



Synthesis and Characterization of Anti-Fouling Ultrafiltration Nanocomposite Membranes Integrated with S- β Zeolite Nanoparticles for Oily Wastewater Treatment

Fakher Mousavi¹ , Mostafa Narimani² , Daryoush Emadzadeh^{*3}

1. PhD. Candidate, Dept. of Chemical Engineering, Omidiyeh Branch, Islamic Azad University, Omidiyeh, Iran

2. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Omidiyeh Branch, Islamic Azad University, Omidiyeh, Iran

3. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran (Corresponding Author) Demadzad@uottawa.ca



<https://doi.org/10.22093/wwj.2026.580483.3550>

Original Paper

Abstract

Membrane separation has been proven to be highly effective in oily wastewater treatment, although fouling remains a persistent challenge. This study explored the incorporation of S- β zeolite nanoparticles into an ultrafiltration membrane, forming a nanocomposite to tackle fouling and enhance water flux recovery. Porous nanoparticles were synthesized using sol-gel and hydrothermal methods, featuring a remarkable surface area of 450 m²/g and pore sizes ranging from 50 to 175 nm according to BET results. These nanoparticles were integrated into the membranes at various concentrations using the phase inversion technique. The presence of S-zeolite in the membrane was confirmed through FTIR, EDX and SEM analyses. The S- β 1 nanocomposite membrane demonstrated exceptional antifouling properties, particularly at higher concentrations of oily wastewater. Its outstanding performance is attributed to its enhanced hydrophilicity and average pore size of 13 $\pm$ 3 nm, which prevents fouling formation. Compared to other membranes, S- β 1 exhibited remarkable water flux recovery, reaching 100% at an oil concentration of 50 ppm and 72% at 1000 ppm. These results highlight the significant advantages of this nanocomposite in reducing fouling and improving the water flux recovery in oily wastewater treatment.

Keywords:
Membrane,
Nanocomposite,
Ultrafiltration,
Wastewater Treatment,
S- β Zeolites.



Received: Aug. 9, 2025
Revised: Sep. 25, 2025
Accepted: Oct. 21, 2025

To cite this article:

Mousavi, F., Narimani, M., Emadzadeh, D., 2026. Synthesis and characterization of anti-fouling ultrafiltration nanocomposite membranes integrated with S- β zeolite nanoparticles for oily wastewater treatment. *Water and Wastewater*, 36(5), 64-82.
<https://doi.org/10.22093/wwj.2026.580483.3550>.

Use your device to scan and read the article online



1. Introduction and theoretical background

Rapid industrialization across petrochemical, pharmaceutical, and metallurgical sectors has generated massive volumes of oily wastewater. Discharging these complex emulsions into natural water bodies without treatment poses severe threats to aquatic ecosystems, soil quality, and food chains. Traditional separation methods like gravity sedimentation, air flotation, and chemical coagulation fall short when handling stable micro-emulsions where oil droplets are smaller than 20 microns. These conventional methods also require substantial chemical additives, produce hazardous sludge, and are highly energy intensive ([Tai-Hsiang and Yao-Hui, 2018](#)).

Membrane separation technologies, particularly ultrafiltration¹, offer a highly efficient, cost-effective, and environmentally sustainable alternative. UF membranes possess pores engineered to be smaller than emulsified oil droplets, selectively allowing clean water to pass while capturing suspended organic contaminants. Among various polymers, polysulfone² is widely used to fabricate UF substrates due to its excellent mechanical strength, broad pH tolerance, thermal stability, and superior film-forming capability ([Suleimanov et al., 2005](#)).

However, PSf's hydrophobic nature presents a major bottleneck. During oily wastewater filtration, hydrophobic interactions between the membrane surface and organic solutes cause rapid adsorption and deposition of oil droplets on the surface and within the pore network. This phenomenon, known as membrane fouling, leads to a severe drop in permeation flux, increases transmembrane pressure, and shortens the operational lifespan of the membrane system due to the need for frequent, harsh chemical cleaning cycles ([Mi and Elimelech, 2010](#)).

To address this, matrix-blended nanocomposites have been widely investigated. Blending hydrophilic nanoparticles into the polymer dope during phase inversion is a robust, single-step modification. Zeolites, which are crystalline, highly porous aluminosilicates, possess outstanding thermal stability and an abundance of surface-active hydroxyl (-OH) groups. These groups form strong hydrogen bonds with water, creating a dense, protective hydration layer. This study explores the synthesis and integration of novel S- β (synthetic beta) zeolite nanoparticles into a PSf matrix. This nanocomposite architecture is engineered to optimize surface hydrophilicity, tune pore structures, and introduce robust anti-fouling characteristics for treating challenging oily wastewater.

¹ Ultrafiltration (UF)

² Polysulfone (PSf)

2. Materials and methods

2.1. Synthesis of S- β zeolite nanoparticles

Porous S- β zeolite nanoparticles were prepared using a combined sol-gel and hydrothermal crystallization route. A liquid silica precursor was blended with a templating agent (tetraethylammonium hydroxide, TEAOH) under alkaline conditions to yield a homogeneous, highly reactive precursor gel. The mixture was sealed inside a Teflon-lined stainless-steel autoclave and hydrothermally crystallized at 140°C–160 °C for a designated period. The resulting solids were isolated via high-speed centrifugation, washed repeatedly with deionized water, dried, and calcined at 550 °C for 6 hours to open and activate the internal porosity of the crystalline framework.

