

Modification and Enhancement of Hydrophilicity of Hollow Fiber Polymer Alloy Membranes with Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) for the Treatment of Oil Effluents Using the Membrane Bioreactor Process

A. Johari¹, A. Mansourizadeh², D. Emadzadeh³

1. PhD Student, Dept. of Chemical Engineering, Membrane Science and Technology Research Center, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran
2. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Membrane Science and Technology Research Center, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran
(Corresponding Author) a.mansourizadeh@yahoo.com
3. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Membrane Science and Technology Research Center, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran

(Received Nov. 27, 2020 Accepted March 3, 2021)

To cite this article:

Johari, A., Mansourizadeh, A., Emadzadeh, D. 2021. "Modification and enhancement of hydrophilicity of hollow fiber polymer alloy membranes with sulfonated poly (ether ether Ketone) for the treatment of oil effluents using the membrane bioreactor process" Journal of Water and Wastewater, 32(4), 1-20.
Doi: 10.22093/wwj.2021.259417.3083. (In Persian)

Abstract

Water pollution with petroleum compounds is one of the most important environmental problems in oil-rich countries, due to its adverse effect on soil, water, and human beings. The hydrophilic hollow fiber membranes were produced by polymer blending of polyamide imide and sulfonated poly ether ether ketone. Membrane structure and function were investigated by field emission scanning electron microscopy analysis, N₂ permeation, overall porosity, collapse pressure, water contact angle, pure water flux tests. A membrane bioreactor system was used for oily wastewater treatment. From FESEM, a more open structure with larger finger-like was observed by increasing the PAI / SPEEK ratio. Using the PAI / SPEEK ratio of 85/15, the water contact angle of the membrane was decreased from 74° to 58° which showed a significant hydrophilicity improvement. From compaction test, pure water flux of the membranes showed a gradual decrease during 2.5 h and then reached a steady state with minimal changes. During a period of about 5 hours of the oil separation through the MBR process, the plain PAI membrane and the blend PAI-SPEEK membrane showed water flux reduction of about 35% and 21%, respectively. Under 5 bar transmembrane pressure and the addition of 30 mg/l of oil spill eater (OSEII) enzyme, the oil concentration decreased from 36 ppm to 1.2 ppm in the wastewater, which represents the oil removal efficiency of about 97%. In this work, the optimum state for oil removal was obtained in terms of adding OSEII and aeration.

Keywords: Blend Hollow Fiber Membrane, Polyamide Imide, Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone), Membrane Bioreactor, Oily Wastewater Treatment.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۲، شماره ۴، صفحه: ۲۰-۱

اصلاح و افزایش آب دوستی غشاهای الیاف توخالی آلیاژی پلیمری با پلی (اتر اتر کتون) سولفونه شده برای تصفیه پساب های نفتی با استفاده از فرایند بیوراکتور غشایی

احمد جوهری^۱، امیر منصوری زاده^۲، داریوش عمادزاده^۳

۱- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات علوم و فناوری غشا،

دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات علوم و فناوری غشا،

دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران

نویسنده مسئول) a.mansourizadeh@yahoo.com

۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات علوم و فناوری غشا،

دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران

(دریافت ۹۹/۹/۷ پذیرش ۹۹/۱۲/۱۳)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

جوهری، ا.، منصوری زاده، ا.، عمادزاده، د.، ۱۴۰۰، "اصلاح و افزایش آب دوستی غشاهای الیاف توخالی آلیاژی پلیمری با پلی (اتر اتر کتون) سولفونه شده برای تصفیه پساب های نفتی با استفاده از فرایند بیوراکتور غشایی" مجله آب و فاضلاب، ۳۲(۴)، ۲۰-۱. Doi: 10.22093/wwj.2021.259414.3083

چکیده

آلودگی آب با ترکیبات نفتی یکی از مهم ترین معضلات محیط زیستی در کشورهای نفت خیز محسوب می شود، زیرا می تواند تأثیرات نامطلوبی بر سلامت انسان و محیط زیست بر جای بگذارد. غشاهای الیاف توخالی آب دوست از ترکیب پلی امید ایمید با پلی (اتر اتر کتون) سولفونه شده ساخته شدند. ساختار و عملکرد غشاهای توسط آنالیز FESEM، نفوذ N_2 ، تخلخل کلی، فشار فروریختگی، زاویه تماس با آب، شار آب خالص و تست های دفع مواد نفتی بررسی شد. نتایج نشان داد که با مشاهده تصاویر سطح مقطع غشاهای دیده می شود که با افزایش نسبت PAI/SPEEK حفره های بندانگشتی بزرگتری از سطح خارجی به سمت ضخامت غشا رشد کرده اند. با نسبت ۸۵/۱۵ از PAI/SPEEK، زاویه تماس آب غشا از ۷۴ به ۵۸ کاهش یافت که بهبود قابل توجهی در آب دوستی نشان داد. شار آب غشاهای در مدت زمان ۲/۵ ساعت از عملیات کاهش تدریجی نشان داد و سپس به حالت پایدار با کمترین تغییرات رسید. غشای PAI ساده و غشای مخلوط PAI-SPEEK به ترتیب حدود ۳۵ درصد و ۲۱ درصد کاهش شار آب را نشان دادند. در فشار ۵ اتمسفر با افزودن ۳۰ میلی گرم در لیتر از آنزیم OSEII نسبت نفت به آب از ۳۶ ppm به ۱/۲ ppm کاهش پیدا کرد که در این شرایط درصد حذف نفت در آب ۹۷ درصد بود. در این کار حالت بهینه در شرایط افزودن OSEII و اعمال هوادهی حاصل شد.

واژه های کلیدی: غشای الیاف توخالی، پلی امید ایمید، پلی (اتر اتر کتون) سولفونه شده، بیوراکتور، تصفیه پساب نفتی

۱- مقدمه

رشد بی رویه جمعیت، آلودگی آب های سطحی و زیرزمینی، پراکندگی غیریکنواخت منابع آب و خشکسالی های متناوب، بشر را وادار کرده است که به دنبال منابع جدید تأمین آب باشد (Masoudinejad et al., 2013). انتشار آلاینده های مضر به



انتشار ترکیبات آلی به دلیل آثار مخرب محیط‌زیستی که دارند و خطراتی که برای کارکنان این مجتمع‌ها ایجاد می‌کنند، مورد توجه بسیاری از سازمان‌های پژوهشی و محیط‌زیست است. بنابراین جداسازی و حذف ترکیبات هیدروکربنی امری لازم و ضروری به نظر می‌رسد (Laera et al., 2007).

در پژوهشی جداسازی ترکیبات استایرن و اتیل بنزن از فاضلاب پتروشیمی با استفاده از بیوراکتور غشایی بررسی شد. غشای استفاده شده در بیوراکتور غشایی از نوع غشای میکروفیلتراسیون با سطح ویژه 0.1 m^2 و قطر منافذ $0.4 \mu\text{m}$ از جنس پلی‌اتیلن از شرکت کوبوتای ژاپن تهیه شده بود. مشخص شد اگرچه با کاهش زمان ماند هیدرولیک از ۲۰ به ۱۵ ساعت، میزان بار آلی کل و بار استایرن و اتیل بنزن افزایش یافت اما بازده حذف COD استایرن و اتیل بنزن تفاوت قابل توجهی نداشت، زیرا کاهش زمان ماند با افزایش غلظت MLVSS تا حدی جبران شده است (Katayon et al., 2004).

در پژوهشی یک واحد غشایی اولترافیلتراسیون با جریان متقاطع با غشاهای لوله‌ای با قطر ۱۲ میلی‌متر برای حذف ترکیبات روغنی از پساب‌ها به روش بیوراکتور استفاده کردند. در زمان ماند هیدرولیکی ۱۳/۳ ساعت برای بیوراکتور غشایی کارایی جداسازی ۹۹/۹۹ درصد برای پساب‌های با روغن روان‌کننده و همچنین روغن سوختی به دست آمد. نتایج نشان داد مقدار متوسط حذف COD، TOC مقدار ۹۴ تا ۹۶ درصد برای روغن سوختی و مقدار ۹۸ درصد برای روغن روان‌کننده به دست آمد (Scholz and Fuchs, 2000).

رضوی و میری در سال ۲۰۱۵ از غشاهای الیاف توخالی پلی‌پروپیلن میکروفیلتراسیون با اندازه منافذ $0.1 \mu\text{m}$ تا $0.2 \mu\text{m}$ در بیوراکتور غشایی برای تصفیه پساب پالایشگاه اراک استفاده کردند. سیستم بیوراکتور غشایی به مدت ۱۶۰ روز در سرویس قرار گرفت و کارایی جداسازی COD و BOD به ترتیب ۸۹ و ۸۲ درصد به دست آمد. همچنین میزان جامد معلق درون راکتور به میزان ۶/۶ گرم بر لیتر افزایش یافت (Razavi and Miri, 2015).

بنابراین هدف اصلی این پژوهش ساخت غشاهای بسیار آب‌دوست با شار تراوایی بالا و حداقل رسوب‌گذاری سطحی برای فرایند MBR بود. به این منظور از پلیمر بسیار آب‌دوست پلی‌اتر

اکوسیستم، نگرانی‌های مبتنی بر انرژی و گرم شدن کره زمین ناشی از افزایش گازهای گلخانه‌ای در جو است (Padervand et al., 2019).

تخلیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی به آب‌های سطحی و زیرزمینی از نظر محیط‌زیستی بسیار خطرناک است (Chang, 2013). امروزه فرایندهای مختلفی برای تصفیه پساب‌های صنعتی توسعه یافته‌اند (Padervand et al., 2020). در فناوری‌های تصفیه آب، فرایندهای پیش تصفیه فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مختلفی بر روی فاضلاب اولیه انجام می‌شود. از جمله روش‌های فیزیکی - شیمیایی می‌توان فیلتراسیون، منعقد کردن، ته‌نشین‌سازی، شناورسازی، جذب، تبادل یون، اکسیداسیون پیشرفته، الکترولیز و احیای شیمیایی را نام برد. سیستم‌های تصفیه بیولوژیکی به طور مؤثری باعث از بین بردن آلاینده‌های سمی می‌شوند (Padervand, 2017).

این روش‌ها نسبتاً ارزان قیمت بوده و نسبت به سایر روش‌ها ارجحیت دارند. از جمله روش‌های بیولوژیکی می‌توان جذب بیولوژیکی، اضمحلال بیولوژیکی به صورت هوازی، بی‌هوازی یا فرایندهای ترکیبی با استفاده از باکتری، مخمر، گیاهان، جلبک، قارچ و آنزیم‌ها را نام برد (Nguyen et al., 2021).

از آنجایی که جداسازی فاز مایع - جامد در تصفیه بیولوژیکی فاضلاب نسبتاً مشکل است، استفاده از فرایند بیوراکتور غشایی^۱ به طور گسترده در زمینه تصفیه پیشرفته فاضلاب و استفاده مجدد از پساب مورد توجه قرار گرفته است (Laera et al., 2007). همچنین این فناوری با توجه به نیاز بالقوه به دستیابی به پساب‌هایی با حداکثر کیفیت، برای تطابق با استانداردهای سخت‌گیرانه پساب خروجی در تصفیه فاضلاب شهری و صنعتی اهمیت فوق‌العاده‌ای دارد. فناوری بیوراکتور غشایی به طور گسترده به عنوان سیستمی که هم از فرایند بیولوژیکی و هم فیلتراسیون غشایی برای تصفیه فاضلاب استفاده می‌کند، تعریف می‌شود. این سیستم‌ها توانایی زیادی در حذف آلاینده‌های آلی و غیرآلی و مواد بیولوژیکی دارند (Jadhao and Dawande, 2013).

پساب‌های پالایشگاهی و پتروشیمی شامل ترکیبات آلی فرار دیر تجزیه‌پذیر، هیدروکربن‌ها، مواد کلردار و فلزات سنگین هستند.

¹ Membrane Bioreactor (MBR)



که در این حالت برای تهیه محلول مخلوط پلیمری آماده است. درجه سولفونه شدن SPEEK به روش تیتراسیون مشخص می‌شود که این روش قبلاً ارائه شده است (Huang et al., 2001).

