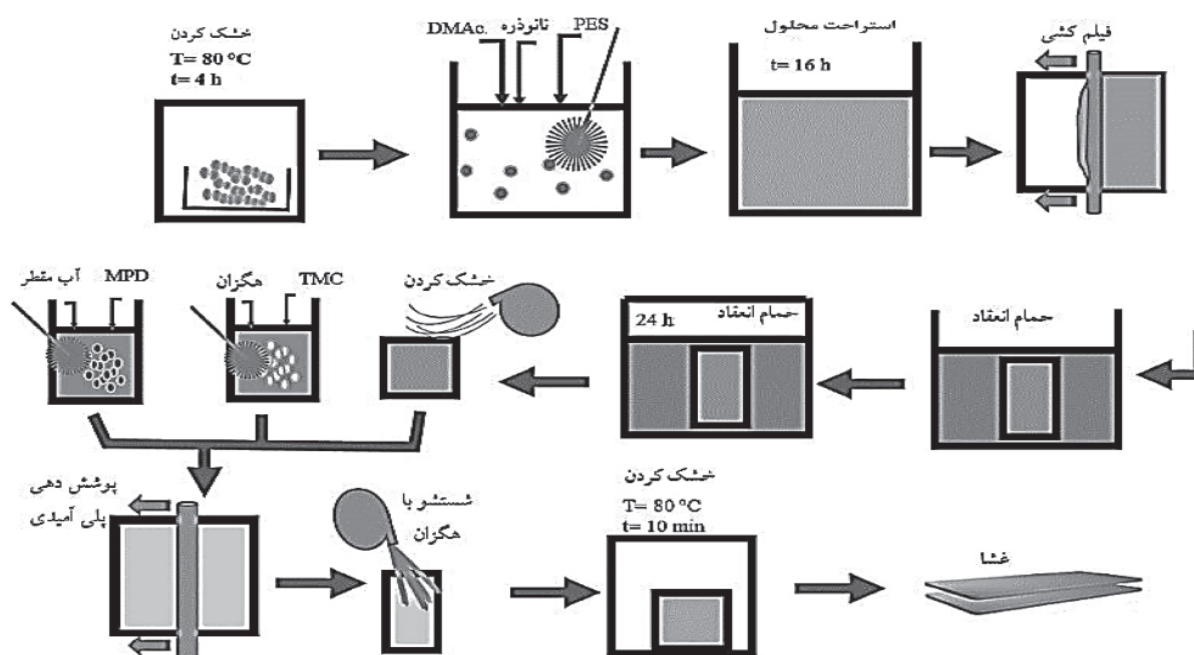
$$\%PES/100 - \%PES = PES (g)/DMAc (g) \quad (1)$$

به‌عنوان مثال در ردیف شماره ۳ از جدول ۱، برای ساخت هر غشا، ۱/۵ g پلیمر پلی‌اترسولفون با غلظت ۱۰٪، مطابق رابطه ۱ به ۱۳/۵ g حلال DMAc نیاز است و به ۰/۰۶ g نانوذره معادل ۴٪ از وزن PES نیز احتیاج است. در شکل ۱ شماتیکی از روش ساخت غشا به‌روش جدایی فاز، مشاهده می‌شود. ابتدا پلیمر پلی‌اترسولفون به‌مدت ۴ h در دمای ۸۰ °C در آن قرار گرفت تا رطوبت موجود در آن خارج شود. سپس برای هر درصد پلیمر و هر غشا، حلال را داخل شیشه‌های درب‌دار ریخته و به‌منظور بهبود عملکرد غشا، نانوذره سیلیکا به‌صورت درصدی از وزن پلیمر PES به آن اضافه شد و به‌مدت ۶۰ min درون دستگاه فراصوت قرار گرفت تا نانوذره درون حلال کاملاً پخش شود. در ادامه، پلیمر به میزان مورد نیاز، وزن و داخل شیشه‌ها ریخته شد و به‌مدت ۲۴ h در دمای محیط بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا محلولی کاملاً شفاف و همگن حاصل شود. محلول حاصل شده، به‌مدت ۱۶ h به‌حالت ساکن قرار گرفت و به‌وسیله لوله پیپت روی برگه پلی‌استری که روی سطح شیشه‌ای کاملاً صاف و صیقلی چسبانده شده است، به‌صورت مسطح در ابعاد ۱۰x۱۰ cm^۲ پهن کرده و بلافاصله داخل حمام غیر حلال آب مقطر غوطه‌ور شدند.

1. PolyEtherSulfone (PES)
2. M-Phenylene Diamine (MPD)
3. Trimesoyl Chloride (TMC)
4. DimethylAcetamide(DMAc)
5. Xylene
6. Non-Woven Polyester
7. Response Surface Methodology
8. Central Composite Design
9. Non Solvent Induced Phase Separation

جدول ۱ غشاهای طراحی شده توسط نرم‌افزار طراحی آزمایش

شماره داده	ترتیب اجرا	:A پلیمر PES (% وزنی)	:B نانو (% وزنی)	:C فشار (bar)	جرم پلیمر (g)	جرم حلال (g)	جرم نانوذره (g)	COD	COD	شار عبوری (kg/m ² h)
								تراوش (ppm)	خوراک (ppm)	
۱	۱۶	۱۰	۰	۱۰	۱/۵	۱۳/۵	۰	۷۸۹	۳۴	۳۳/۸
۲	۱	۲۰	۰	۱۰	۱/۵	۶	۰	۱۲۳۱	۸۷	۴/۰
۳	۶	۱۰	۴	۱۰	۱/۵	۱۳/۵	۰/۰۶	۱۴۵۹	۸۲	۰/۱
۴	۳	۲۰	۴	۱۰	۱/۵	۶	۰/۰۶	۲۶۷۷	۳۱۱	۴/۱
۵	۱۲	۱۰	۰	۳۰	۱/۵	۱۳/۵	۰	۲۴۲۰	۱۳۳۶	۸۴/۹
۶	۱۰	۲۰	۰	۳۰	۱/۵	۶	۰	۳۴۰۱	۸۷/۵	۱۰/۷
۷	۱۵	۱۰	۴	۳۰	۱/۵	۱۳/۵	۰/۰۶	۲۸۳۰	۱۸۲۰	۹۵/۲
۸	۲	۲۰	۴	۳۰	۱/۵	۶	۰/۰۶	۳۰۵۰	۲۱۲/۳	۹/۷
۹	۷	۱۲/۵	۲	۲۰	۱/۵	۱۰/۵	۰/۰۳	۲۴۲۱	۱۵۰	۲۸/۹
۱۰	۱۴	۱۷/۵	۲	۲۰	۱/۵	۷/۰۷۱۴	۰/۰۳	۱۱۲۶	۳۵	۷/۷
۱۱	۹	۱۵	۱	۲۰	۱/۵	۸/۵	۰/۰۱۵	۱۴۸۲	۷۹	۱۱/۳
۱۲	۴	۱۵	۳	۲۰	۱/۵	۸/۵	۰/۰۴۵	۲۳۶۸	۳۱/۶	۷/۳
۱۳	۱۳	۱۵	۲	۱۵	۱/۵	۸/۵	۰/۰۳	۱۶۷۲	۵	۶/۹
۱۴	۵	۱۵	۲	۲۵	۱/۵	۸/۵	۰/۰۳	۱۷۵۲	۳۶/۶	۲۰/۹
۱۵	۱۱	۱۵	۲	۲۰	۱/۵	۸/۵	۰/۰۳	۱۴۸۲	۵۱	۸/۶
۱۶	۸	۱۵	۲	۲۰	۱/۵	۸/۵	۰/۰۳	۲۴۳۰	۵	۸/۸



شکل ۱ مراحل ساخت غشا به روش جدایی فاز

خارج شده و به‌عنوان محصول فرآیند جمع‌آوری شد. بخش دیگر خوراک که از غشا عبور نکرده بود به‌وسیله لوله انتقال از سمت دیگر محفظه غشا خارج و به مخزن خوراک باز گردانده شد. نحوه عبور جریان از غشا در محفظه‌های به‌صورت جریان متقاطع است که در شکل ۳ نشان داده شده است. عملکرد غشاء به‌کمک دو پارامتر شار عبوری (J) و درصد جداسازی (R) به‌ترتیب به‌کمک روابط ۲ و ۳ محاسبه می‌شوند:

$$J = m/A \times t \quad (2)$$

که m جرم مایع تراوش یافته (kg)، A سطح موثر غشا (m²) و t زمان اندازه‌گیری شار عبوری (h) است.
$$R\% = (\text{COD}_{\text{feed}} - \text{COD}_{\text{permeate}}) / \text{COD}_{\text{feed}} \times 100 \quad (3)$$
 که در آن COD_{feed} و COD_{permeate} به‌ترتیب میزان اکسیژن خواهی شیمیایی خوراک و فاز تراویده برحسب ppm و R درصد جداسازی است [۲۲].