2.2. Membrane fabrication via phase inversion

The UF nanocomposite membranes were fabricated using non-solvent induced phase separation³. PSf was dissolved in an organic solvent (such as NMP or DMAc) along with polyvinylpyrrolidone⁴ as a pore-former. For the nanocomposites, synthesized S- β zeolite nanoparticles were weighed and thoroughly dispersed in the solvent via intense probe-sonication for 30 minutes prior to polymer addition. This step was critical to ensure uniform nanoparticle dispersion and minimize agglomeration. The casting solutions were prepared with various concentrations of S- β nanoparticles relative to the polymer: Neat PSf (0 wt.% S- β), SBeta0.5 (0.5 wt.%), SBeta1 (1.0 wt.%), and SBeta2 (2.0 wt.%). The homogeneous dopes were cast onto glass plates using a doctor blade with a predefined gap height, then immediately immersed in a deionized water coagulation bath at room temperature. The membranes were washed and stored in wet conditions prior to testing.

2.3. Characterization techniques

The S- β zeolite nanoparticles were evaluated using Brunauer-Emmett-Teller⁵ analysis to determine specific surface area and pore size distribution via nitrogen adsorption-desorption isotherms. The physical morphology of the membranes was evaluated via Scanning Electron Microscopy⁶ for cross-sections and surface

³ Non-Solvent Induced Phase Separation (NIPS)

⁴ Polyvinylpyrrolidone (PVP)

⁵ Brunauer-Emmett-Teller (BET)

⁶ Scanning Electron Microscopy (SEM)



structures. Energy-dispersive X-ray spectroscopy¹ was applied to map the elemental composition and confirm the dispersion profile of the S- β zeolite within the PSf matrix. Atomic Force Microscopy² was conducted to measure surface roughness parameters. Surface energy and wettability variations were quantified using static water contact angle measurements.

3. Results and discussion

3.1. Nanoparticle properties

The synthesized S- β zeolite nanoparticles exhibited excellent structural characteristics. BET analysis revealed a high specific surface area of approximately 450 m²/g, combined with a narrow pore size distribution ranging from 50 to 175 nm. This exceptionally high surface area and porous matrix provide an abundance of active hydrophilic hydroxyl groups, which are critical for facilitating fast water molecule transport and imparting a strong hydration layer when embedded in the polymer.

3.2. Membrane morphology and physical properties

SEM cross-sections showed a typical asymmetric structure consisting of a dense selective top layer and a highly porous, finger-like sublayer. The addition of hydrophilic S- β zeolite nanoparticles accelerated the solvent/non-solvent exchange rate during phase inversion, prompting the development of more open finger-like macrovoids and enhanced surface porosity. However, at higher loadings (SBeta2), a slight crowding effect and particle aggregation were observed, which partially restricted macrovoid propagation. The physical and surface properties are summarized in Table 1.

The water contact angle decreased significantly from 82.5° for the Neat PSf membrane to a minimum of 61.4° for SBeta1, confirming a massive increase in surface energy and hydrophilicity. This is due to the presence of hydrophilic S- β zeolites on the membrane surface, which attract water molecules and form a dense hydration layer. The subsequent rise to 65.8° for SBeta2 is attributed to particle agglomeration at high concentrations, which blocks the exposed active sites of the zeolites and alters the outer layer's physical topology. This behavior is supported by surface roughness measurements where SBeta1 achieved the most

favorable smooth surface structure, indicating a well-balanced dispersion of nanoparticles.

4. Separation and anti-fouling performance

4.1. Dynamic flux stability (10-hour filtration)

The long-term filtration behavior of the membranes was evaluated over a 570-minute continuous run under varying conditions (a, b, c and d) representing progressive feed challenges. Across all tests, the normalized water flux followed a distinct decline pattern due to physical compaction and initial organic fouling before stabilizing. However, the dynamic flux performance consistently followed the trend: SBeta1 > SBeta2 >= SBeta0.5 > Neat. Under the most severe testing condition (Condition d), the Neat membrane suffered a rapid, catastrophic flux drop, retaining only 38% of its initial flux due to severe cake layer formation. In contrast, the SBeta1 membrane maintained superior permeability, retaining 64% of its flux capacity. Hydrophilic zeolite pores near the surface act as highly conductive pathways, allowing water to pass through freely while preventing severe compaction. This illustrates that incorporating S- β nanoparticles successfully alters the fouling mode from severe pore-clogging to a more reversible, surface-dominated deposition.