در این حالت به منظور تبدیل کامل SPEEK به نمک سدیم می‌توان ۰/۵ گرم از SPEEK را به ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول M ۰/۰۱ هیدروکسید سدیم اضافه کرد و سپس محلول به مدت ۳ روز ثابت نگهداری شد. از آنجایی که محلول هیدروکسید سدیم به طور کامل با SPEEK خنثی نمی‌شود از محلول رقیق اسید سولفوریک M ۰/۰۳ به منظور تیتراسیون در حضور فنل فتالین استفاده شد. از میزان مصرف اسید سولفوریک به منظور تعیین مقدار مولی گروه سولفونیک $-SO_3H$ در SPEEK استفاده می‌شود. در این پژوهش درجه سولفونه شدن ۴۲ برای SPEEK به دست آمد.

۲-۳- دیگرام سه فاز پلیمر- حلال و PEG400- آب: به منظور بررسی رفتار جداسازی فازی محلول‌های پلیمری برای ساخت غشاهای PAI/SPEEK در محلول پلیمری بر نقاط ابری شدن محلول‌ها بررسی شد. برای رسم نمودارهای سه فاز پلیمر- حلال و PEG400- آب ابتدا ۶ مخلوط مجزا از حلال- PEG400 با مقدار ثابت ۳ درصد از PEG400 تهیه شد. غلظت‌های مختلف پلیمر در محدوده ۲ تا ۱۸ درصد به محلول‌ها اضافه شدند. نسبت PAI/SPEEK پلیمری برای غلظت‌های مختلف یکسان در نظر گرفته شد. در دمای ۲۵ درجه سلسیوس تحت هم زدن یکنواخت می‌توان نقاط ابری شدن محلول‌ها را با تیترا کردن قطرات آب مقطر به دست آورد. در غلظت‌های زیاد محلول پلیمری رسوب‌گذاری موضعی می‌تواند اتفاق بیافتد که در این حالت با هم زدن مداوم برطرف می‌شود. با افزودن بیشتر قطرات آب محلول به حالت ابری شکل و توربیدی تبدیل می‌شود که نشان‌دهنده پایان تیتراسیون است. سپس با اندازه‌گیری مقدار آب اضافه شده می‌توان ترکیب محلول در نقطه ابری را مشخص کرد و دیگرام سه فاز را ترسیم کرد.

۲-۴- پیشرفت ترمودینامیکی محلول‌های پلیمری: به منظور بررسی کمی مشخصات ترمودینامیکی محلول‌های تهیه شده پلیمری فاصله امتزاج‌پذیری و درجه جابجایی منحنی باینودال به دست آمدند. مقدار فاصله امتزاج‌پذیری نشان‌دهنده فاصله بین شیب خط منحنی باینودال و محور پلیمر- حلال است که به مقدار افزودنی در محلول بستگی دارد. درجه جابجایی نشان‌دهنده تغییر ترمودینامیکی محلول

اترکتون سولفونه شده^۱ در تهیه غشاهای آلیاژی استفاده شد تا خاصیت آب‌دوستی غشاهای افزایش یافته و رسوب‌گذاری و گرفتگی غشاهای به حداقل کاهش یابد.

۲- مواد و روش‌ها

۱-۲- مواد لازم: پلی‌امید ایمید^۲ با مارک تجاری TORLON® (4000T-MV) از شرکت SOLVAY خریداری شد و به عنوان پلیمر اصلی در ساخت غشاهای الیاف توخالی استفاده شد. پلی اتر اترکتون تجاری با مارک تجاری Victrex PEEK 450PF به منظور تهیه SPEEK استفاده می‌شود که SPEEK به عنوان افزودنی آب‌دوست به پلیمر اصلی PAI اضافه می‌شود. پلیمرهای تجاری به صورت پودری بوده و قبل از تهیه محلول پلیمری به منظور ساخت غشاهای ابتدا در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در آن خلا قرار می‌گیرند تا رطوبت‌زدایی انجام شود. پلی اتیلن گلاکول ۴۰۰ (PEG-400) از شرکت سیگما آلدریج^۳ تهیه شد و به عنوان افزودنی غیرحلال در محلول پلیمری به عنوان افزاینده تخلخل غشاهای استفاده شد. متیل پیرولیدین (>99.5% NMP) به عنوان حلال پلیمری از شرکت مرک^۴ تهیه شد. نفت با ترکیب پایه ۱۸ درصد از آروماتیک‌ها با دمای جوش ۱۸۰ تا ۲۲۰ درجه سلسیوس از پساب نفتی کارخانه گاز مایع ۹۰۰ گچساران استفاده شد. سورفکتانت Tween 80 از شرکت سیگما آلدریج تهیه شد و به منظور پایداری پساب نفتی به محلول شد.

۲-۲- سولفونه کردن پلی اتر اترکتون: دستورالعمل تهیه SPEEK در پژوهش لی و همکاران، مشخص شده است (Li et al., 2003). در این پژوهش ۲۰ گرم از PEEK در ۱ لیتر محلول ۹۸ درصد اسید سولفوریک در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و زمان ۲۴ ساعت تحت هم زدن یکنواخت برای تهیه SPEEK استفاده شد. سپس محلول یکنواخت تهیه شده به آرامی به یک ظرف پر از آب یخ که تحت همزن است اضافه شد تا SPEEK رسوب کند. پس از تهیه SPEEK جامد به خوبی با آب مقطر شستشو داده شد تا pH محلول خنثی شود. SPEEK تولید شده در یک آوون خلا تحت دمای ۶۰ درجه سلسیوس و مدت زمان ۲۴ ساعت کاملاً خشک شد

¹ Sulfonated Poly Ether Ether Keton (SPEEK)

² Polyamide Imide (PAI)

³ Sigma-Aldrich

⁴ Merck



جدول ۱- پارامتر حلالیت Hansen برای SPEEK و NMP

Table 1. Hansen solubility parameters of SPEEK and NMP

Solvent	δ_d (MPa) ^{1/2}	δ_p (MPa) ^{1/2}	δ_h (MPa) ^{1/2}	δ_t (MPa) ^{1/2}	Ref
SPEEK	59.23	10.93	5.1	60.44	(Sriroth et al., 2000)
NMP	18	12.3	7.2	23	(Rajasimman and Karthikeyan, 2007)

که در آن

δ_t پارامتر حلالیت Hansen و δ_d برهم‌کنش بین نیروهای توزیعی و δ_p برهم‌کنش قطبی و δ_h باند هیدروژنی را نشان می‌دهند. روش Van Krevelen به منظور تخمین پارامتر حلالیت Hansen بر اساس گروه ساختاری استفاده می‌شود (Mohsenpour et al., 2018).

۲-۵- ساخت غشاهای الیاف توخالی مخلوطی PAI/SPEEK: با حلالیت PAI و SPEEK در حلال NMP در دمای ۶۰ درجه سلسیوس تحت هم زدن ثابت برای ۶ ساعت محلول‌های ریسندگی با غلظت پلیمر ۱۷ درصد وزنی تولید شد. به منظور تهیه غشاهای بسیار متخلخل PEG400 به عنوان عامل تولید حفره به محلول‌های پلیمری افزوده شد. نتایج پژوهش‌های قبلی اثرات PEG بر افزایش کارایی غشاهای متخلخل را نشان می‌دهد (Mansourizadeh and Azad, 2014).

جدول ۲ ترکیب و ویسکوزیته محلول‌های ریسندگی را نشان می‌دهد. قبل از ریسندگی محلول‌ها به منظور حساب‌زدایی آنها به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک قرار گرفت و سپس به مدت ۲۴ ساعت در معرض شرایط محیطی نگهداری شدند.

جدول ۲- ترکیب و ویسکوزیته محلول‌های PAI/SPEEK برای ساخت غشاهای الیاف توخالی

Table 2. Composition and viscosity of PAI/SPEEK solutions for hollow fiber membrane fabrication

Membrane	PAI/SPEEK ratio (wt%)	PEG400 (wt%)	NMP (wt%)	Viscosity @ 25 °C (cp)
M1	100/0	3	80	7180
M2	95/5	3	80	7320
M3	85/15	3	80	7710

است که با معادله زیر به دست می‌آید (Sadrzadeh and Bhattacharjee, 2013)

$$DSBC = \frac{MG_{w/oadditive} - MG_{w/additive}}{MG_{w/oadditive}} \quad (1)$$

از آنجایی که مقدار غلظت افزودنی با گروه‌های عاملی در محلول پلیمری کمتر از غلظت پلیمر پایه است تغییر خواص ترمودینامیکی محلول را می‌توان با پارامتر پیشرفت ترمودینامیکی (T) بررسی کرد

$$T = DSBC \times X_{\text{solvent/additive}} \quad (2)$$

که در آن

$X_{\text{solvent/additive}}$ پارامتر برهم‌کنش افزودنی در حلال است. در حالتی که مقدار افزودنی صفر باشد مقدار $T=0$ است و مقدار بیشتر T نشان‌دهنده ناپایداری ترمودینامیکی بیشتر محلول است که به رسوب‌گذاری سریع‌تر محلول پلیمری منجر می‌شود. پارامتر برهم‌کنش حلال-افزودنی را می‌توان با تئوری Flory-Huggins تخمین زد (Mondal and De, 2015)

$$X_{\text{solvent/additive}} = \frac{V_1}{RT} (\delta_{\text{solvent}} - \delta_{\text{additive}})^2 \quad (3)$$

که در آن

V_1 حجم مولی حلال و T دمای محلول و R ثابت جهانی گاز و δ پارامتر حلالیت Hansen است. حجم مولی حلال NMP برابر $96/42 \text{ cm}^3/\text{mol}$ است (Sadrzadeh and Bhattacharjee, 2013).

پارامتر حلالیت Hansen برای SPEEK و NMP در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.

پارامتر حلالیت Hansen برای پلیمر و حلال را می‌توان با معادله زیر محاسبه کرد (Mondal and De, 2015)

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (4)$$

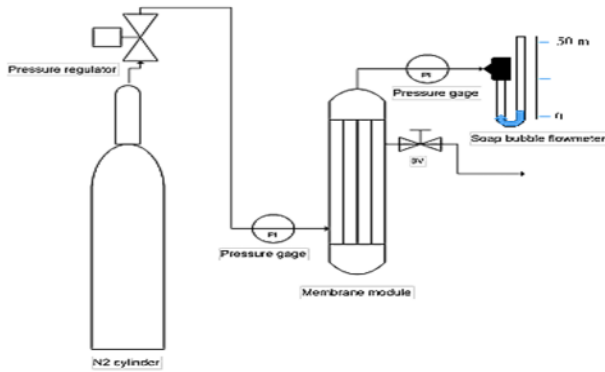


Fig. 1. Overview of nitrogen permeability system of hollow fiber membranes

شکل ۱- نمای کلی سیستم تراوایی نیتروژن غشاهای الیاف توخالی

که در آن

J_A تراوایی گاز برحسب $(\text{mol/m}^2 \text{ s pa})$ ، r_p و L_p به ترتیب شعاع منافذ و طول منافذ مؤثر با واحد (m) ، ϵ تخلخل سطح و R ثابت جهانی گاز $8/314$ با واحد (J/mol K) ، M وزن مولکولی گاز با واحد (Kg/mol) ، T دمای گاز با واحد (K) و \bar{P} فشار متوسط با واحد (Pa) است.