بررسی شکل ظاهری غشاء

نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

به‌منظور بررسی تغییرات ایجاد شده در ساختار غشا در اثر پلیمریزاسیون بین سطحی، سطح مقطع عرضی غشاهای ساخته شده، مورد بررسی قرار گرفت. برای آماده‌سازی غشاها جهت تهیه عکس میکروسکوپ الکترونی، غشاها بریده شده و توسط یک لایه نازک از طلا لایه‌نشانی شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع عرضی و سطح غشای (۱۰/۰۵٪ پلیمر، ۲/۰۹٪ نانو ذره) گرفته شدند. شکل ۴ به‌وضوح، ترکیبی از سه لایه غشاء را نشان می‌دهد. فراوانی تخلخل پلی اترسولفون در لایه میانی غشاء باعث افزایش هدایت و انتقال بیشتر آب می‌شود. همچنین لایه نازکی از غشاء متراکم شبکه‌ای پلی‌آمیدی که وظیفه جداسازی را بر عهده دارد بر روی لایه پلی اترسولفون تشکیل شده است. از طرفی طبق شکل ۵، شکل ظاهری سطح غشا به شکل تپه و دره است و بیانگر این است که زبری کمتری نسبت به‌حالت گره‌دار خواهیم داشت.

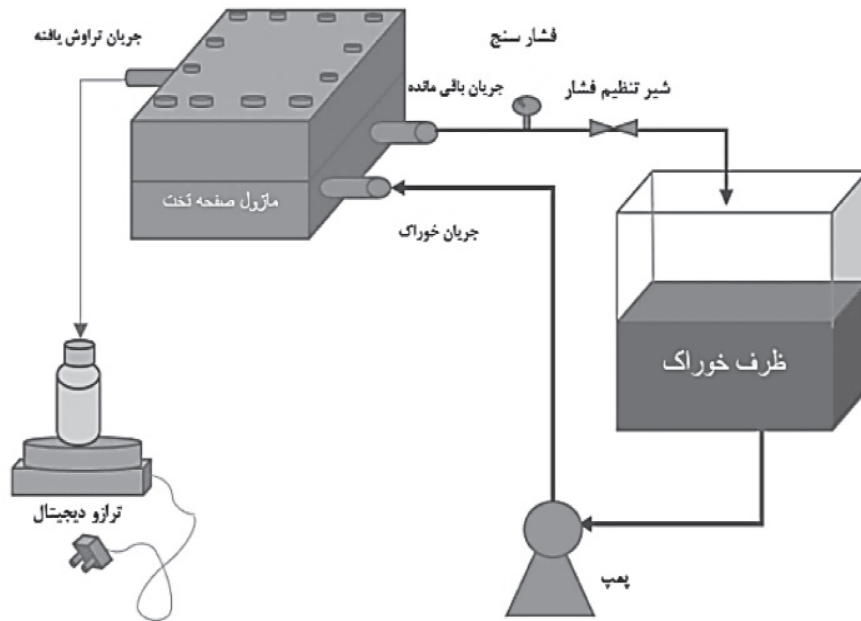
پس از انعقاد، غشاها به حمام آب دوم به‌مدت ۲۴ منتقل شدند تا شکل ظاهری دلخواه به‌دست آمده و بیشتر حلال پلیمر، در آب حذف شود [۲۲]. سپس غشاها توسط ششوار برای مرحله بعد خشک و مجدداً بر روی سطوح شیشه‌ای کاملاً صاف چسبانده شدند. برای ایجاد لایه پلی‌آمیدی، ابتدا محلول MPD را با ۱٪ وزنی در حلال آب مقطر و محلول TMC را با ۱/۰٪ وزنی در حلال هگزان آماده کرده و به‌مدت ۱ h بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا کاملاً حل شوند. در ادامه در یک اتاق تاریک روی سطح غشاهای مورد نظر توسط ریختن محلول آبی حاوی MPD به‌مدت ۲ min و سپس محلول آلی حاوی TMC به‌مدت ۱ min درون قالب، خیسانده شد. محلول اضافی روی غشاها در هر مرحله به‌وسیله غلتک شیشه‌ای از روی سطح غشاها خارج شد. در نهایت غشاها با نرمال هگزان شستشو گردید و به‌مدت ۱۰ min درون آون با دمای ۸۰ °C قرار گرفت تا فرآیند پلیمریزاسیون و ساخت غشا تکمیل شود [۲۱ و ۲۲].

خوراک فرآیند

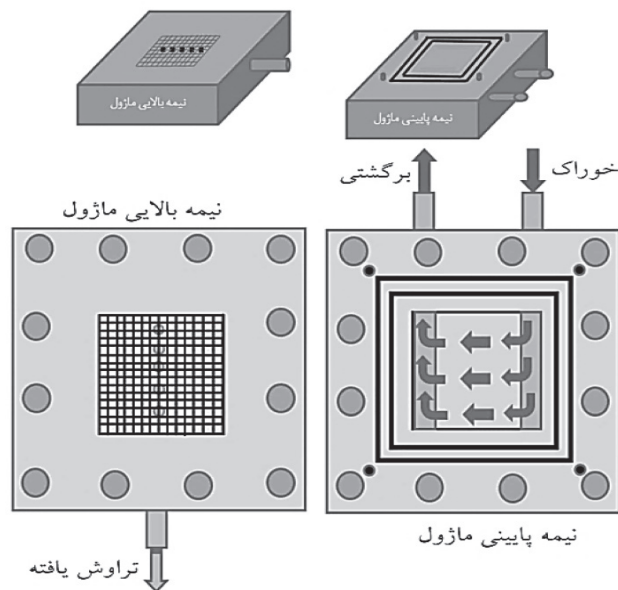
در این پژوهش از اختلاط ۱۰ mL زایلن در یک لیتر آب مقطر برای ساخت محلول خوراک سنتزی به‌عنوان آب تولیدشده استفاده شد [۲۳]. محلول توسط همزن مغناطیسی به‌مدت ۳۰ min هم‌زده و سپس به‌مدت ۶ h به آن استراحت داده شد.

سامانه غشایی اسمز معکوس

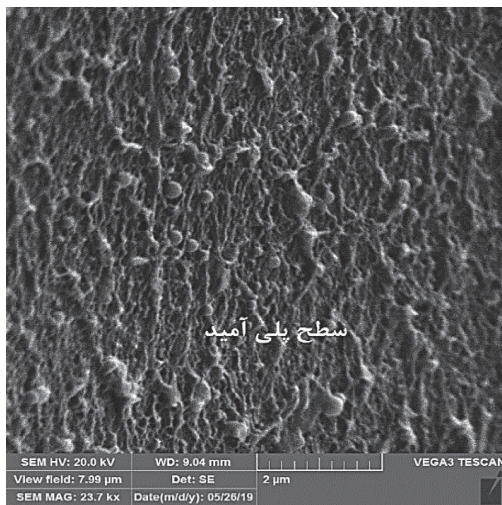
به‌منظور ارزیابی عملکرد غشاهای تهیه شده، از دستگاه جداسازی اسمز معکوس در فشارهای مختلف و دمای ۲۰ °C استفاده شد. بدین صورت که در این آزمایش مطابق شکل ۲، محلول خوراک سنتزی از مخزن خوراک، به‌وسیله پمپ با فشار عملیاتی مورد نظر به‌سمت محفظه‌ای که در آن غشا قرار دارد (با سطح موثر غشای ۴۰/۷ cm²)، فرستاده و از سطح غشا عبور داده شد. بخشی از خوراک که از غشا عبور کرده بود، غلظت زایلن آن کاهش یافته و از قسمت خروجی محفظه مخصوص نگهداری غشا



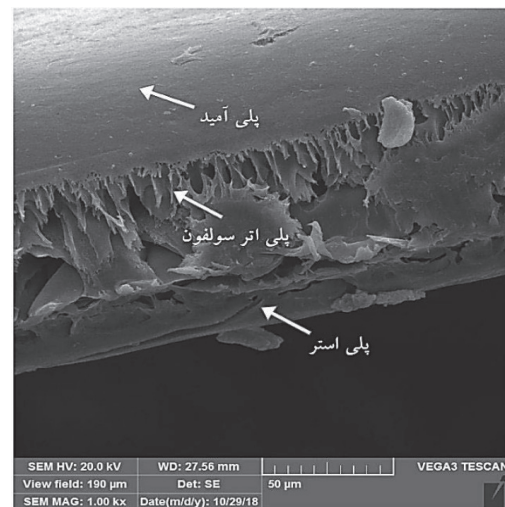
شکل ۲ سیستم اسمز معکوس استفاده شده در این پژوه



شکل ۳ محفظه محل قرار گرفتن غشا



شکل ۵ تصویر SEM از سطح بالایی غشاء



شکل ۴ تصویر SEM از سطح مقطع غشاء

به AC و AB، BC برای بررسی تاثیر آن بر شار آورده شده است (A: درصد وزنی پلیمر، B: درصد وزنی نانو ذره و C: فشار). در شکل ۶، تاثیر درصد وزنی پلیمر بر شار کاملاً محسوس است و با کاهش درصد وزنی پلیمر، به دلیل افزایش تخلخل پلیمر پلی اترسولفون، شار افزایش می یابد. در غشاهایی با درصد وزنی پایین پلیمر، با افزایش درصد وزنی نانو ذره، به دلیل بهبود خاصیت آبدوستی غشاء، شار افزایش می یابد [۲۴]. همان طور که در شکل ۷ مشاهده می شود تاثیر فشار بر شار کاملاً محسوس است و با افزایش فشار، نیرو محرکه برای نفوذ افزایش یافته و در نتیجه شار افزایش می یابد. مطابق شکل ۸، تاثیر فشار بر شار در غشاهایی با درصد وزنی پایین پلیمر، کاملاً محسوس است و با افزایش فشار، شار افزایش می یابد اما در غشاهایی با درصد وزنی بالای پلیمر حتی با اعمال فشار بالا، به دلیل تراکم و در هم تنیدگی پلیمر پلی اترسولفون و کاهش تخلخل، شار عبوری از غشا پایین بوده و در ناحیه شار پایین قرار می گیرد. داده های نمودار نرمال در شکل ۹، نزدیک و در امتداد خط راست قرار گرفته است و بیانگر این است که تست ها به خوبی انجام گرفته و مدل برای آنالیز شار جواب گو است.