با توجه به معادله ۵، با رسم نمودار J_A برحسب فشار متوسط، می توان از عرض از مبدأ (K_0) و شیب (P_0) خط تراوایی به دست می آید و سپس متوسط اندازه حفره های سطحی و تخلخل مؤثر سطحی نسبت به طول منافذ ϵ/l_p را می توان با معادلات زیر تخمین زد

$$r_p = 5.33 \left(\frac{P_0}{K_0} \right) \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} \mu \quad (6)$$

$$\frac{\epsilon}{L_p} = \frac{8\mu R T P_0}{r_p^2} \quad (7)$$

آزمون های فشار تخریب و استحکام کششی غشاهای الیاف توخالی مخلوطی به منظور بررسی مقاومت مکانیکی انجام شد. به منظور اندازه گیری فشار تخریب فشار نیتروژن درون پوسته ماژول غشایی مشابه تست تراوایی گازی به تدریج با بازهای KPa ۵۰ افزایش داده شد. ماژول در فشار ثابت به مدت ۵ دقیقه ثابت می ماند تا تغییر غیرمنتظره ای در شدت جریان تراوایی حاصل شود. چنانچه تراوایی گاز به طور ناگهانی افزایش یا کاهش داشته باشد این

غشاهای الیاف توخالی توسط یک فرایند ریسندگی خشک - مرطوب ساخته شد. پارامترهای سیستم ریسندگی در جدول ۳ نشان داده شده اند. غشاهای الیاف توخالی به مدت ۳ روز در ظرف آب مقطر قرار می گیرند تا مازاد حلال و افزودنی از غشاها حذف شوند. غشاها قبل از خشک شدن در هوای محیط به مدت ۱۵ دقیقه در اتانول خالص غوطه ور می شوند تا از چروکیدگی آنها حین خشک شدن جلوگیری شود.

جدول ۳- شرایط ریسندگی غشاهای الیاف توخالی

Table 3. Spinning parameters for hollow fiber membrane fabrication

Parameter	Value
Dope extrusion flowrate (ml/min)	2.0
Bore fluid flow rate (ml/min)	0.6
Bore fluid composition (NMP/H ₂ O) (wt%)	70/30
Spinneret o.d/i.d. (mm/mm)	0.7/0.3
Air gap distance (cm)	1.0
Spinning dope temperature (°C)	25
External coagulant (water) temperature (°C)	25
*Jet-stretch ratio	1.0

* The ratio of collection drum velocity to the dope extrusion velocity

۲-۶- تست تراوایی نیتروژن: با اندازه گیری تراوایی نیتروژن غشاهای الیاف توخالی مخلوطی می توان اندازه متوسط روزنه های سطحی و تخلخل سطحی غشاها را تخمین زد. ماژول غشایی لوله ای با قرار دادن و آب بندی ۲ عدد الیاف به طول ۱۰ سانتی متر درون لوله تهیه شد. گاز نیتروژن به درون پوسته ماژول فشرده می شود و جریان گاز تراوش شده از قسمت تیوب غشاها با جریان سنج حباب صابون اندازه گیری می شود. فشار در پوسته ماژول از KPa 100 تا KPa 300 با بازه های KPa 40 افزایش می یابد. در هر فشار میزان تراوایی نیتروژن بر اساس سطح خارجی الیاف اندازه گیری می شود. نمای کلی سیستم اندازه گیری تراوایی گازی در شکل ۱ آمده است. با در نظر گرفتن روزنه ای استوانه ای شکل در پوسته سطح خارجی غشاها میزان شار تراوایی بر اساس معادلات پویزل و نادسن به صورت زیر است (Ajdard et al., 2019)

$$J_A = \frac{2r_p \epsilon}{3RT L_p} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} + \frac{r_p^2}{8\mu RT L_p} \frac{\epsilon}{L_p} \bar{P}$$

$$J_A = K_0 + P_0 \bar{P} \quad (5)$$



به صورت تابعی از اختلاف فشار دوطرف غشا به صورت زیر محاسبه می‌شود

$$J_{wi} = \frac{V}{A_0 \times \Delta t} \quad (10)$$

که در آن

JW شار آب با واحد (L/m^2h) ، V حجم آب جمع شده نفوذی با واحد (L) ، Δt زمان نمونه با واحد (h) و A سطح غشا با واحد (m^2) هستند. میزان تولید محصول تصفیه شده بستگی به مقاومت هیدرولیکی غشا دارد که مناسب بودن غشا برای کاربرد مشخص را نشان می‌دهد. با استفاده از شیب خط شار آب خالص بر حسب اختلاف فشار می‌توان مقاومت هیدرولیک غشا را با معادله زیر به دست آورد (Arthanareeswaran et al., 2004)

$$R_m = \frac{TMP}{J_{wi}} \quad (11)$$

۲-۷- تصفیه پساب نفتی و آنالیز رسوب‌گذاری غشاها: به‌طور کلی در صنایع پالایشگاهی مقدار زیادی آب به‌منظور سیستم خنک‌کننده و فرایندی مصرف می‌شوند که نتیجه آن تولید حجم زیادی پساب نفتی است. غلظت نفت در پساب‌های پالایشگاهی تا ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیز می‌رسد (Luo et al., 2015). در این پژوهش پساب شبیه‌سازی شده نفتی با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر با افزودن ۳ گرم نفت و ۳۳ گرم سورفکتانت به ۳ لیتر آب تهیه شده است (Luo et al., 2015).
امولسیون پایدار آب-نفت تحت هم زدن ثابت با دور 5000 rpm به مدت ۵ ساعت به دست آمده است.

جدول ۴- مشخصات ماژول غشایی برای تست اولترافیلتراسیون غشایی

Table 4. Characteristics of the membrane module for ultrafiltration experiment

Characteristics	Value
Module inner diameter (mm)	14
Module length (mm)	300
Effective fiber length (mm)	200
Fiber outer diameter (mm)	0.65
Fiber inner diameter (mm)	0.40
No. of fibers	20
Packing density (mm^2/mm^3)	0.265

فشار نشان‌دهنده فشار تخریب است که با باز کردن ماژول تخریب غشاها تأیید می‌شود. در تست استحکام مکانیکی پارامترهای مدول یانگ و کشش در نقطه پارگی غشاهای الیاف توخالی با نرخ کشش 20 mm/min توسط یک دستگاه Instron5564 اندازه‌گیری شدند. نمونه‌های غشا با طول ۱۰ سانتی‌متر در شرایط محیطی استفاده شدند. تخلخل کلی غشا ϵ_m ، به‌عنوان حجم منافذ تقسیم بر حجم کلی غشا با روش وزن‌سنجی و اندازه‌گیری دانسیته محاسبه شده است (Hosseini and Mansourizadeh, 2017).

برای وزن غشای خشک نمونه‌ها را در خشک‌کن تحت دمای 105°C درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت قرار می‌دهیم. با روش اندازه‌گیری دانسیته می‌توان درجه تخلخل کلی را محاسبه کرد

$$\epsilon_m (\%) = \left[1 - \frac{\rho_f}{\rho_p} \right] \times 100 \quad (8)$$

که در آن

ρ_f (g/cm^3) دانسیته الیاف توخالی است و ρ_p (g/cm^3) دانسیته پلیمر هستند. ρ_f به صورت زیر محاسبه می‌شود

$$\rho_f = \frac{4w}{\pi(d_0^2 - d_i^2)L} \quad (9)$$

که در آن

w وزن الیاف، L طول الیاف، d_0 و d_i به ترتیب قطر داخلی و خارجی الیاف توخالی هستند. تست شار آب خالص به‌منظور بررسی میزان فشردگی غشاها و اندازه‌گیری مقاومت هیدرولیکی و شار تراوایی انجام شد. ماژول غشایی با قرار دادن و آب‌بندی کردن ۲۰ الیاف غشایی تولید شد که مشخصات آن در جدول ۴ نشان داده شده است.

در تست فشردگی پوسته ماژول غشایی تحت فشار ثابت ۴۰۰ KPa است و تغییرات شار تراوایی به صورت تابعی از زمان ثبت می‌شود (Chakrabarty et al., 2008). غشاها پس از تست فشردگی و رسیدن به ساختار پایدار برای آزمون‌های بعدی استفاده شدند. در واقع این تست نشان‌دهنده امکان فشردگی غشاها است که مقاومت مکانیکی غشاها را نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری شار آب خالص فشار تا ۶۰۰ KPa افزایش داده می‌شود و شار تراوایی



رسوب‌گذاری سطحی غشاهای الیاف توخالی مخلوطی PAI/SPEEK با به‌دست آوردن نسبت بازیابی شار^۱ آنالیز شده است

$$FRR(\%) = \frac{J_{WUF}}{J_{wi}} \times 100 \quad (13)$$

که در آن

J_{wi} برحسب ($L/m^2 h$) شار آب خالص غشای نواست و J_{WUF} برحسب ($L/m^2 h$) شار آب خالص غشای استفاده شده در فرایند اولترافیلتراسیون آب-نفت در فشار ۴۰۰ KPa است. پس از تست اولترافیلتراسیون غشای استفاده شده با سیرکولاسیون آب مقطر با شدت جریان $200 ml/min$ و فشار ۱۰۰ KPa در پوسته ماژول غشایی شستشو داده می‌شود و سپس شار آب خالص اندازه‌گیری می‌شود.

به‌منظور تعیین مکانسیم رسوب‌گذاری سطحی غشاهای کاهش شار تراوایی به‌صورت تابعی از زمان عملیات اولترافیلتراسیون ترسیم شده است (Bowen et al., 1995). به‌طور کلی در فیلتراسیون با فشار ثابت مدل‌های انسداد روزنه‌های غشای رسوب‌گذاری به ۴ شکل هستند: الف) مدل انسداد کامل، ب) مدل انسداد میانه، ج) مدل انسداد استاندارد و د) مدل تشکیل لایه یک (Peng and Tremblay, 2008). معادلات ساده شده خطی برای هر مدل به‌صورت زیر هستند

$$\ln(J) = \ln(J_0) - K_{comp} \times t \quad (14)$$

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + K_{int.} \times t \quad (15)$$

$$\frac{1}{J^{1/2}} = \frac{1}{J_0^{1/2}} + K_{st.} \times t \quad (16)$$

$$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + K_c \times t \quad (17)$$

که در آنها

J_0 و J به‌ترتیب شار تراوایی در زمان t و شار تراوایی اولیه هستند. $K_{comp.}$, $K_{int.}$, $K_{st.}$, K_c ضرایب ثابت مربوط به

شکل ۲ نمای کلی سیستم اولترافیلتراسیون غشایی را نشان می‌دهد. از ماژول غشایی مشابه تست شار تراوایی آب خالص استفاده شده است. پس از تست فشردگی اولترافیلتراسیون آب-نفت در اختلاف فشار و شدت جریان خوراک به‌ترتیب ۴۰۰ KPa و $200 ml/min$ انجام شد.

از حداکثر شدت جریان مایع در پوسته ماژول استفاده شد تا میزان رسوب‌گذاری نفت بر سطح غشاهای به‌حداقل برسد. غلظت نفت در خوراک و جریان با دستگاه اسپکتروفتومتر UV مدل PerkinElmer, Lambda-35 اندازه‌گیری می‌شود. برای ۵ غلظت استاندارد امولسیون آب-نفت نمودار جذب در $\lambda_{max}=270 nm$ به‌دست آمده است (Ge et al., 2017).

از این نمودار برای تعیین غلظت در مراحل مختلف آزمایش جداسازی استفاده می‌شود. میزان پس‌زنی نفت با معادله زیر به‌دست می‌آید

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (12)$$

که در آن

C_f و C_p به‌ترتیب نشان‌دهنده غلظت نفت در جریان تراوش شده از غشا و در جریان خوراک برحسب میلی‌گرم در لیتر هستند.

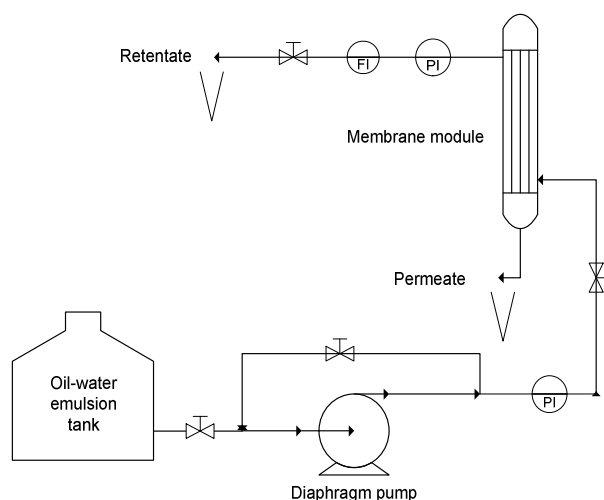


Fig. 2. Schematic of the ultrafiltration set-up
شکل ۲- نمای کلی سیستم اولترافیلتراسیون غشایی

¹ Flux Recovery Ratio (FRR)

مدل‌های انسداد هستند. بر اساس روابط انسداد با رسم عبارت‌های $\ln(J)$, $(1/J)$, $(1/J^{1/2})$, $(1/J^2)$ مستقیمی با شیب‌های K_{cpm} , K_{int} , K_{st} , K_c و عرض از مبدهای $(\frac{1}{J_0})$, $(\frac{1}{J_0^{1/2}})$, $(\frac{1}{J_0^2})$ به دست می‌آیند. با رگرسیون خطی داده‌ها برای هر مدل می‌توان ضریب هم‌بستگی R^2 برای هر مدل را به دست آورد که با مقایسه آنها مدل انسداد مشخص می‌شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی دیاگرام سه فازی و رفتار ترمودینامیکی محلول‌های پلیمری: در حقیقت طراح و ساختار غشای الیاف توخالی با کنترل سرعت جداسازی فازی حین فرایند ساخت مشخص می‌شوند. باید یادآوری کرد که افزودن غیرحلال به محلول پلیمری می‌تواند سرعت جداسازی فازی را افزایش دهد که در تولید ساختاری باز با حفره‌های بندانگشتی بزرگ نقش به‌سزایی دارد (Yeow et al., 2003).

در این پژوهش اثر نسبت وزنی PAI/SPEEK در محلول پلیمری بر دیاگرام سه فازی با اندازه‌گیری نقاط ابری شدن بررسی شد و نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود با افزودن مقدار SPEEK نمودار فازی به سمت محور پلیمر حلال حرکت می‌کند که نشان‌دهنده خاصیت غیرحلالی SPEEK در محلول بوده و می‌تواند سرعت جداسازی فازی را افزایش دهد. بنابراین می‌توان گفت با افزودن مقدار بیشتر SPEEK به محلول پلیمری میزان آب کمتری برای ابری شدن محلول پلیمری نیاز است. با توجه به شکل ۴ در غلظت ثابت ۱۴ درصد وزنی پلیمر مقدار آب مورد نیاز برای ابری شدن محلول‌های با نسبت ۱۰۰/۵، ۹۵/۵ و ۸۵/۱۵ از PAI/SPEEK به ترتیب برابر با ۸، ۶/۲ و ۳/۲ است. این شرایط نشان می‌دهد که افزودن بیشتر SPEEK باعث کاهش قدرت حلال شده و به ناپایداری بیشتر ترمودینامیکی محلول منجر شده است. برای بررسی کمی پایداری

۲-۸- سیستم بیوراکتور غشایی مورد استفاده: یک بیوراکتور غشایی از نوع جانبی شامل محفظه مخزن هوادهی و مخزن پساب نفتی که مواد امحاکنده نفت OSEII با غلظت‌های مختلف در آن قرار گرفت. مائول غشایی، توزیع‌کننده هوا برای هوادهی سیستم و یک پمپ برای ایجاد مکش از غشا است. شمای از بیوراکتور غشایی جانبی به کار رفته در این پژوهش شکل ۳ نمایش داده شده است.

پساب نفتی از کارخانه گاز مایع ۹۰۰ (NGL 900) گچساران تهیه شد. مشخصات پساب نفتی مورد استفاده در جدول ۵ آمده است.

ابتدا پساب به مخزن سیستم بیوراکتور وارد شد و سپس سیستم یک بار با پمپ هوادهی شد و در زمان‌های متفاوت ۲، ۴، ۶ و ۸ ساعت پارامترهای پساب (COD, Oil-water, TSS, pH, DO) و

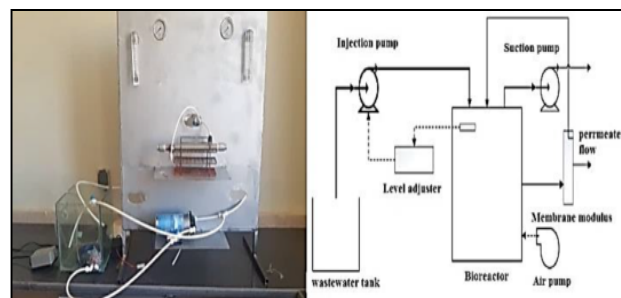


Fig. 3. Scheme of lateral membrane bioreactor used in this study

شکل ۳- شمایی از بیوراکتور غشایی جانبی به کار رفته در این پژوهش

جدول ۵- مشخصات پساب نفتی مورد استفاده

Table 5. Specifics of oil effluent used

Sample	COD (mg/L)	Oil-water	Tss (mg/L)	pH	DO (mg/L)	NTU (mg/L)	MLSS (mg/L)	MVLS (mg/L)
Primary effluent	4803	1635	467	7.3	3.8	405	4600	2898



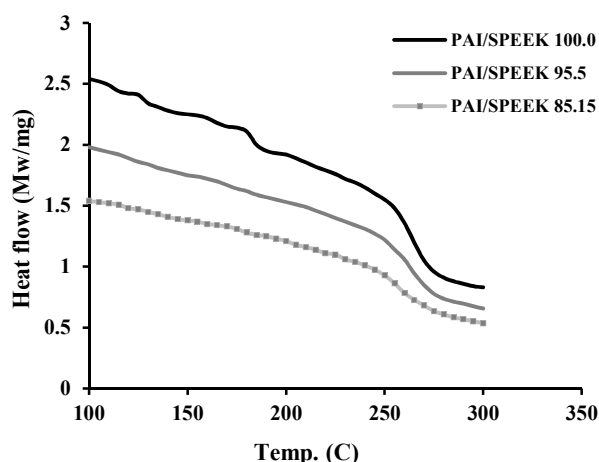


Fig. 5. Differential scanning calorimetry curves for blend PAI/SPEEK membranes

شکل ۵- منحنی‌های DSC غشاهای مخلوطی PAI/SPEEK

همان طور که از شکل دیده می‌شود برای مخلوط‌های پلیمری تولید شده تنها یک دمای انتقال شیشه‌ای مشاهده شد که نشان‌دهنده سازگاری مخلوط‌های پلیمری PAI/SPEEK تا نسبت ۸۵/۱۵ است که برای ساخت غشاهای الیاف توخالی مناسب است. باید خاطر نشان ساخت که محلول‌های پلیمری تولید شده با نسبت‌های متفاوت حداقل برای مدت ۷ روز پایدار بودند و هیچ‌گونه ناحیه دوفازی در محلول مشاهده نشد. غشای ساده PAI مقدار Tg برابر ۲۶۵ درجه سلسیوس نشان داد که با مقدار گزارش شده قبلی هم‌خوانی خوبی دارد (Wang et al., 2007). با افزایش مقدار SPEEK در محلول مقدار Tg مقداری کاهش نشان داد. غشای مخلوطی تهیه شده با نسبت PAI/SPEEK برابر ۸۵/۱۵ مقدار Tg تقریباً ۲۵۲ درجه سلسیوس نشان داد. در نتیجه می‌توان گفت که غشاهای پلیمری تولید شده تا نسبت ۸۵/۱۵ از PAI/SPEEK سازگاری خوبی نشان دادند اما ممکن است نسبت‌های بیشتر این دو پلیمر منجر به ناسازگاری شده و در نمودارهای DSC دو مقدار برای Tg ظاهر شود.

۳-۳- آنالیز میکروسکوپی الکترونی روبشی غشاهای الیاف توخالی: تصاویر میکروسکوپی غشاهای الیاف توخالی مخلوطی تولید شده در شکل ۶ نشان داده شده است.

قطر خارجی تقریبی غشاهای الیاف توخالی ۵/۶۵ میلی‌متر و قطر داخلی آنها ۰/۴ میلی‌متر است. در حقیقت ساختار نهایی غشاهای پلیمری که به روش جداسازی فازی تهیه می‌شوند توسط دو

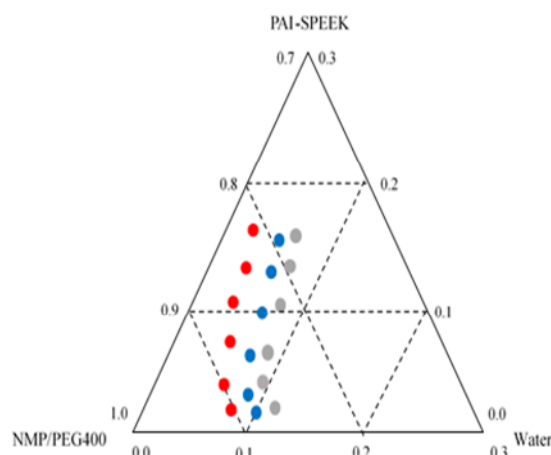


Fig. 4. Effect of PAI/SPEEK ratio on ternary phase diagram of polymer/solvent-additive/water system at 25 °C: (●) PAI/SPEEK 100.0, (●) PAI/SPEEK 95.5 and (●) PAI/SPEEK 85.15

شکل ۴- اثر نسبت PAI/SPEEK بر دیگرام سه فازی پلیمر-حلال-

آب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس: (●) PAI/SPEEK 100.0, (●)

PAI/SPEEK 95.5 و (●) PAI/SPEEK 85.15

ترمودینامیکی محلول پارامتر پیشرفت ترمودینامیکی محلول (T) محاسبه شده و نتایج در جدول ۶ نشان داده شده است.

با افزودن نسبت PAI/SPEEK در محلول تا ۹۵/۵ تغییر قابل توجهی در MG مشاهده نمی‌شود. اما افزودن این مقدار به ۸۵/۱۵ منجر به افزایش شدید پارامتر پیشرفت ترمودینامیکی از ۱۹/۷ به ۶۹ شده است که نشان‌دهنده جامد شدن سریع غشا در حین فرایند جداسازی فازی است. در این حالت انتظار می‌رود غشاهایی بسیار متخلخل با حفره‌های بندانگشتی بزرگ تولید شوند. ۲-۳- بررسی سازگاری پلیمری PAI-SPEEK: به‌طور کلی بررسی رفتار حرارتی مخلوط‌های پلیمری بروش DSC روشی مناسب برای بررسی سازگاری مخلوط‌ها است. شکل ۵ نمودارهای DSC برای غشاهای مخلوطی PAI/SPEEK را نشان می‌دهد.