سطح غشای ایده آل (از نظر چسبندگی قطرات روغنی و نفتی) دارای کمترین ناهمواری ها و دارای بالاترین آبدوستی باشد [۲۴]. زبری سطح غشاء می تواند نقش مهمی در تشکیل رسوب و گرفتگی غشاء ایفا کند. سطحی با زبری بالاتر باعث افزایش سطح تماس غشا شده و در نتیجه باعث ایجاد سطحی بیشتر برای تشکیل رسوب می شود [۲۵]. مطابق تصاویر برگه پلی استر به صورت الیاف و رشته های نفاخته بر روی هم قرار گرفته اند.

تحلیل نتایج شار عبوری

با انتخاب تابع معکوس^۱ یعنی $Y/1$ برای شار عبوری ($Y = Flux$)، مطابق با جدول ۲، مدل خطی و اثر متقابل دو عاملی توسط نرم افزار پیشنهاد می شود. سپس مدل اثر متقابل دو عاملی انتخاب گردید و در جدول ۳ مقادیر F و P را برای متغیرهای مدل مورد نظر بررسی شد. سپس در جدول ۴، مدل بررسی و نتایج آماری استخراج گردید. همان طور که از جدول ۴ مشاهده می شود مقدار مربع R بالای ۹۰٪ و برابر با ۰/۹۴۷۲ است، لذا مطابقت داده ها مطلوب و مدل رضایت بخش است. لذا معادله شار براساس ضرایب حقیقی به صورت رابطه ۴ خواهد بود:

$$1/Flux = -0.24951 + 0.029352A - 0.00710472B + 0.00581495C + 0.00581495C + 0.000286887AB - 0.000701058AC + 0.000175994BC$$

در شکل های ۶، ۷ و ۸ نمودارهای سه بعدی مربوط

جدول ۲ بررسی مقادیر F و P مدل پیشنهادی برای شار توسط نرم افزار

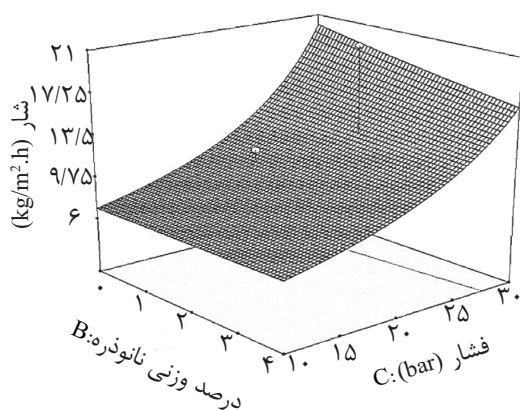
مدل	مقدار P	مقدار F	میانگین مجزورات	درجه آزادی	مجموع مربعات
میانگین و کلی			$5/1 \times 10^{-1}$	۱	$5/1 \times 10^{-1}$
خطی و میانگین	$<0/1000$	۱۹/۳۴	$3/2 \times 10^{-2}$	۳	7×10^{-2}
خطی و اثر متقابل دو عاملی	۰/۰۱۱۲	۶/۷۴	$33/3 \times 10^{-2}$	۳	$99/9 \times 10^{-2}$
درجه ۲ و اثر متقابل دو عاملی	۰/۵۸۵۱	۰/۷	$85/3 \times 10^{-4}$	۳	$16/1 \times 10^{-2}$
درجه ۲ و درجه ۳	۰/۲۷۳۷	۲/۸۸	$0.2/7 \times 10^{-4}$	۴	$81/2 \times 10^{-2}$
باقی مانده			$44/2 \times 10^{-4}$	۲	$87/4 \times 10^{-4}$
مجموع			$5/1 \times 10^{-1}$	۱۶	$4/2 \times 10^{-1}$

جدول ۳ مقادیر F و P برای متغیرهای مدل اثر متقابل دو عاملی

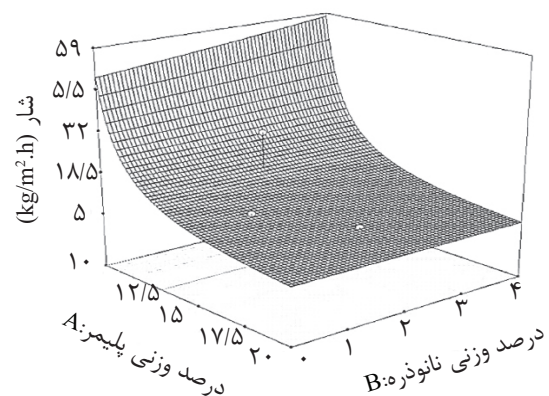
منبع مدل	مقدار P	مقدار F	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات
مدل	$<0/0001$	۲۶/۹۱	$1/3 \times 10^{-2}$	۶	8×10^{-1}
A: درصد وزنی پلیمر	$<0/0001$	۱۰۸/۷۰	$5/4 \times 10^{-2}$	۱	$5/4 \times 10^{-1}$
B: درصد وزنی نانو ذره	۰/۸۵۴۸	۰/۰۳۵	$1/76 \times 10^{-5}$	۱	$1/76 \times 10^{-5}$
C: فشار	۰/۰۰۰۳	۳۲/۵۱	$1/6 \times 10^{-2}$	۱	$1/6 \times 10^{-2}$
AB	۰/۷۲۳۶	۰/۱۳	$6/58 \times 10^{-5}$	۱	$6/58 \times 10^{-5}$
AC	۰/۰۰۱۶	۱۹/۸۸	$9/83 \times 10^{-2}$	۱	$9/83 \times 10^{-2}$
BC	۰/۶۶۵۰	۰/۲۰	$9/91 \times 10^{-2}$	۱	$9/91 \times 10^{-2}$
نبود تناسب	۰/۰۶۶۰	۱۳۶/۷۹	$5/56 \times 10^{-4}$	۸	$4/44 \times 10^{-2}$

جدول ۴ تحلیل نرم افزار بر روی مدل اثر متقابل دو عاملی

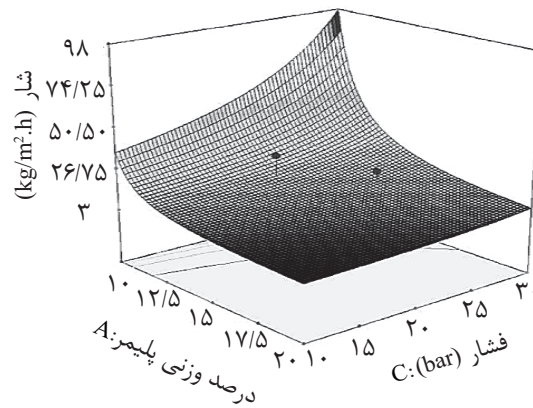
انحراف استاندارد	۰/۰۲۲	R مربع	۰/۹۴۷۲
میانگین	۰/۰۹۸	تعدیل شده R مربع	۰/۹۱۲۰
C.V. %	۲۲/۶۵	پیش بینی شده R مربع	۰/۸۷۱۳



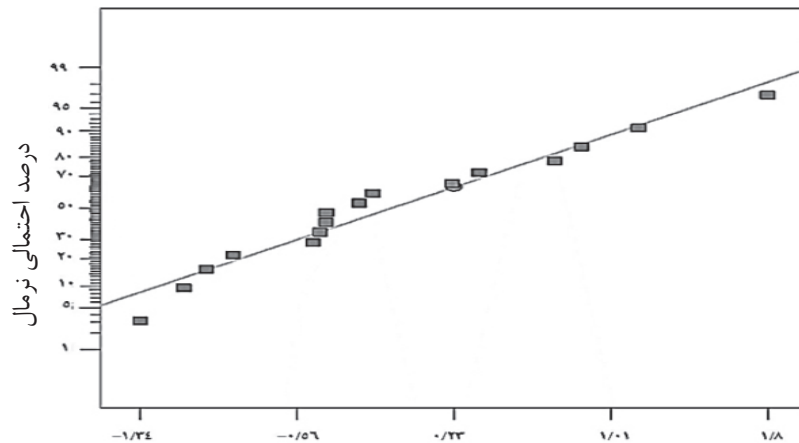
شکل ۷ نمودار شار (فشار و درصد نانوذره)



شکل ۶ نمودار شار (درصد پلیمر و نانوذره)



شکل ۸ نمودار شار (فشار و درصد پلیمر)



مقادیر نرمال شده باقی مانده، بدون بعد

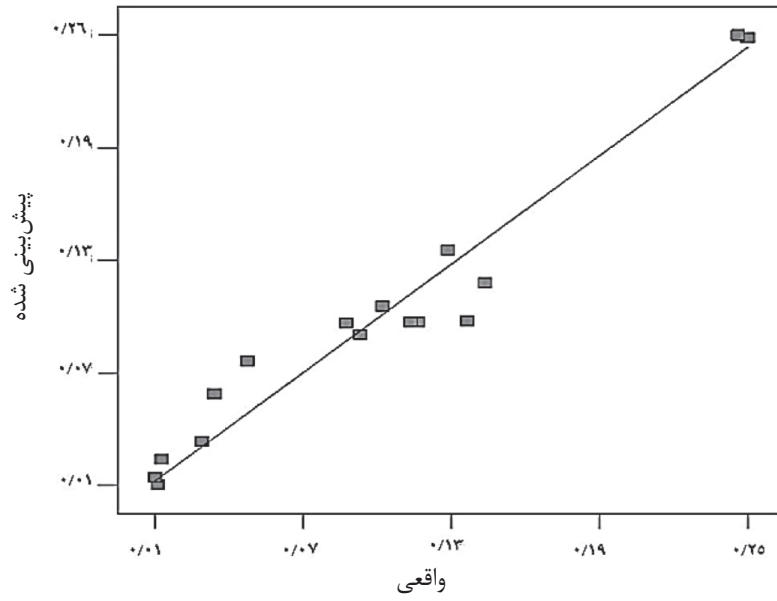
شکل ۹ نمودار نرمال شار

هم خوانی دارد.

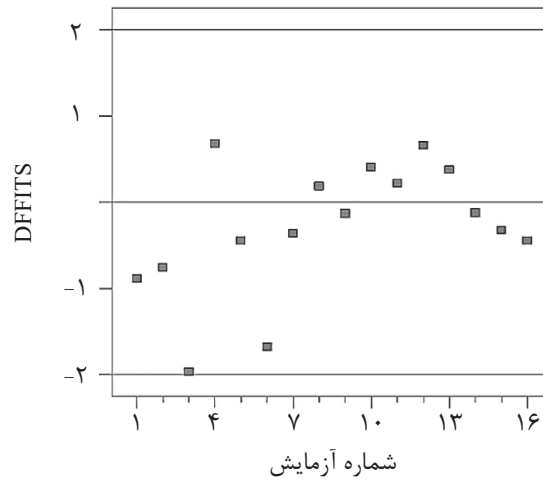
تحلیل نتایج درصد جداسازی

ابتدا تابع استفاده شده در فرمول درصد جداسازی (R) به صورت تابع توانی^۱ برابر R^3 انتخاب شد. سپس مقادیر F و P مطابق با جدول ۵ بررسی گردید و نرم افزار، مدل درجه ۲ و اثر متقابل دو عاملی را پیشنهاد داد. از جدول ۶ مقادیر مربع R مدل پیشنهادی برای درصد جداسازی توسط نرم افزار بررسی شد. همان طور که از جدول ۶ برداشت می شود نرم افزار مدل درجه ۲ را پیشنهاد داده است.

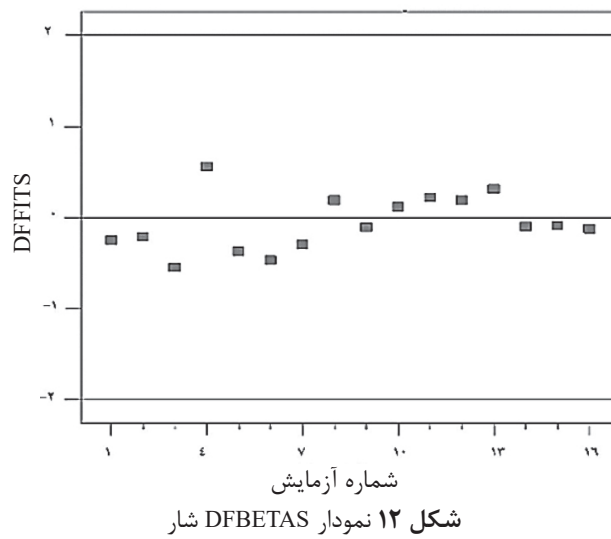
در شکل ۱۰ نمودار نتایج واقعی در مقابل پیش بینی شده نشان داده شده است، دو نقطه ای که فاصله زیادی با سایر نقاط دارند مربوط به غشاهایی با ۱۰٪ وزنی پلیمر در فشار عملیاتی ۳۰ bar است که به دلیل تخریب نسبی غشا میزان شار خیلی بالایی حاصل شده است. در شکل های ۱۱ و ۱۲ به ترتیب نمودارهای DFFITS و DFBETAS داده های مربوط به شار آورده شده است. داده ها به طور یکسان بالا و پایین خط قرار گرفته و تمام داده ها از پراکندگی خوبی برخوردارند به طوری که اکثر داده ها در بازه مطلوب (+۲، -۲) قرار گرفته اند و بیانگر این است که تست ها به خوبی انجام گرفته و مدل با داده ها



شکل ۱۰ نمودار نتایج واقعی مقابل پیش‌بینی شده شار



شکل ۱۱ نمودار DFFITS شار



شکل ۱۲ نمودار DFBETAS شار

جدول ۵ بررسی مقادیر P و F مدل پیشنهادی برای درصد جداسازی توسط نرم افزار

منبع	مقدار P	مقدار F	مجموع مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات
میانگین و کلی			$9/67 \times 10^{12}$	۱	$9/67 \times 10^{12}$
خطی و میانگین	۰/۱۲۱۴	۲/۳۷	$1/55 \times 10^{11}$	۳	$4/64 \times 10^{11}$
خطی و اثر متقابل دو عاملی	۰/۰۶۶۰	۳/۴۲	$1/39 \times 10^{11}$	۳	$4/16 \times 10^{11}$
درجه ۲ و اثر متقابل دو عاملی	۱/۰۰۰۷	۲۷/۰۸	$1/13 \times 10^{11}$	۳	$3/39 \times 10^{11}$ پیشنهاد شده
درجه ۲ و درجه ۳	۰/۳۲۶۹	۲/۲۸	$5/15 \times 10^9$	۴	$2/06 \times 10^{10}$
باقی مانده			$2/25 \times 10^9$	۲	$4/51 \times 10^9$
مقدار کل			$6/83 \times 10^{11}$	۱۶	$1/09 \times 10^{12}$

جدول ۶ بررسی مربع R مدل پیشنهادی برای درصد جداسازی توسط نرم افزار

منبع	مجموع مربعات باقی مانده پیش بینی شده	مربع R پیش بینی شده	مربع R تعدیل شده	مربع R	انحراف استاندارد
خطی	$1/94 \times 12^{10}$	-۰/۵۵۸۴	۰/۲۱۵۵	۰/۳۷۲۴	۲۵۵۲۰۰
اثر متقابل دو عاملی	$1/04 \times 12^{10}$	-۲/۲۱۶۸	۰/۵۱۱۵	۰/۷۰۶۹	۲۰۱۳۰۰
درجه ۲	$1/344 \times 11^{10}$	۰/۸۹۲۱	۰/۹۴۹۶	۰/۹۷۹۸	۶۴۶۷۳/۳۹ پیشنهاد شده
Aliased Cubic	$5/648 \times 12^{10}$	-۳/۵۳۷۶	۰/۹۷۲۸	۰/۹۹۶۴	۴۷۴۷۲/۱۴ Aliased

حدود ۰/۱۷٪، درصد جداسازی افزایش می یابد و دلیل بالا رفتن درصد جداسازی این است که با افزایش درصد وزنی پلیمر، تخلخل و تراکم غشا کمتر شده و اجازه عبور کمتری به مولکول های زایلن که بزرگتر از مولکول های آب هستند می دهد. با افزایش درصد وزنی نانو ذره تا حدود ۰/۲٪، به دلیل افزایش خاصیت آب دوستی غشا، درصد جداسازی نیز افزایش می یابد. اما با افزایش بیشتر درصد وزنی نانو ذره، درصد جداسازی کاهش می یابد. در شکل ۱۴ تاثیر فشار بر درصد جداسازی کاملاً آشکار است و با افزایش فشار، درصد جداسازی کاهش می یابد. دلیل این است که با افزایش فشار، نیرو محرکه افزایش یافته و ذرات درشت تر نیز بالا جبار از خلل و فرج غشا پلی اترسولفون عبور می کنند. همان طور که در شکل ۱۵ مشاهده می شود با کاهش درصد وزنی پلیمر و افزایش فشار، درصد جداسازی کاهش می یابد و رفتار نزولی به دلیل آن است