جدول ۶- مشخصات ترمودینامیکی محلول‌های ریسندگی الیاف توخالی

Table 6. Thermodynamic characteristics of the spinning solutions

Membrane	MG	DSBC (%)	$\delta_{\text{NMP/SPEEK}}$	$X_{\text{NMP/SPEEK}}$	T
M1	1.5	0	-	-	-
M2	1.3	13.3	60.4	1.48	19.7
M3	0.8	46.6	60.4	1.48	69



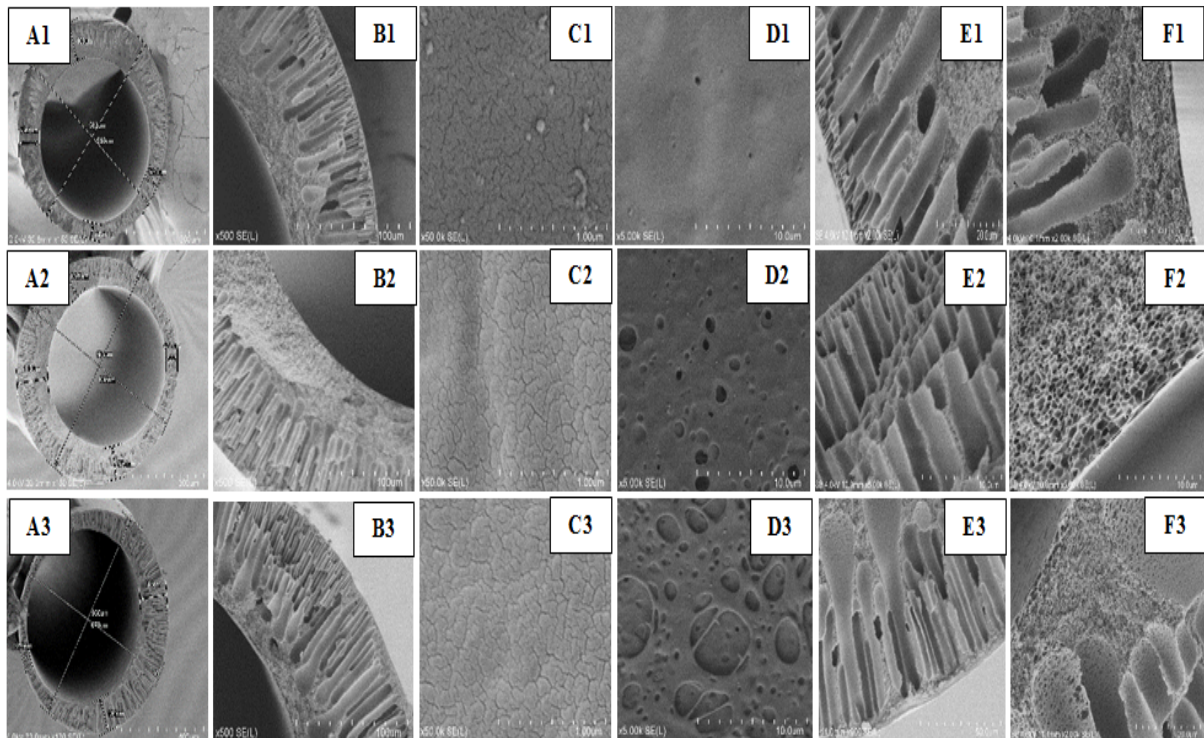


Fig. 6. FESEM micrographs of PAI-SPEEK hollow fiber membranes: 1) PAI/SPEEK 100.0, 2) PAI/SPEEK 95.5, 3) PAI/SPEEK 85.15, A and B) cross section, C) outer surface, D) inner surface, E) outer layer and F) inner layer

شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی غشاهای الیاف توخالی مخلوطی PAI/SPEEK تولید شده (۱) PAI/SPEEK 100/0، (۲) PAI/SPEEK 95.5

(۳) PAI/SPEEK 85.15، A و B) سطح مقطع عرضی (C) سطح خارجی (D) سطح داخلی (E) لایه خارجی (F) لایه داخلی

و مقاومت انتقال جرم کمتری در فرایند جداسازی نشان می‌دهند. در پژوهشی بر روی غشاهای پلی وینیلیدن فلوراید^۱ مشخص شد که با افزودن ۳ درصد وزنی غیرحلال اسید فسفریک به محلول پلیمری ساختاری بندانگشتی تولید شد که غشاها تخلخل بیشتر و مقاومت کمتری نسبت به افزودنی‌های گلیسرول و آب نشان دادند (Bowen et al., 2005).

از شکل مشاهده می‌شود که غشای تولید شده با نسبت ۸۵/۱۵ دارای پوسته سطحی ضخیم تری نسبت به دیگر غشاها است. با توجه به جدول ۷ دیده می‌شود که با افزایش مقدار SPEEK به محلول پلیمری میزان ویسکوزیته محلول افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند منجر به کاهش سرعت جامد شدن غشا در مراحل اولیه فرایند جداسازی فازی شده و پوسته ضخیم تر سطحی تولید کند. در واقع افزایش ویسکوزیته محلول باعث کاهش سرعت نفوذ حلال از محلول به حمام انعقاد و همچنین کاهش سرعت نفوذ آب از حمام انعقاد به محلول پلیمری می‌شود. همچنین می‌توان گفت حضور

اثر ترمودینامیکی و سینتیکی کنترل می‌شود. شرایط ناپایدار ترمودینامیکی محلول باعث تشکیل ساختاری باز با حفره‌های بندانگشتی می‌شود در حالی که محلول پلیمری با ویسکوزیته بالا (اثر سینتیکی) می‌تواند ساختاری اسفنجی تشکیل دهد (Wang et al., 2007).

با مشاهده تصاویر سطح مقطع غشاها دیده می‌شود که با افزایش نسبت PAI/SPEEK حفره‌های بندانگشتی بزرگتری از سطح خارجی به سمت ضخامت غشا رشد کردند. از آنجایی که محلول تولید شده با نسبت ۸۵/۱۵ از PAI/SPEEK بیشترین مقدار پارامتر پیشرفت ترمودینامیکی را نشان داد، می‌توان گفت در این حالت اثر ترمودینامیکی بر اثر سینتیکی محلول غالب بوده و ساختاری باز با حفره‌های بندانگشتی بزرگ تشکیل شده است. در پژوهش‌های گذشته ساختار مشابه با حفره‌های بندانگشتی بزرگ برای غشاهای مخلوطی PAI با SPEEK گزارش شده است (Fontananova et al., 2006). باید خاطر نشان ساخت که غشاهای با ساختار باز مقدار تخلخل بیشتری نسبت به ساختار اسفنجی دارد

¹ Poly Vinilidene Floride (PVDF)

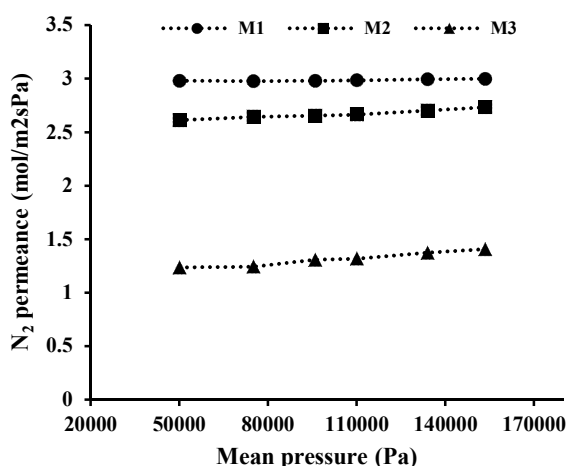


جدول ۷- مشخصات غشاهای الیاف توخالی مخلوطی PAI/SPEEK

Table 7. Characteristics of PAI-SPEEK hollow fiber membranes

Characteristic	M1	M2	M3
N ₂ permeance @ 100 kPa (GPU)	96.4	85.6	40.9
Mean pore size (nm)	12	30	81
Effective surface porosity (ϵ/lp) (m ⁻¹)	39.2	15.7	1.94
Water contact angle (°)	74.3±1.14	68.3±1.52	58.18±3.82
Overall porosity (%)	73	74	79
Collapsing pressure (kPa)	850	750	700
Pure water flux @ 400 kPa (L/m ² h)	15.8	27.5	39.6
Hydraulic resistance (Rm) (m ² h kPa/L)	23.5	15.6	10.4
Flux recovery ratio (FRR) (%)	75.8	83.6	92.4

غشای تولید شده ساده بدون SPEEK مقدار تراوایی بیشتری نشان داد که به دلیل تشکیل پوسته سطحی خارجی نازکتر است. اگرچه غشاهای تولید شده با SPEEK ساختاری بازتر با حفره‌های بندانگشتی نشان دادند کاهش تراوایی نیتروژن مربوط به پوسته ضخیم تر سطحی است. از شیب و عرض از مبدأ خطوط تراوایی غشاها برای اندازه‌گیری اندازه روزه و تخلخل سطحی استفاده شده است. غشاهای تولید شده با SPEEK دارای خطوط تراوایی با شیب بیشتر هستند که نشان‌دهنده غالب بودن جریان پویزل بر نادن در این غشاها است. این اثر تأییدکننده حفره‌های بزرگتر سطح خارجی است. از طرفی تشکیل لایه سطحی ضخیم تر باعث کاهش تخلخل سطحی شده است.

Fig. 7. N₂ permeance of PAI-SPEEK hollow fiber membranes as a function of mean pressure

شکل ۷- شار تراوایی نیتروژن غشاهای الیاف توخالی مخلوطی PAI-SPEEK

افزودنی آب‌دوست SPEEK زمان لازم برای تبادل حلال- غیرحلال را افزایش می‌دهد که می‌تواند منجر به تشکلی پوسته سطحی ضخیم تر شود (Khayet et al., 2002). ساختار مشابهی برای غشای پلی اتر سولفون سولفون شده به دست آمد که غشاها پوسته سطحی ضخیم تر و زیر لایه بندانگشتی داشتند (Song et al., 2016).

از تصاویر سطح داخلی مشخص است که یک لایه اسفنجی تشکیل شده است که به دلیل کاهش سرعت جداسازی فازی از سمت تیوب الیاف است. از آنجایی که محلول ۷۰ درصد وزنی حلال NMP به عنوان سیال حفره استفاده شده است کاهش سرعت جداسازی فازی از سمت تیوب باعث حذف پوسته سطحی داخلی تشکیل لایه اسفنجی شده است. در واقع حذف پوسته سطحی داخلی باعث کاهش مقاومت انتقال جرم غشا شده و در افزایش شار تراوایی نقش عمده‌ای دارد.

۳-۴- مشخصات غشاهای الیاف توخالی مخلوطی PAI/SPEEK: هدف اصلی این پژوهش بهبود ساختار غشاهای الیاف توخالی مخلوطی PAI-SPEEK برای تصفیه پساب‌های نفتی و روغنی است. با تغییر نسبت PAI/SPEEK در محلول‌های پلیمری غشاها به روش جداسازی فازی تولید شدند و با آزمون‌های مختلف مشخصه‌یابی شدند که نتایج در جدول ۷ آمده است.

۳-۵- تراوایی نیتروژن غشاها: با انجام تست تراوایی گازی مقدار تراوایی نیتروژن و اندازه متوسط روزه سطحی و تخلخل مؤثر سطحی غشاها به دست آمدند و نتایج در جدول ۸ نشان داده شده است. شکل ۷ شار تراوایی نیتروژن غشاهای مخلوطی به صورت تابعی از فشار متوسط را نشان می‌دهد.



SPEEK در جدول ۹ نشان داده شده است. از آنجایی که تخلخل کلی نشان‌دهنده درصد فضای خالی درون غشا است بنابراین ساختار غشای تولید شده در مقدار تخلخل نقش به‌سزایی دارد (Mansourizadeh and Ismail, 2012).

به‌طور کلی غشاهای با ساختار اسفنجی درجه تخلخل کمتری نسبت به غشاهای با ساختار بندانگشتی نشان می‌دهند. همان‌طور که قبلاً ساختار غشاها تشریح شد غشای تولید شده با SPEEK بیشتر حفره‌های بندانگشتی بزرگتری نشان داد که در افزایش تخلخل کلی غشاها نقش اساسی دارد. غشای تولید شده با نسبت ۸۵/۱۵ تخلخل ۷۹ درصد دارد، در حالی که غشای ساده تخلخل ۷۳ درصد نشان داد. به‌منظور کاهش مقاومت غشا و افزایش شار تراوایی تخلخل بیشتر غشاهای آب‌دوست مورد نیاز است.

مقاومت مکانیکی غشاهای مخلوطی الیاف توخالی تولید شده با تست‌های فشار تخریب و استحکام کششی بررسی شده است. نتایج فشار تخریب غشاها در جدول ۹ نشان داده شده‌اند. با افزودن مقدار بیشتر SPEEK در محلول پلیمری غشاها فشار تخریب کمتر نشان دادند. غشای تولید شده ساده PAI و تولید شده با نسبت ۸۵/۱۵ از PAI/SPEEK به ترتیب فشار تخریب ۸۵۰ و ۷۰۰ کیلوپاسکال دارند. می‌توان گفت که به‌طور کلی افزودن گروه‌های آب‌دوست در ساختار غشا در کاهش مقاومت مکانیکی نقش مهمی دارد (Song et al., 2016). در حقیقت افزودن گروه سولفونیک اسید در ساختار پلیمر باعث اثرات تجمعی و انبساط ساختار غشا می‌شود که منجر به کاهش مقاومت مکانیکی می‌شود (Guan et al., 2005).

همچنین تشکیل حفره‌های بندانگشتی بزرگ برای غشای تولید شده با SPEEK بیشتر در کاهش مقاومت مکانیکی نقش به‌سزایی دارد. باید یادآوری کرد که غشاهای با ساختار اسفنجی، مقاومت مکانیکی بیشتری نسبت به غشاها با ساختار بندانگشتی دارند (Zhu et al., 2017). به‌منظور بررسی بیشتر مقاومت مکانیکی غشاها مدول یانگ و کشش در نقطه پارگی غشاها اندازه‌گیری شد که در جدول ۹ نشان داده شده است.

با افزایش نسبت PAI/SPEEK غشاها مدول یانگ کوچکتری نشان دادند که نشان‌دهنده خاصیت سختی کمتر الیاف است. غشای تولید شده با نسبت ۸۵/۱۵، خاصیت شکنندگی بیشتری دارند که به‌دلیل ساختار باز غشا تولید شده است.

۳-۶- بررسی میزان آب‌دوستی غشاهای تولید شده: آب‌دوستی غشاهای مخلوطی PAI-SPEEK با اندازه‌گیری زاویه تماس سطحی با آب بررسی شده و نتایج در جدول ۸ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود با افزایش مقدار SPEEK در محلول پلیمری مقدار زاویه تماس به مقدار زیادی کاهش نشان داده است. می‌توان گفت جهت‌گیری گروه‌های آب‌دوست سولفونیک اسید به سمت آب حین ساخت غشا باعث افزایش آب‌دوستی سطحی شده است. استفاده از نسبت ۸۵/۱۵ از PAI/SPEEK در محلول پلیمری باعث کاهش زاویه تماس سطحی از ۷۴ به ۵۸ درجه شده است که نشان‌دهنده افزایش قابل توجه آب‌دوستی غشاها است. در واقع افزایش آب‌دوستی سطحی نقش قابل توجهی در افزایش شار تراوایی آب در عملیات جداسازی امولسیون‌های نفتی دارد. شکل ۸ تغییرات زاویه تماس سطحی غشاها با زمان تماس با قطره آب را نشان می‌دهد.

۳-۷- تخلخل کلی و مقاومت مکانیکی غشاهای الیاف توخالی: مقدار درجه تخلخل کلی غشاهای الیاف توخالی مخلوطی PAI-

جدول ۸- مقاومت کششی غشاهای الیاف توخالی مخلوطی PAI-SPEEK

Table 8. Mechanical strength of PAI-SPEEK hollow fiber membranes

Membrane	Young's modulus (MPa)	Strain at break (%)
M1	229.1±7.0	38.8±0.7
M2	217.2±6.5	40.5±1.8
M3	181.6±9.2	29.2±1.4

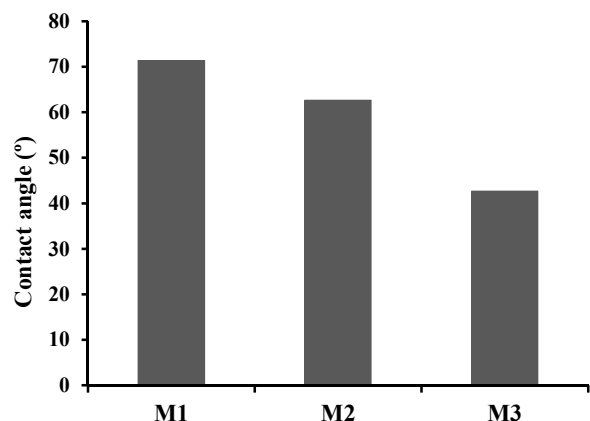


Fig. 8. Water contact angle vs. contact time of the PAI-SPEEK hollow fiber membranes

شکل ۸- زاویه تماس سطحی غشاها تابعی از زمان تماس با آب

جدول ۹- پارامترهای مدل‌های انسداد روزنه‌های سطحی برای غشاهای الیاف توخالی PAI-SPEEK

Table 9. Parameters of various fouling mechanisms for blend hollow fiber membranes PAI-SPEEK

Membrane	Complete blocking			Intermediate blocking			Standard blocking			Cake filtration		
	R^2	$\ln(J_0)$	$K_{comp} \times 10^{-3}$	R^2	$1/J_0$	$K_{int} \times 10^{-3}$	R^2	$1/J_0^{1/2}$	$K_{st} \times 10^{-3}$	R^2	$1/J_0^2$	$K_c \times 10^{-5}$
M1	0.925	2.65	1.6	0.948	0.7	0.1	0.938	0.26	0.2	0.962	0.005	2
M2	0.877	3.26	1.2	0.904	0.04	0.05	0.890	0.19	0.1	0.927	0.0014	0.5
M3	0.912	3.6	9.8	0.928	0.03	0.02	0.920	0.17	0.07	0.942	0.0008	0.1

در واقع در عملیات فشرده‌گی حفره‌های بندانگشتی فشرده شده و به هم نزدیک‌تر می‌شوند که ساختاری پایدار و متراکم‌تر با تراوایی کمتر ایجاد می‌شود (Zhu et al., 2017). شار تراوایی آب خالص غشاها به صورت تابعی از اختلاف فشار دو طرف غشا در شکل ۱۰ نشان داده شده است. در مقایسه با دیگر غشاها مشاهده می‌شود که غشای تولید شده با نسبت ۸۵/۱۵، بیشترین شار تراوایی به دلیل آب‌دوستی بیشتر و تخلخل بیشتر دارد.

برای غشای ساده و توسعه‌یافته با نسبت ۸۵/۱۵ به ترتیب شار آب خالص ۱۵/۸ و ۶/۳۹ L/m² h در اختلاف فشار ۴۰۰ KPa به دست آمده است. در پژوهش‌های گذشته نیز افزایش شار آب با افزودن SPEEK به غشاهای پلی سولفون و سلولز استات و پلی اتر ایمید گزارش شده است (Zhu et al., 2017).

از شیب خطوط تراوایی آب خالص برای محاسبه مقاومت هیدرولیک غشاها استفاده شد و نتایج در جدول ۹ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود با افزایش SPEEK مقاومت هیدرولیک

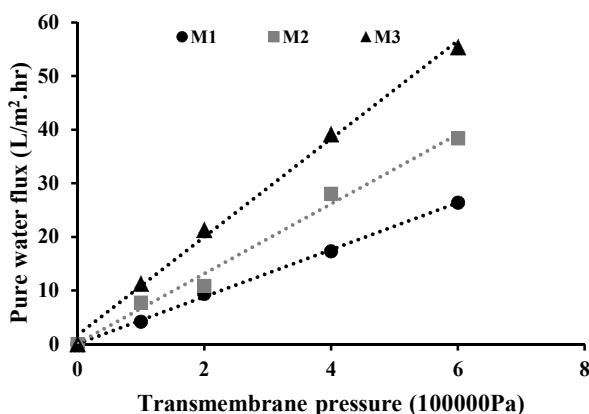


Fig. 10. Pure water flux as a function of TMP for the blend PAI-SPEEK hollow fiber membranes

شکل ۱۰- شار آب خالص غشاهای مخلوطی PAI-SPEEK تابعی از اختلاف فشار دو طرف غشا

۳-۸- تست‌های فشرده‌گی و شار آب خالص غشاهای الیاف توخالی: تست فشرده‌گی غشاها با آب مقطر در فشار ۴۰۰ کیلوپاسکال انجام شد تا غشاها به ساختاری پایدار برای انجام تست اولترافیلتراسیون آب-نفت برسند. همچنین تست فشرده‌گی می‌تواند معیاری از مقاومت مکانیکی غشاها باشد (Guan et al., 2005). شار تراوایی آب خالص غشاها به صورت تابعی از زمان فشرده‌گی در شکل ۹ نشان داده شده‌اند.

شار آب غشاها در مدت زمان ۲/۵ ساعت از عملیات کاهش تدریجی نشان داد و سپس به حالت پایدار با کمترین تغییرات رسیده است. شار آب غشای ساده از ۱۹/۲ به ۱۵ L/m² h رسیده است که تقریباً ۲۱ درصد کاهش شار نشان می‌دهد. از طرفی غشای تولید شده با نسبت ۸۵/۱۵ از PAI/SPEEK کاهش شار ۲۴ درصد نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل ساختار باز با حفره‌های بندانگشتی و فشرده‌گی بیشتر غشا باشد.

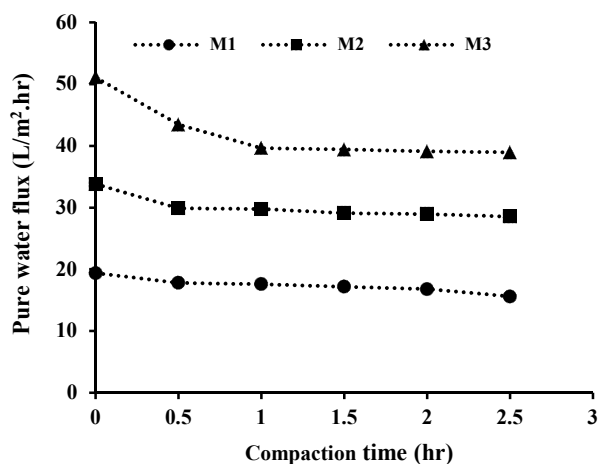


Fig. 9. Pure water flux as a function of compaction time for the blend PAI-SPEEK hollow fiber membranes

شکل ۹- شار آب خالص غشاهای مخلوطی PAI-SPEEK به صورت تابعی از زمان فشرده‌گی



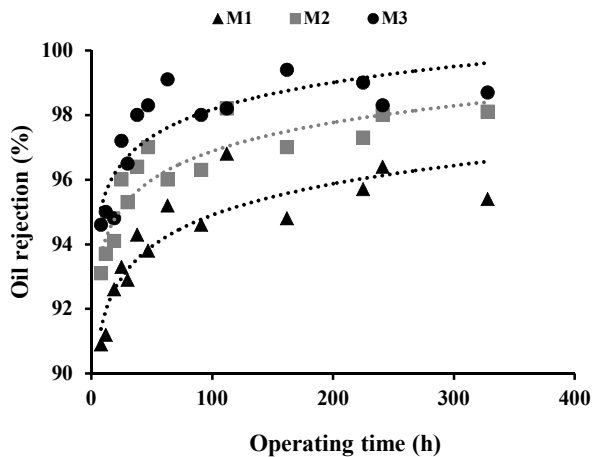


Fig. 11. Oil rejection of the blend PAI-SPEEK membranes as a function of operating time

شکل ۱۱- درصد پس‌زنی نفت غشاهای الیاف توخالی در عملیات

اولترافیلتراسیون غشایی

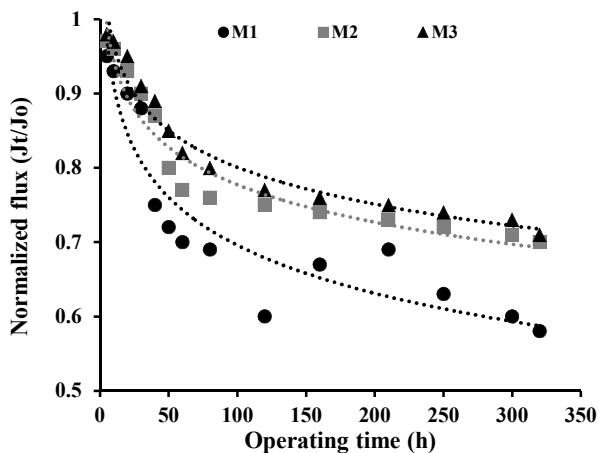


Fig. 12. Normalized flux of the blend membranes as a function of operating time

شکل ۱۲- شار تراوایی نرمال شده غشاهای الیاف توخالی مخلوطی

در عملیات اولترافیلتراسیون غشایی

مشاهده می‌شود که سرعت کاهش شار تراوایی برای غشای ساده PAI نسبت به غشای تولید شده با SPEEK شدیدتر است. پس از ۲۰۰ دقیقه از عملیات جداسازی غشای ساده تقریباً ۴۰ درصد کاهش شار تراوایی نشان داد در حالی که غشاهای M2, M3 به ترتیب ۲۰ و ۳۰ درصد کاهش شار نشان دادند. بنابراین می‌توان گفت که غشای ساده با آب‌دوستی کمتر تمایل به تشکیل لایه رسوبی نفتی بیشتری نسبت به غشاهای تولید شده با SPEEK دارد. نتایج مشابهی برای کاهش شار غشاهای توسعه‌یافته آب‌دوست

غشاهای به شدت کاهش یافته که به دلیل افزایش ساختار آب‌دوست غشا است.