لذا مدل درجه ۲ انتخاب و از زبانه ANOVA طبق جدول ۷ مقادیر F و P برای متغیرهای مدل مورد نظر مورد بررسی قرار گرفت. سپس مدل در جدول ۸ بررسی شد و نتایج آماری استخراج گردید. در جدول ۸ مقدار مربع R بالای ۰/۹۷٪ و برابر با ۰/۹۷۹۸ است، لذا مطابقت داده ها مطلوب و مدل قابل قبول می باشد و معادله درصد جداسازی براساس ضرایب حقیقی به صورت رابطه ۵ خواهد بود:

$$R^3 = -132768 + 283417A + 148553B - 127425C \quad (5)$$

$$1895.91116AB + 4546.93341AC - 100.59509BC - 11243.91231A^2 - 33281.70895B^2 + 1082.46217C^2$$

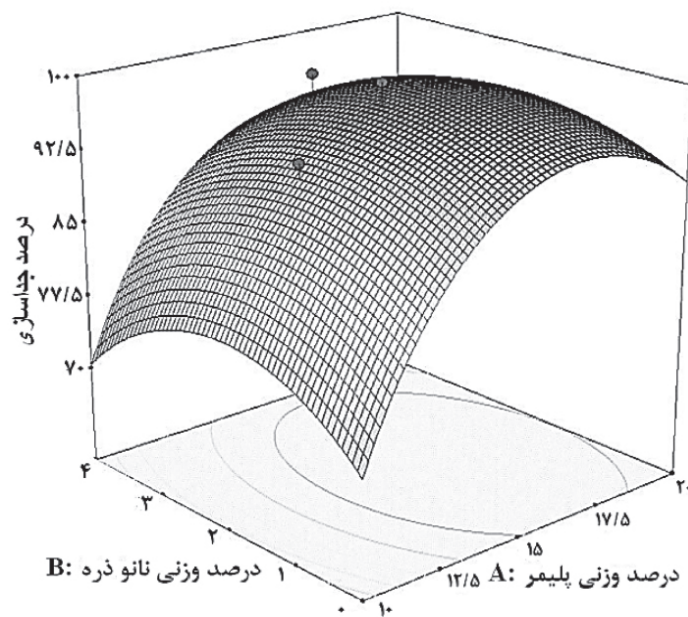
در شکل های ۱۳، ۱۴ و ۱۵ نمودارهای سه بعدی مربوط به BC، AB و AC برای بررسی تاثیر آن بر درصد جداسازی آورده شده است (A: درصد وزنی پلیمر، B: درصد وزنی نانو ذره و C: فشار). مطابق شکل ۱۳ تاثیر درصد وزنی پلیمر بر درصد جداسازی کاملاً واضح است و با افزایش درصد وزنی پلیمر تا

جدول ۷ مقادیر F و P برای متغیرهای مدل درجه ۲

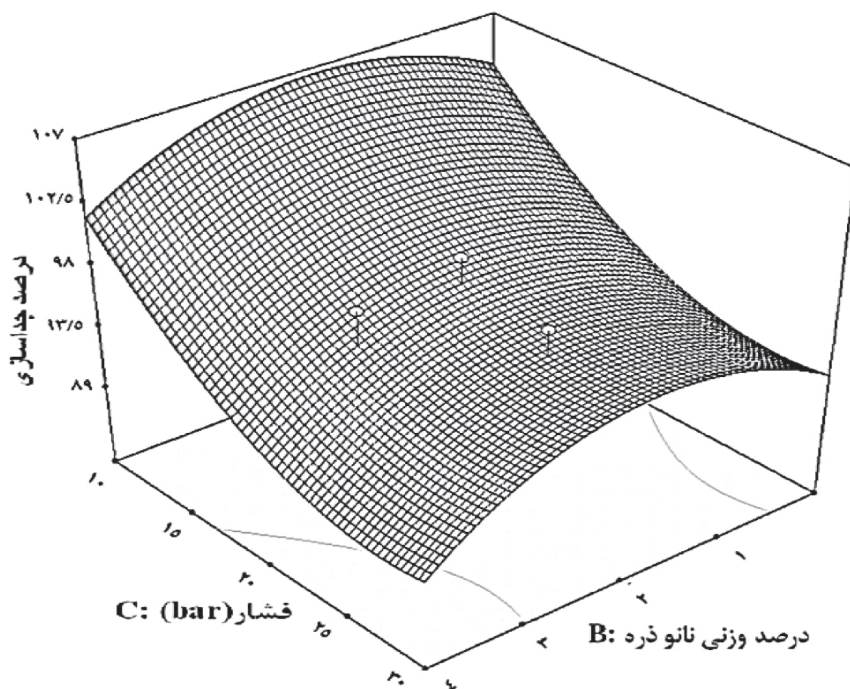
منبع	مقدار P	مقدار F	مجموع مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات
مدل	۰/۰۰۰۲	۳۲/۴	$۱/۳۶ \times ۱۰^{۱۱}$	۹	$۱/۲۲ \times ۱۰^{۱۲}$
A: پلیمر	۰/۰۰۰۳	۵۶/۱۶	$۲/۳۵ \times ۱۰^{۱۱}$	۱	$۲/۳۵ \times ۱۰^{۱۱}$
B: نانو	۰/۲۲۴۳	۱/۸۳	$۷/۶۸ \times ۱۰^۹$	۱	$۷/۶۸ \times ۱۰^۹$
C: فشار	۰/۰۰۰۳	۵۲/۸۳	$۲/۲۱ \times ۱۰^{۱۱}$	۱	$۲/۲۱ \times ۱۰^{۱۱}$
AB	۰/۴۳۸۷	۰/۶۹	$۲/۸۸ \times ۱۰^۹$	۱	$۲/۸۸ \times ۱۰^۹$
AC	<۰/۰۰۰۱	۹۸/۸۶	$۴/۱۴ \times ۱۰^{۱۱}$	۱	$۴/۱۴ \times ۱۰^{۱۱}$
BC	۰/۹۳۲۷	۰/۰۰۷۷۴۲	$۳/۲۴ \times ۱۰^۷$	۱	$۳/۲۴ \times ۱۰^۷$
A ²	۰/۱۰۹۷	۳/۵۲	$۱/۴۷ \times ۱۰^{۱۰}$	۱	$۱/۴۷ \times ۱۰^{۱۰}$
B ²	۰/۴۰۸۴	۰/۷۹	$۳/۳۰ \times ۱۰^۹$	۱	$۳/۳۰ \times ۱۰^۹$
C ²	۰/۴۹۷۱	۰/۵۲	$۲/۱۸ \times ۱۰^۹$	۱	$۲/۱۸ \times ۱۰^۹$
نیود تناسب	۰/۶۴۸۸	۰/۹۵	$۴/۱۴ \times ۱۰^۹$	۵	$۲/۰۷ \times ۱۰^{۱۰}$

جدول ۸ تحلیل نرم افزار بر روی مدل درجه ۲

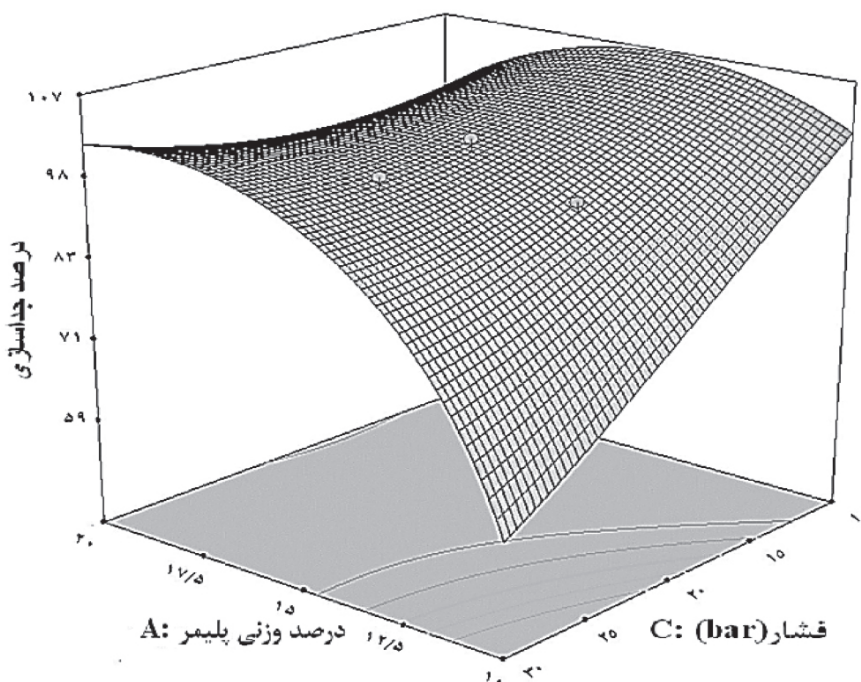
انحراف استاندارد	۶۴۶۷۳/۳۹	R مربع	۰/۹۷۹۸
میانگین	۷۷۷۷۰۰	تعدیل شده R مربع	۰/۹۴۹۶
% .C.V	۸/۳۲	پیش بینی شده R مربع	۰/۸۹۲۱



شکل ۱۳ نمودار درصد جداسازی (درصد پلیمر و نانو ذره)