۳-۹- کارایی جداسازی امولسیون آب-نفت با استفاده از غشاهای الیاف توخالی مخلوطی PAI-SPEEK: در غلظت ثابت نفت در امولسیون برابر ۱۰۰۰ ppm و اختلاف فشار ثابت KPa ۴۰۰ و شدت جریان ثابت خوراک در ماژول غشایی ۲۰۰ ml/min آزمون اولترافیلتراسیون غشایی انجام شده است. شکل ۱۱ میزان پس‌زنی نفت غشاهای مخلوطی PAI-SPEEK به صورت تابعی از زمان عملیات جداسازی را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود پس از زمان مشخص همگی غشاهای درصد پس‌زنی نفت بیش از ۹۵ درصد نشان دادند. غشای ساده PAI بیشترین درصد پس‌زنی نفت تقریباً ۹۹ درصد پس از ۱۵۰ دقیقه از عملیات نشان داد که می‌تواند به دلیل ساختار غشا با روزه‌های کوچکتر سطحی باشد. با توجه به اینکه همه غشاهای در شرایط عملیاتی یکسان استفاده شده‌اند غشاهای تولید شده با SPEEK به دلیل داشتن روزه‌های سطحی بزرگتر درصد پس‌زنی نفت کمتری نشان دادند.

در شکل ۱۱ مشخص است که درصد پس‌زنی به تدریج در مدت زمان ۲۰۰ دقیقه از عملیات افزایش نشان داده است که این پدیده می‌تواند تأییدکننده تشکیل تدریجی لایه رسوبی نفتی روی سطح خارجی غشاها باشد. در حقیقت کاهش شار تراوایی و افزایش درصد پس‌زنی غشاهای اولترافیلتراسیون می‌تواند به دلیل رسوب‌گذاری سطحی غشا با ذرات معلق باشد که می‌تواند باعث کوچک شدن روزه‌های سطحی و مسدود شدن آنها با تشکیل لایه کیک مانند شود.

شکل ۱۲ شار نرمال شده غشاهای به صورت تابعی از زمان عملیات جداسازی امولسیون آب-نفت را نشان می‌دهد. شار نرمال شده شار تراوایی در هر زمان نسبت به شار در لحظه اولیه است.

مشاهده می‌شود که سرعت کاهش شار تراوایی غشاهای در مراحل اولیه جداسازی بیشتر بوده که به تدریج کاهش یافته و به حالتی پایدار رسیده است. این کاهش شار تراوایی غشاهای به تشکیل لایه رسوبی سطحی مربوط است. در حقیقت تفاوت شار تراوایی غشاهای به میزان آب‌دوستی و توزیع اندازه روزه‌های سطحی و تشکیل لایه رسوبی بستگی دارد (Chakrabarty et al., 2008).

مدل‌های انسداد در رسوب‌گذاری و کاهش شار تراوایی مشارکت دارند.

در مدل تشکیل لایه کیک‌کی شکل قطرات نفتی بزرگتر از روزه‌های سطحی بروی سطح تجمع می‌کنند که باعث تشکیل یک لایه مقاومتی اضافی می‌شود. در نتیجه رشد این لایه مقاومتی با زمان عملیات جداسازی در کاهش شار تراوایی نقش به‌سزایی دارد. تشکیل لایه کیک مانند در واقع یک فرایند برگشت پذیر است که با شستشوی سطحی غشا قابل حذف است. از طرفی انسداد حفره‌های غشا با رسوب قطرات ریز نفتی بر دیواره حفرات فرایندی برگشت‌ناپذیر است که باعث کاهش طول عمر غشا و افزایش هزینه‌های عملیاتی می‌شود (Abdallah et al., 2018).

مقدار Kc, Kst, Kint, Kcopm. برای غشاها در جدول ۹ نشان داده شده‌اند. این پارامترها نشان‌دهنده شرایط فیزیکی مدل‌های انسداد هستند. در واقع بزرگی این پارامترها نشان‌دهنده شدت رسوب‌گذاری سطحی غشاها است (Yin et al., 2016). از بین غشاها مشاهده می‌شود غشای تولید شده با نسبت ۸۵/۱۵ کمترین مقدار Kc, Kst, Kint, Kcopm. را دارد که نشان‌دهنده تمایل اندک این غشا برای رسوب‌گذاری نفتی است که به ساختار توسعه یافته با آب‌دوستی بالای غشا مربوط است.

۳-۱۰- بررسی عملکرد بیوراکتور غشایی برای تصفیه پساب نفتی: در این پژوهش بررسی عملکرد غشای بهینه شده الیاف توخالی آلیاژی پلی آمید ایمید پلی (اتراکتون) سولفون شده با نسبت ۸۵/۱۵ برای تصفیه پساب‌های نفتی با استفاده از فرایند بیوراکتور غشایی بررسی شد. پس از بهینه سازی، پساب نفتی در شرایط بهینه (بهترین شرایط پارامترهای پساب COD, Oil-water, TSS, pH, DO و NTU, MLSS و MLVSS)، بهترین زمان (۸ ساعت) هوادهی و غلظت OSEII از غشاهای الیاف توخالی عبور داده شود و پارامترهای مختلف پساب در شرایط مورد اندازه‌گیری شود.

همان طور که مشاهده می‌شود عملکرد غشای PAI نسبت به غشای PAI-SPEEK عملکرد بهتری در تصفیه پساب نفتی دارد که می‌تواند به دلیل ساختار غشا با روزه‌های کوچکتر سطحی باشد. با توجه به اینکه همه غشاها در شرایط عملیاتی یکسان استفاده شدند غشاهای تولید شده با SPEEK به دلیل داشتن روزه‌های سطحی بزرگتر عملکرد ضعیف‌تری نسبت به غشا PAI دارد. جدول ۱۰ نتایج مربوط به عملکرد غشاهای الیاف توخالی در زمان‌های

PVDF در عملیات اولترافیلتراسیون امولسیون روغن موتور - آب به‌دست آمده است (Rajasekhar et al., 2015).

باید خاطر نشان کرد که پژوهش‌ها در زمینه غشاهای مخلوطی الیاف توخالی برای جداسازی امولسیون‌های آب-نفت بسیار اندک است. غالب پژوهش‌های آزمایشگاهی در مورد غشاهای صفحه‌ای است و نتایج خوبی گزارش شده است. از آنجایی که غشاهای الیاف توخالی مقدار سطح بیشتر در واحد حجم مازول غشایی ایجاد می‌کنند بنابراین استفاده از آنها بسیار اقتصادی‌تر است. به‌منظور تهیه غشاهای توسعه یافته الیاف توخالی نه تنها ساختار پلیمر مورد استفاده بلکه شرایط ساخت و ریسندگی الیاف توخالی بسیار مهم است (Khayet, 2003). بنابراین غالب پژوهش‌های آزمایشگاهی روی غشاهای صفحه‌ای است که روش ساخت آسانی دارند. در این پژوهش سعی شد ساختار غشاهای الیاف توخالی مخلوطی PAI-SPEEK با کنترل ترکیب محلول‌های پلیمری و مشخصات سیستم ریسندگی الیاف توسعه داده شوند. در مقایسه با غشاهای مخلوطی گزارش شده در پژوهش‌های گذشته مشاهده می‌شود که غشای تولید شده با نسبت PAI/SPEEK برابر ۸۵/۱۵ با ساختار توسعه یافته نتایج قابل قبولی داشته است. غشای ساده PAI مقدار FRR برابر ۷۶ درصد و غشای توسعه یافته با SPEEK مقدار FRR برابر ۹۲ درصد نشان داد. این تأییدکننده خاصیت خوب ضد رسوب‌گذاری غشای تولید شده با SPEEK است که برای فرایند فیلتراسیون امولسیون‌های نفتی مناسب است.

به‌منظور تشخیص مکانیسم رسوب‌گذاری سطحی غشاها پارامترهای مربوط به مدل‌های انسداد روزه‌های سطحی توسط رگراسیون خطی داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمد. جدول ۹ مقدار ضریب هم‌بستگی R^2 و پارامترهای هر مدل برای هر سه غشای تولید شده را نشان می‌دهد. به‌طور کلی هر مدل انسداد که مقدار ضریب هم‌بستگی بیشتری نشان داد تأییدکننده مکانیسم رسوب‌گذاری سطحی غشا است (Roy et al., 2020). اما معمولاً ترکیبی از مدل‌های مختلف انسداد روزه‌ها برای تصفیه محلول‌های پیچیده اتفاق می‌افتد. با مقایسه مقدار R^2 برای غشاها مشاهده می‌شود که مدل تشکیل لایه کیک مانند فرایندی غالب برای هر سه غشای تولیدی است. از طرفی به دلیل اینکه مقدار R^2 برای همه مدل‌های انسداد تقریباً نزدیک به هم هستند می‌توان گفت که همه



جدول ۱۰- نتایج مربوط به عملکرد غشاهای الیاف توخالی در زمان‌های مختلف و فشار ۲ bar

برای تصفیه پساب‌های نفتی با استفاده از فرایند بیوراکتور غشایی

Table 10. Results related to the performance of hollow fiber membranes at different times and pressure 2 bar for the treatment of oil effluents using membrane bioreactor process

Feed IN	pH	NTU	TSS (mg/L)	Oil/water	COD (mg/L)	DO (mg/L)	MLSS (g/L)	MLVSS (g/L)
Time	6.7	77	76	36	145	1.8	7.7	3.4
5	6.8	4	7	8	9	1.7	3	1.2
%R	-	94.8	90.7	77.7	93.7	-	61.03	64.7
45	6.7	3	6	7	8	1.9	2.5	0.9
%R	-	96.1	92.1	80.5	94.9	-	67.5	70.5
75	6.7	3	6	5	5	1.8	2	0.9
%R	-	96.1	92.1	86.1	96.5	-	74	70.5
120	6.8	2	5	5	3	1.9	2	0.85
%R	-	97.4	93.4	86.1	97.9	-	74	70.58
180	6.8	2	3	3	2	2.1	1.8	0.8
%R	-	97.4	96	91.6	98.6	-	76.6	70.65

جدول ۱۱- نتایج مربوط به عملکرد غشاهای الیاف توخالی در فشارهای مختلف برای تصفیه پساب‌های نفتی با استفاده از فرایند بیوراکتور غشایی

Table 11. Results related to the performance of hollow fiber membranes at different pressures for the treatment of oil effluents using the membrane bioreactor process

Feed IN	pH	NTU	TSS (mg/L)	Oil/water	COD (mg/L)	DO (mg/L)	MLSS (g/L)	MLVSS (g/L)
P (bar)	6.7	77	76	36	145	1.8	7.7	3.4
6.7	6.9	2.3	2	2.5	3	2	1.3	0.83
6.9		97	97.3	93	97.9	-	83.11	70.60
	6.8	1.7	1.3	1.9	2	1.8	1	0.7
6.8		97.7	98.2	94.7	98.6	-	87	72
	6.9	1.1	0.9	1.2	1	2.1	0.8	0.57
6.9		98.5	98.6	96.6	99.3	-	87.1	75

۴- نتیجه‌گیری

آلودگی آب با ترکیبات نفتی یکی از مهم‌ترین معضلات محیط‌زیستی در کشورهای نفت خیز محسوب می‌شود، زیرا می‌تواند تأثیرات نامطلوبی بر سلامت انسان و محیط‌زیست بر جای بگذارد. هدف از انجام این پژوهش اصلاح و افزایش آب‌دوستی غشاهای الیاف توخالی آلیاژی پلیمری با (پلی‌اتراترکتون) سولفونه شده برای تصفیه پساب‌های نفتی با استفاده از فرایند بیوراکتور غشایی است که به‌طور آزمایشگاهی بررسی و نتایج زیر حاصل شد:

- افزایش آب‌دوستی سطحی نقش قابل توجه‌ای در افزایش شار تراوایی آب در عملیات جداسازی امولسون‌های نفتی دارد.

مختلف و فشار ۲ bar برای تصفیه پساب‌های نفتی با استفاده از فرایند بیوراکتور غشایی آمده است.

جدول ۱۱ نتایج مربوط به عملکرد غشاهای الیاف توخالی در فشارهای مختلف برای تصفیه پساب‌های نفتی با استفاده از فرایند بیوراکتور غشایی را نشان می‌دهد. عملکرد غشای PAI-SPEEK با نسبت ۸۵/۱۵ برای تصفیه پساب نفتی مجتمع گاز مایع پازنان در بیوراکتور غشایی استفاده شد. در فشار ۵ bar با افزودن ۳۰ میلی‌گرم در لیتر از آنزیم OSEII نسبت نفت به آب از ۳۶ به ۱/۲ کاهش پیدا کرد که در این شرایط درصد حذف نفت در آب ۹۷ درصد بود. در این کار حالت بهینه در شرایط افزودن OSEII و اعمال هوادهی حاصل شد.



- عملکرد غشای PAI-SPEEK با نسبت ۸۵/۱۵ برای تصفیه پساب نفتی مجتمع گاز مایع پازنان در بیوراکتور غشایی استفاده شد. در فشار ۵ bar با افزودن ۳۰ mg/L از آنزیم OSEII نسبت نفت به آب از ۳۶ به ۱/۲ کاهش پیدا کرد که در این شرایط درصد حذف نفت در آب ۹۷ درصد بود. در این کار حالت بهینه در شرایط افزودن OSEII و اعمال هوادهی حاصل شد.

۵- قدردانی

نویسندگان پژوهش از پالایشگاه گاز پازنان و دانشگاه آزاد اسلامی واحد گچساران به خاطر حمایت‌هایی که در انجام این پژوهش انجام دادند، تشکر و قدردانی می‌کنند. این پژوهش استخراج شده از پایان‌نامه دکتر است.

- با نسبت ۸۵/۱۵ از PAI/SPEEK، زاویه تماس آب غشا از ۷۴ درجه به ۵۸ درجه کاهش یافت که بهبود قابل توجهی در آب‌دوستی نشان داد.

- شار آب غشاها در مدت زمان ۲/۵ ساعت از عملیات کاهش تدریجی نشان داد و سپس به حالت پایدار با کمترین تغییرات رسید. غشای PAI ساده و غشا مخلوط PAI-SPEEK به ترتیب حدود ۳۵ و ۲۱ درصد کاهش شار آب را نشان دادند.

- غشای ساده PAI میزان FRR برابر ۷۶ درصد و غشای توسعه‌یافته با SPEEK مقدار FRR برابر ۹۲ درصد نشان داد. این تأییدکننده خاصیت خوب ضد رسوب‌گذاری غشای تولید شده با SPEEK است که برای فرایند فیلتراسیون امولسیون‌های نفتی مناسب است.

References

- Abdallah, H., Taman, R., Elgayar, D. & Farag, H. 2018. Antibacterial blend polyvinylidene fluoride/polyethyleneimine membranes for salty oil emulsion separation. *European Polymer Journal*, 108, 542-553.
- Ajdar, M., Azdarpour, A., Mansourizadeh, A. & Honarvar, B. 2019. Air gap membrane distillation of MEG solution using PDMS coated polysulfone hollow fiber membrane. *Polymer Testing*, 76, 1-9.
- Arthanareeswaran, G., Srinivasan, K., Mahendran, R., Mohan, D., Rajendran, M. & Mohan, V. 2004. Studies on cellulose acetate and sulfonated poly (ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes. *European Polymer Journal*, 40, 751-762.
- Bowen, W., Calvo, J. & Hernandez, A. 1995. Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 101, 153-165.
- Bowen, W. R., Cheng, S. Y., Doneva, T. A. & Oatley, D. L. 2005. Manufacture and characterisation of polyetherimide/sulfonated poly (ether ether ketone) blend membranes. *Journal of Membrane Science*, 250, 1-10.
- Chakrabarty, B., Ghoshal, A. & Purkait, M. 2008. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science*, 325, 427-437.
- Chang, S. 2014. Anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) for wastewater treatment. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 4(1), 42423.
- Fontananova, E., Jansen, J. C., Cristiano, A., Curcio, E. & Drioli, E. 2006. Effect of additives in the casting solution on the formation of PVDF membranes. *Desalination*, 192, 190-197.
- Ge, Q., Amy, G. L. & Chung, T. S. 2017. Forward osmosis for oily wastewater reclamation: multi-charged oxalic acid complexes as draw solutes. *Water Research*, 122, 580-590.
- Guan, R., Zou, H., Lu, D., Gong, C. & Liu, Y. 2005. Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics. *European Polymer Journal*, 41, 1554-1560.



- Hosseini, S. & Mansourizadeh, A. 2017. Preparation of porous hydrophobic poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) hollow fiber membrane contactors for CO₂ stripping. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 76, 156-166.
- Huang, R., Shao, P., Burns, C. & Feng, X. 2001. Sulfonation of poly (ether ether ketone)(PEEK): kinetic study and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 2651-2660.
- Jadhao, R. & Dawande, S. 2013. Effect of hydraulic retention time and sludge retention time on performance of membrane bioreactor for wet season. *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, 2(3), 1-11.
- Katayon, S., Noor, M. M. M., Ahmad, J., Ghani, L. A., Nagaoka, H. & Aya, H. 2004. Effects of mixed liquor suspended solid concentrations on membrane bioreactor efficiency for treatment of food industry wastewater. *Desalination*, 167, 153-158.
- Khayet, M. 2003. The effects of air gap length on the internal and external morphology of hollow fiber membranes. *Chemical Engineering Science*, 58, 3091-3104.
- Khayet, M., Feng, C., Khulbe, K. & Matsuura, T. 2002. Study on the effect of a non-solvent additive on the morphology and performance of ultrafiltration hollow-fiber membranes. *Desalination*, 148, 321-327.
- Laera, G., Giordano, C., Pollice, A., Saturno, D. & Mininni, G. 2007. Membrane bioreactor sludge rheology at different solid retention times. *Water Research*, 41, 4197-4203.
- Li, L., Zhang, J. & Wang, Y. 2003. Sulfonated poly (ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 226, 159-167.
- Luo, L., Han, G., Chung, T. S., Weber, M., Staudt, C. & Maletzko, C. 2015. Oil/water separation via ultrafiltration by novel triangle-shape tri-bore hollow fiber membranes from sulfonated polyphenylenesulfone. *Journal of Membrane Science*, 476, 162-170.
- Mansourizadeh, A. & Azad, A. J. 2014. Preparation of blend polyethersulfone/cellulose acetate/polyethylene glycol asymmetric membranes for oil-water separation. *Journal of Polymer Research*, 21, 1-9.
- Mansourizadeh, A. & Ismail, A. 2012. Influence of membrane morphology on characteristics of porous hydrophobic PVDF hollow fiber contactors for CO₂ stripping from water. *Desalination*, 287, 220-227.
- Masoudinejad, M. R., Alinejad, A., Mohammadi, H., Aghayani, E., Najafi, H., Mehdipour, F., et al. 2013. The study of potassium ferrate application efficiency for advanced treatment of sewage. *Journal of Shahrekord University of Medical Sciences*, 15(2), 100-108.
- Mohsenpour, S., Kamgar, A. & Esmaeilzadeh, F. 2018. Investigation the effect of TiO₂ nanoparticles on proton exchange membrane of SPEEK used as a fuel cell electrolyte based on phase diagram. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 28, 63-72.
- Mondal, M. & De, S. 2015. Characterization and antifouling properties of polyethylene glycol doped PAN-CAP blend membrane. *RSC Advances*, 5, 38948-38963.
- Nguyen, M. K., Pham, T. T., Pham, H. G., Hoang, B. L., Nguyen, T. H., Nguyen, T. H., et al. 2021. Fenton/ozone-based oxidation and coagulation processes for removing metals (Cu, Ni)-EDTA from plating wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 39, 101836.
- Padervand, M. 2017. Ionic liquid mediated synthesis of AgBr-Ag₃PO₄ nanostructures as highly efficient visible-light photocatalysts. *Materials Research Innovations*, 21, 279-285.
- Padervand, M., Heidarpour, H., Goshadehzein, M. & Hajiahmadi, S. 2021. Photocatalytic degradation of 3-methyl-4-nitrophenol over Ag/AgCl-decorated/[MOYI]-coated/ZnO nanostructures: material



- characterization, photocatalytic performance, and in-vivo toxicity assessment of the photoproducts. *Environmental Technology and Innovation*, 12, 101212.
- Padervand, M., Jalilian, E., Majdani, R. & Goshadezahn, M. 2019. BiOCl/AgCl-BiOI/AgI quaternary nanocomposite for the efficient photodegradation of organic wastewaters and pathogenic bacteria under visible light. *Journal of Water Process Engineering*, 29, 100789.
- Peng, H. & Tremblay, A. 2008. Membrane regeneration and filtration modeling in treating oily wastewaters. *Journal of Membrane Science*, 324, 59-66.
- Rajasekhar, T., Trinadh, M., Babu, P. V., Sainath, A. V. S. & Reddy, A. 2015. Oil-water emulsion separation using ultrafiltration membranes based on novel blends of poly (vinylidene fluoride) and amphiphilic tri-block copolymer containing carboxylic acid functional group. *Journal of Membrane Science*, 481, 82-93.
- Rajasimman, M. & Karthikeyan, C. 2007. Aerobic digestion of starch wastewater in a fluidized bed bioreactor with low density biomass support. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 82-86.
- Razavi, S. M. R. & Miri, T. 2015. A real petroleum refinery wastewater treatment using hollow fiber membrane bioreactor (HF-MBR). *Journal of Water Process Engineering*, 8, 136-141.
- Roy, S., Bhalani, D. V. & Jewrajka, S. K. 2020. Surface segregation of segmented amphiphilic copolymer of poly (dimethylsiloxane) and poly (ethylene glycol) on poly (vinylidene fluoride) blend membrane for oil-water emulsion separation. *Separation and Purification Technology*, 232, 115940.
- Sadrzadeh, M. & Bhattacharjee, S. 2013. Rational design of phase inversion membranes by tailoring thermodynamics and kinetics of casting solution using polymer additives. *Journal of Membrane Science*, 441, 31-44.
- Scholz, W. & Fuchs, W. 2000. Treatment of oil contaminated wastewater in a membrane bioreactor. *Water Research*, 34, 3621-3629.
- Song, D., Xu, J., Fu, Y., Xu, L. & Shan, B. 2016. Polysulfone/sulfonated polysulfone alloy membranes with an improved performance in processing mariculture wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 304, 882-889.
- Sriroth, K., Piyachomkwan, K., Wanlapatit, S. & Oates, C. G. 2000. Cassava starch technology: the Thai experience. *Starch-Stärke*, 52, 439-449.
- Wang, Y., Goh, S. H. & Chung, T. S. 2007. Miscibility study of Torlon® polyamide-imide with Matrimid® 5218 polyimide and polybenzimidazole. *Polymer*, 48, 2901-2909.
- Yeow, M., Liu, Y. & Li, K. 2003. Isothermal phase diagrams and phase-inversion behavior of poly (vinylidene fluoride)/solvents/additives/water systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 2150-2155.
- Yin, J., Fan, H. & Zhou, J. 2016. Cellulose acetate/poly (vinyl alcohol) and cellulose acetate/crosslinked poly (vinyl alcohol) blend membranes: preparation, characterization, and antifouling properties. *Desalination and Water Treatment*, 57, 10572-10584.
- Zhu, K., Zhang, S., Luan, J., Mu, Y., Du, Y. & Wang, G. 2017. Fabrication of ultrafiltration membranes with enhanced antifouling capability and stable mechanical properties via the strategies of blending and crosslinking. *Journal of Membrane Science*, 539, 116-127.