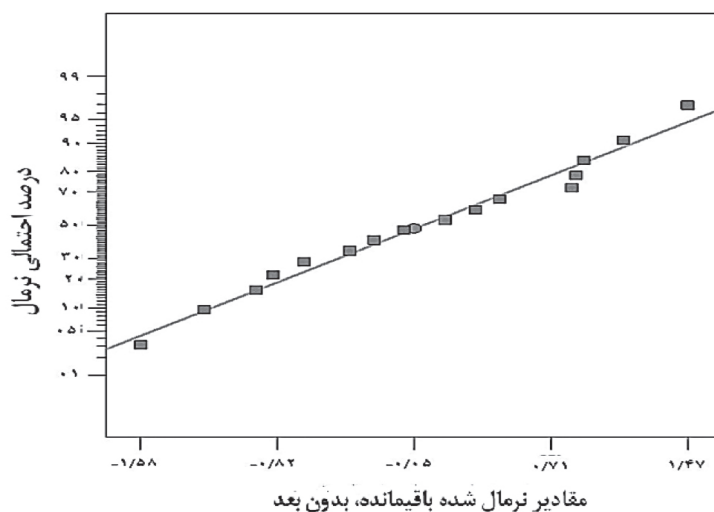
شکل ۱۴ نمودار درصد جداسازی (فشار و درصد نانوذره)



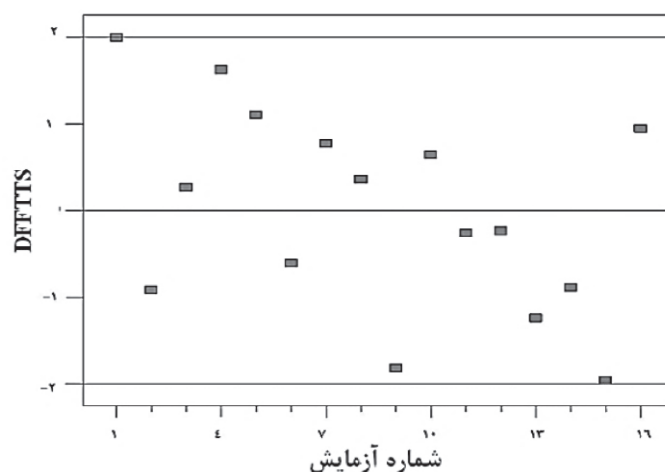
شکل ۱۵ نمودار درصد جداسازی (فشار و درصد پلیمر)

جداسازی جوابگو است. همان طور که در شکل ۱۷ مشاهده می‌شود، دو نقطه‌ای که مربوط به غشاهایی با درصد وزنی پلیمری ۱۰٪ در فشار عملیاتی ۳۰ bar تحت آزمایش قرار گرفته‌اند.

که هر دو عامل افزایش نیرو محرکه فشار و افزایش تخلخل غشا در جهت کاهش درصد جداسازی عمل می‌کنند. در شکل ۱۶ داده‌ها نزدیک و در امتداد خط راست قرار گرفته‌اند و نشان می‌دهد که تست‌ها به‌خوبی انجام گرفته و مدل برای آنالیز درصد



شکل ۱۶ نمودار نرمال درصد جداسازی



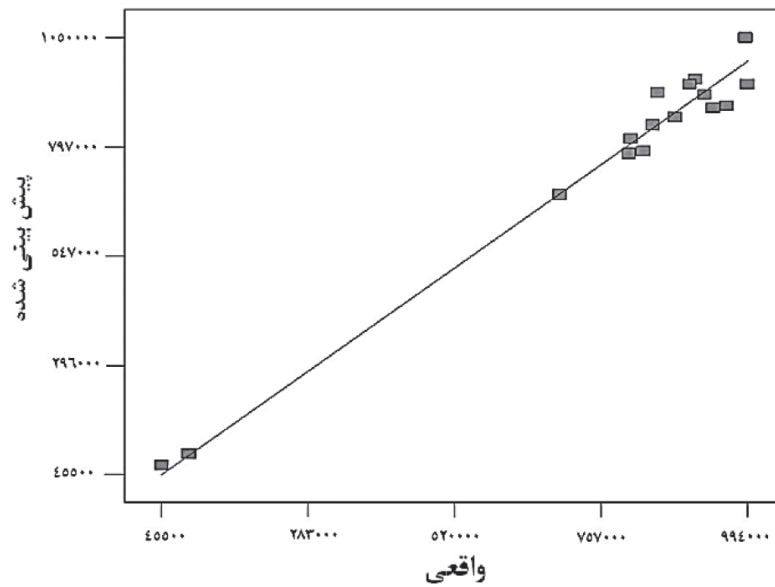
شکل ۱۷ نمودار نتایج واقعی مقابل پیش‌بینی شده درصد جداسازی

غلظت پلیمر پلی‌اتر سولفون $۰.۱۰/۰۵\%$ وزنی، نانوذره سیلیکا $۰.۲/۰۹\%$ وزنی و فشار عملیاتی بهینه ۱۰ bar پیشنهاد شد و مقدار شار و درصد جداسازی بهینه به ترتیب برابر با $۳۵/۷۳۵ \text{ kg/m}^2\text{h}$ و $۹۹/۷۹۴۳\%$ طبق شکل ۲۰ توسط نرم‌افزار پیش‌بینی شد. که پس از ساخت غشا با مشخصات فوق، نتایج آزمایشگاهی بهینه برای مقدار شار، درصد جداسازی و میزان COD در جریان تراوش یافته به ترتیب $۳۹/۱۱ \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ، $۹۸/۶۵\%$ و ۳۰ ppm حاصل شد که نتیجه به دست آمده بهتر از استانداردهای تخلیه پساب‌های نفتی به آب‌های سطحی بود.

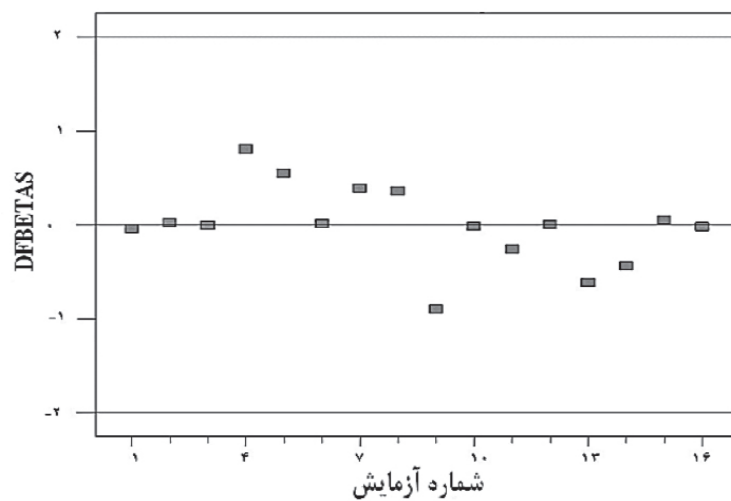
فاصله زیادی با سایر نقاط دارند و درصد جداسازی بسیار پایینی حاصل شده است، و دلیل آن تخریب نسبی غشا می‌باشد. در نمودارهای DFFITS و DFBETAS طبق شکل‌های ۱۸ و ۱۹، تمام داده‌ها به‌طور یکسان بالا و پایین خط و در بازه مطلوب $(+۲, -۲)$ قرار گرفته‌اند و از پراکندگی خوبی برخوردارند و هم‌خوانی مدل با داده‌ها را تصدیق می‌کنند.

انتخاب غشا بهینه

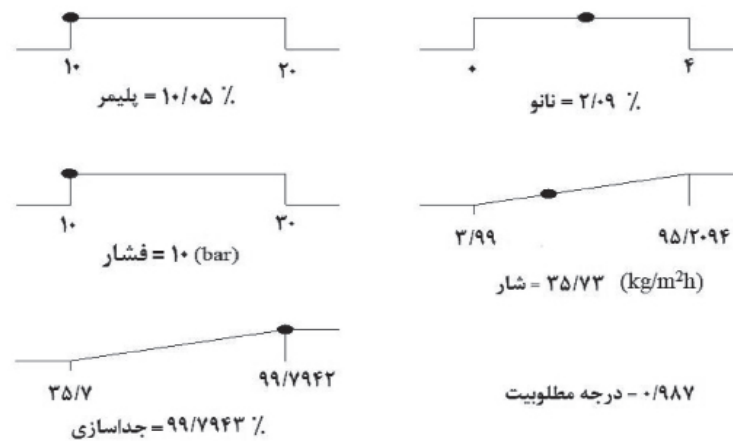
به‌منظور انتخاب غشاء بهینه، شار و درصد جداسازی بیشینه در نظر گرفته شد و اهمیت درصد جداسازی تا ۵ ستاره افزایش داده شد. غشای بهینه، به‌صورت



شکل ۱۸ نمودار DFFITS درصد جداسازی



شکل ۱۹ نمودار DFBETAS درصد جداسازی



شکل ۲۰ مقدار متغیرها در غشا بهینه

کاهش رسوب و گرفتگی استفاده شود [۲۶]. با این حال، برای اینکه نمک‌زدایی با فرآیند اسمز معکوس اقتصادی باشد، نباید TDS^۱ آب تولیدشده از ۳۰۰۰۰-۴۵۰۰۰ mg/L بیشتر باشد [۲۷]. در جدول ۹ نتایج این مطالعه با کارهای بعضی از محققین مقایسه شده است.

در مقایسه با غشای نانو فیلتراسیون (NF)، غشاهای اسمز معکوس (RO) شدت دفع بالاتری در برابر یون‌ها دارند و می‌توانند به‌عنوان روشی کامل در تصفیه آب تولیدشده استفاده شوند. پیشنهاد شده است که از غشای نانو فیلتراسیون (NF) به‌عنوان پیش تصفیه فرآیند اسمز معکوس (RO) به‌منظور

جدول ۹ مقایسه نتایج این پژوهش با کارهای بعضی از محققین

منبع	شدت جریان عبوری L/(m ² h)	جداسازی COD %	فرآیند
[۲۸]	۲۲	۶۶/۶۴	اسمز معکوس
[۱۹]	۱۲/۷	۹۴	اسمز معکوس
[۱۹]	۹/۴	۸۴/۳	اسمز معکوس
[۲۹]	۸۵	۹۶	فن‌آوری بیورآکتور غشایی
پژوهش حاضر	۳۹/۱۱	۹۸/۶۵	اسمز معکوس

نتیجه‌گیری

مطابق با تصاویر SEM ملاحظه گردید که غشا از سه لایه تشکیل شده و لایه پلی‌آمیدی که کار اصلی جداسازی را بر عهده دارد، لایه‌ای چگال^۲ بوده و دارای شکل ظاهری سطحی تپه و دره است و بیانگر این است که زبری کمتری نسبت به حالت گره‌دار خواهیم داشت. لایه پلی‌اترسولفون (میانی) دارای تخلخل‌های انگشتی شکل است.

مطابق نمودارهای سه بعدی، با کاهش درصد وزنی پلیمر، به دلیل افزایش تخلخل لایه پلی‌اترسولفون، شار افزایش می‌یابد. درغشاهایی با درصد وزنی پایین پلیمر، با افزایش درصد وزنی نانو ذره، به دلیل بهبود خاصیت آبدوستی غشا، شار افزایش

می‌یابد. تاثیر فشار بر شار کاملاً محسوس است و با افزایش فشار، نیرو محرکه برای نفوذ افزایش یافته و در نتیجه شار افزایش می‌یابد. همچنین بر طبق این نمودارها، با افزایش درصد وزنی پلیمر، تخلخل و تراکم غشا کمتر شده و درصد جداسازی افزایش می‌یابد. با افزایش درصد وزنی نانو ذره تا حدود ۰.۲٪، به دلیل افزایش خاصیت آبدوستی غشا، درصد جداسازی نیز افزایش می‌یابد. اما با افزایش فشار، نیرو محرکه افزایش یافته و در نتیجه درصد جداسازی کاهش می‌یابد. در غشای بهینه، نتایج آزمایشگاهی برای درصد جداسازی و میزان COD در جریان تراوش یافته به ترتیب ۹۸/۶۵٪ و ۳۰ ppm حاصل شد.

1. Total Dissolved Solids
2. Dense

مراجع

- [1]. Maguire-Boyle S J, Barron A R (2014) Organic compounds in produced waters from shale gas wells, *Environmental Science: Processes and Impacts*, 16: 2237–2248.
- [2]. Neff J, Sauer TC, Hart A D (2011) *Produced Water*, Springer New York.
- [3]. Dal Ferro B, Smith M (2007) Global onshore and offshore water production, *Oil and Gas Review*, OTC edition.
- [4]. Ahmadun F R, Luqman A P, Radiah C A, Biaka A, Abidin Z Z (2009) Review of technologies for oil and gas produced water treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 170: 530–551.
- [5]. Gregory K B, Vidic R D, Dzombak D A (2011) Water management challenges associated with the production of shale gas by hydraulic fracturing, *Elements*, 7: 181–186.
- [6]. Vengosh A, Jackson R B, Warner N, Darrah T H, Kondash A (2014) A critical review of the risks to water resources from unconventional shale gas development and hydraulic fracturing in the United States, *Environmental Science and Technology*, 48: 8334–8348.
- [7]. Arthur J D, Langhus B G, Patel C (2005) Technical summary of oil and gas produced water treatment technologies, <http://www.rrc.state.tx.us>.
- [8]. Cheryan M, Rajagopalan N (1998) Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction, *Journal of Membrane Science*, 151, 1: 13-28.
- [9]. Chang H Q, Li T, Liu B, Vidic R D, Elimelech M, Crittendene J C (2019) Potential and implemented membrane-based technologies for the treatment and reuse of flow back and produced water from shale gas and oil plays: A review, *Desalination*, 455: 34–57.
- [10]. Liangxiong L, Whitworth T M, Lee R (2003) Separation of inorganic solutes from oil-field produced water using a compacted bentonite membrane, *Journal of Membrane Science*, 217: 215–225.
- [11]. Chang H T, Li B, Liu R D, Vidic M, Elimelech J C (2019) Potential and implemented membrane based technologies for the treatment and reuse of flow back and produced water from shale gas and oil plays: a review, *Desalination*, 455: 34–57.
- [12]. El-Bourawi M, Ding Z, Ma R, Khayet M (2006) A framework for better understanding membrane distillation separation process, *Journal of Membrane Science*, 285: 4–29.
- [13]. Dow N, García JV, Niadoo L, Milne N, Zhang J, Graya S, Duke M (2017) Demonstration of membrane distillation on textile waste water: assessment of long term performance, membrane cleaning and waste heat integration, *Environmental Science: Water Research and Technology*, 3: 433–449.
- [14]. Islam M S, Touati K, Rahaman M S (2019) Feasibility of a hybrid membrane-based process (MF-FO-MD) for fracking wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, 229: 115802
- [15]. Chang H, Liua B, Wang H, Zhang S, Chen S, Tiraferri A, Tang Y (2019) Evaluating the performance of gravity-driven membrane filtration as desalination pretreatment of shale gas flowback and produced water, *Journal of Membrane Science*, 587: 117187.
- [16]. Pronk W, Ding A, Morgenroth E, Wu B, Fane A G (2019) Gravity-driven membrane filtration for water and wastewater treatment: a review, *Water Reservoirs*, 149: 553–565.
- [17]. Mondal S, Wickramasinghe S R (2008) Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*, 322, 1: 162–170.
- [18]. Ullah A, Shahzada K, Khan S W, Starov V (2020) Purification of produced water using oscillatory membrane filtration. *Desalination*, 491: 114428.
- [19]. Ersahin M E, Ozgun H, Kaya R, Mutlu B K, Cumali K, Ismail K (2018) Treatment of produced water originated from oil and gas production wells: a pilot study and cost analysis, *Environmental Science and Pollution Research*. 25: 6398–6406.
- [۲۰]. شاعری ع.، رحمتی ع. (۱۳۹۱) قوانین مقررات ضوابط و استاندارد های محیط زیست انسانی، ویرایش ۱، انتشارات حک، ۲۷۹.
- [21]. Ahmad A, Ooi B, Choudhury J (2002) Preparation and characterization of interfacial polymerized membrane from 3,5-diaminobenzoic acid, *Songklanakar Journal of Science Technology*, 24: 807-814.
- [22]. Soroush A, Barzin J, Barikani M, Fathizadeh M (2012) Interfacially polymerized polyamide thin film composite membranes: Preparation, characterization and performance evaluation, *Desalination*, 287: 310-316.
- [23]. Silva S, Chiavone-Filho O, Barros Neto E, Nascimento C (2012) Integration of processes induced air flotation and photo-Fenton for treatment of residual waters contaminated with xylene, *Journal of Hazardous Materials*, 199-200: 151-157.
- [24]. Agarwal S, von Arnim V, Stegmaier Planck TH, Agarwal A (2013) Role of surface wettability and roughness in emulsion separation, *Separation and Purification Technology*, 107: 19–25.

- [25]. Dickhout J M, Morenoa J, Biesheuvel P M, Boels L, Lammertink R G H, de Vosc W M (2017) Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective, *Journal of Colloid and Interface Science*, 487: 523–534.
- [26]. Munirasu S, Haija M A, Banat F (2016) Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment—A review, *Process Safety and Environmental Protection*, 100: 183–202.
- [27]. Acharya H R, Henderson C, Wang H (2011) Cost effective recovery of low-tds frac flow back water for reuse, Final Report, U.S. Department of Energy, Washington DC.
- [28]. Zhao S, Huang G, Fua H (2014) Hardness, COD and turbidity removals from produced water by electro coagulation pretreatment prior to Reverse Osmosis membranes, *Desalination*, 344: 454–462.
- [29]. Ozgun H, Ersahin M E, Erdem S, Atay B (2013) Effects of the pre-treatment alternatives on the treatment of oil-gas field produced water by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88, 8: 1576-1583.



Experimental Study of Polyamide-Silica Nanoparticles Membrane Performance in Reduction of Chemical Oxygen Demand (COD) of Produced Water (A Mixture of Xylene-Water) by Using Reverse Osmosis

Hossein Keshtkar^{1,2}, Mohammad Hossein Jazebizadeh^{1,2}

1. Department of Chemical Engineering, Fars Science and Research branch, Islamic Azad University, Fars, Iran

2. Department of Chemical Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

Jazebizadeh@iaushiraz.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2020.3978.2810

Received: November/01/2019

Accepted: October/24/2020

Introduction

In oil and gas production activities, large amounts of water are injected into the reservoir to neutralize the underground pressure and achieve a high recovery level. When this liquid returns to the surface, it is enriched with valuable hydrocarbons and is called "produced water" [1]. Global generation of produced water is estimated at 250 million barrels per day, which has a rising trend [2,3]. This stream contains various organic and inorganic compounds in varying concentrations, which requires complex, cost-effective, flexible and low-consumption design of facilities to separate oil and obtain water with suitable quality [4]. In the case of water management, membrane-based processes are very promising [5]. The amount of oxygen demanded by the chemicals in the waste water is the amount of oxygen required for the oxidation of the oxidizable materials in it and is a good indicator for determining the pollution quantity of waste water [6].

Materials and Methods

Initially, by applying Design Expert software (model 7.1.6) and statistical method of response surface methodology and central composite design, number and arrangement of membranes by placing the values of input variables as the concentration of polyether sulfone polymer in the range of 10 to 20 wt.%, the concentration of silica nanoparticles in the range of 0 to 4 wt.% and at pressures of 10 to 30 bar, they were

designed as 5 levels. In this study, in order to increase the strength of the membrane, polyester sheets were used as the first layer and polyether sulfone membranes (second layer) were prepared by the non-solvent induced phase separation method by immersion in distilled water. Initially, polyether sulfone polymer with a molecular weight of 58000 g/mol was placed in an oven at 80 °C for 4 h to remove moisture. Then dimethylacetamide (DMAc) as a solvent with a molecular mass of 87.12 g/mol was poured into the glass jars and to improve the membrane performance, the silica nanoparticles with a particle size of 21 nm was added and the jars were placed in an ultrasonic device for 60 min, to completely disperse the nanoparticles into the solvent. Then the required amount of polyether sulfone was poured into the glasses and placed on a magnetic stirrer at the ambient temperature for 24 h to obtain a completely clear and homogeneous solution. The resulting solution was rested for 16 h and then spread on a polyester sheet and immediately placed in the bath. They were immersed in the non-solvent distilled water. After coagulation,

the membranes were transferred to the second water bath for 24 h to obtain the desired appearance and remove most of the polymer solvent in the water. Then the membranes were dried. To create the polyamide layer (third layer), two solutions were prepared; first m-phenylenediamine (MPD) with a molecular mass of 108.1 g/mol was solved in distilled water with the concentration of 1 wt% and the second solution was a solution of 0.1 wt% trimesoyl chloride (TMC) with a molecular mass of 265.48 g/mol in normal hexane solvent (molecular mass of 86.18 g/mol). Afterwards both solutions were placed on a magnetic stirrer for one hour to dissolve completely. Then, in a dark room, the surface of the prepared membranes was soaked by pouring an aqueous solution containing MPD for 2 min and then an organic solution containing TMC for 1 min into the mold. Finally, the membranes were washed with normal hexane and placed in an oven at 80 °C for 10 min to complete the polymerization and membrane fabrication process. In this research, a mixture of 10 mL of xylene with a molecular mass of 106.16 g/mol in 1 L of distilled water was used to make a synthetic

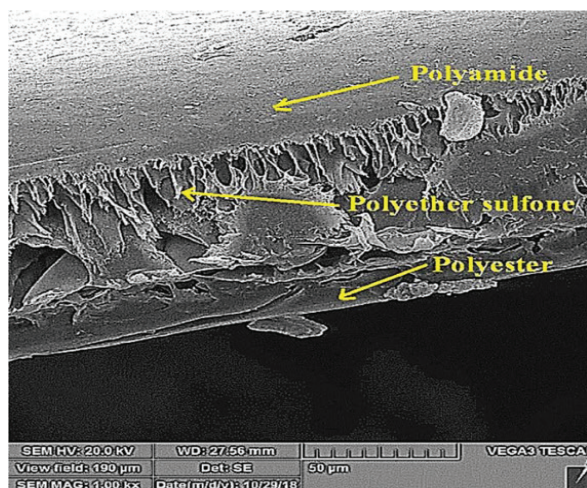


Fig. 1 SEM image of the membrane cross section

feed solution as produced water. In order to evaluate the performance of the prepared membranes, reverse osmosis separation system was used at different pressures and temperatures of 20 °C [7-9].

Results and Discussion

According to SEM images, it was observed that the membrane consists of three layers, polyether sulfone (middle layer, Fig. 1) has finger like porosity and the polyamide layer, which is responsible for the main separation, is a dense layer and has an uneven surface morphology (surface layer, Fig. 2).

In the optimum conditions with concentration of 10.05 wt.% polyether sulfone polymer, 2.09 wt.% silica nanoparticles and the operating pressure of 10 bar, the laboratory results for the separation percentage and the amount of COD in the permeated stream were 98.65% and 30 ppm, respectively, which is even better than the waste water discharge to surface water standards. Table 1 compares the results of this study with the work of some researchers.

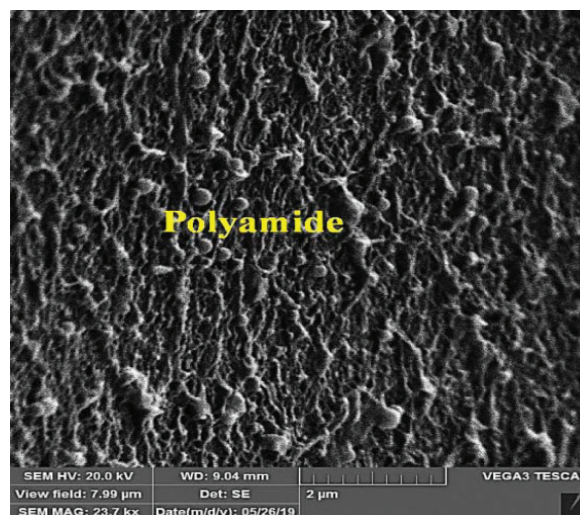


Fig. 2 SEM image of the membrane surface area.

Table 1 Comparison of the results of this study with the work of some researchers.

Process	Removal of COD%	Permeation Flux L/(m ² h)	Reference
Reverse Osmosis	66.64	22	[10]
Reverse Osmosis	94	12.7	[6]
Reverse Osmosis	84.3	9.4	[6]
Membrane Bioreactor	96	85	[11]
Reverse Osmosis	98.65	39.11	Present Study

Conclusions

According to 3D diagrams, with decreasing weight percentage of the polymer, the flux increases due to the increased porosity of the polyether sulfone layer. In membranes with a low weight percentage of polymer,

with increasing weight percentage of nanoparticles, the flux increases due to the improvement of the hydrophilicity of the membrane. The effect of pressure on the flux is quite noticeable and as the pressure increases, the driving force for diffusion increases and as

a result the flux increases. Also, according to these diagrams, with increasing the weight percentage of polymer, the porosity and density of the membrane decreases and the separation percentage increases. As the weight percentage of nanoparticles increases to about 2%, due to the increase in membrane hydrophilicity, the separation percentage also increases. But with increasing pressure, the driving force increases and as a result the separation percentage decreases.

References

1. Maguire-Boyle SJ, Barron AR (2014) Organic compounds in produced waters from shale gas wells, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16: 2237–2248.
2. Dal Ferro B, Smith M (2007) Global onshore and offshore water production, *Oil and Gas Review*, OTC edition.
3. Ahmadun FR, Luqman AP, Radiah CA, Biaka A, Abidin ZZ (2009) Review of technologies for oil and gas produced water treatment, *Journal of hazardous materials*, 170: 530–551.
4. Gregory KB, Vidic RD, Dzombak DA (2011) Water management challenges associated with the production of shale gas by hydraulic fracturing, *Elements*, 7: 181–186.
5. Chang HQ, Li T, Liu B, Vidic RD, Elimelech M, Crittendene JC (2019) Potential and implemented membrane-based technologies for the treatment and reuse of flow back and produced water from shale gas and oil plays: A review, *Desalination*, 455: 34–57..
6. Ersahin ME, Ozgun H, Kaya R, Mutlu BK, Cumali K, Ismail K (2018) Treatment of produced water originated from oil and gas production wells: a pilot study and cost analysis, *Environmental Science and Pollution Research*. 25: 6398–6406.
7. Ahmad A, Ooi B, Choudhury J (2002) Preparation and characterization of interfacial polymerized membrane from 3,5-diaminobenzoic acid, *Songklanakarin Journal of Science Technology*, 24: 807-814.
8. Soroush A, Barzin J, Barikani M, Fathizadeh M (2012) Interfacially polymerized polyamide thin film composite membranes: Preparation, characterization and performance evaluation, *Desalination*, 287: 310-316.
9. Silva S, Chiavone-Filho O, Barros Neto E, Nascimento C (2012) Integration of processes induced air flotation and photo-Fenton for treatment of residual waters contaminated with xylene, *Journal of Hazardous Materials*, 199-200: 151-157.
10. Zhao S, Huang G, Fua H (2014) Hardness, COD and turbidity removals from produced water by electro coagulation pretreatment prior to Reverse Osmosis membranes, *Desalination*, 344: 454–462.
11. Ozgun H, Ersahin ME, Erdem S, Atay B (2013) Effects of the pre-treatment alternatives on the treatment of oil-gas field produced water by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88, 8: 1576-1583.