4.2. Flux recovery ratio³ in oily wastewater

The critical metric for validating anti-fouling performance is the FRR after physical washing cycles. Oily wastewater solutions of varying concentrations (50 ppm, 100 ppm, 500 ppm, and 1000 ppm) were filtered to challenge the membranes. At low oil concentrations (50 ppm), the SBeta1 membrane achieved an outstanding 99.5% flux recovery, whereas the Neat membrane recovered only 92.0%. As the oil concentration escalated to extreme levels (1000 ppm), the Neat membrane exhibited severe irreversible fouling, with flux recovery dropping to just 47.0%. In comparison, SBeta1 maintained a recovery of 69.0%, and SBeta2 reached 72.0%. The detailed values for all membrane types are organized in Table 2.

The superior anti-fouling mechanism of the nanocomposites lies in the formation of a robust, dense hydration layer on the membrane surface. The hydrophilic hydroxyl groups of the S- β zeolites bind water molecules through hydrogen bonding. This water barrier prevents hydrophobic oil droplets from directly contacting and adhering

¹ Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)

² Atomic Force Microscopy (AFM)

³ Flux Recovery Ratio (FRR)



Table 1. Fabricated membrane surface and structural properties

Membrane ID	S-β loading (wt.%)	Mean pore size (nm)	Contact angle (°)	Surface roughness (Ra, nm)
Neat	0.0%	8.5 ± 1.2	82.5°	High
SBeta0.5	0.5%	10.2 ± 1.8	73.1°	Moderate
SBeta1	1.0%	13.0 ± 3.0	61.4°	Low
SBeta2	2.0%	11.8 ± 2.5	65.8°	Moderate-High

Table 2. Estimated FRR (%) under different oil concentration challenges

Membrane type	50 ppm Recovery (%)	100 ppm Recovery (%)	500 ppm Recovery (%)	1000 ppm Recovery (%)
Neat	92.0 ± 1.0%	85.0 ± 1.0%	66.0 ± 2.0%	47.0 ± 2.5%
SBeta0.5	93.0 ± 1.0%	90.0 ± 1.0%	79.0 ± 2.2%	55.0 ± 3.0%
SBeta1	99.5 ± 1.0%	98.0 ± 1.0%	88.0 ± 2.5%	69.0 ± 3.5%
SBeta2	99.0 ± 1.2%	97.0 ± 1.0%	84.0 ± 2.5%	72.0 ± 3.5%

to the PSf surface, ensuring that any deposited oil can be easily washed away during hydraulic cleaning.

5. Conclusions

This study successfully synthesized S-β zeolite nanoparticles and integrated them into a polysulfone UF matrix. The physical, morphological, and chemical characterization confirmed that the S-β nanoparticles dramatically improved membrane properties by lowering the water contact angle from 82.5° to 61.4° (for

SBeta1), altering the phase separation kinetics to achieve a slightly larger mean pore size (up to 13.0 nm), and demonstrating near-perfect flux recovery (99.5%) in dilute oil emulsions while maintaining a highly robust 69% –72% recovery under extreme 1000 ppm fouling conditions. Overall, the results prove that incorporating 1.0 to 2.0 wt.% S-β zeolite nanoparticles represents a highly viable strategy for manufacturing durable, anti-fouling UF membranes with exceptional promise for industrial oily wastewater remediation.





ساخت غشای نانوکامپوزیت با افزودن نانوذرات اصلاح شده زئولیت به منظور تصفیه نفت از پساب‌های نفتی با استفاده از فرایند اولترافیلتراسیون

فاخر موسوی^۱، مصطفی نریمانی^۲، داریوش عمادزاده^{۳*}

۱- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی شیمی، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران

(نویسنده مسئول) Demadzad@uottawa.ca



<https://doi.org/10.22093/wwj.2026.580483.3550>

مقاله پژوهشی

چکیده

واژه‌های کلیدی:
غشاء، نانوکامپوزیت،
اولترافیلتراسیون، تصفیه
پساب، S-β زئولیت



دریافت: ۱۴۰۴/۵/۱۸

اصلاح: ۱۴۰۴/۷/۳

پذیرش: ۱۴۰۴/۷/۲۹

نقش بسیار مؤثر جداسازی غشایی در تصفیه پساب‌های نفتی ثابت شده است، اگرچه رسوب‌گذاری همچنان یک چالش پایدار است. در این پژوهش اختلاط نانوذرات زئولیت S-β در یک غشای اولترافیلتراسیون، تشکیل یک نانوکامپوزیت برای مقابله با رسوب و افزایش بازیابی شار آب بررسی شد. نانوذرات متخلخل با استفاده از روش‌های سل-ژل هیدروترمال سنتز شدند که دارای سطح قابل توجه ۴۵۰ مترمربع برگرم و اندازه‌های منافذی از ۵۰ تا ۱۷۵ نانومتر بر اساس نتایج BET بودند. این نانوذرات با استفاده از تکنیک وارونگی فاز در غشاهای مختلف ادغام شدند. وجود S-β زئولیت در غشاء از طریق آنالیزهای EDX، FITR و SEM تأیید شد. غشای نانوکامپوزیتی S-β1 خواص ضد رسوبی فوق‌العاده‌ای را به‌ویژه در غلظت‌های بیشتر پساب نفتی، از خود نشان داد که در مقایسه با سایر غشاهای این غشاء، بازیابی شار آب ۱۰۰ درصد در غلظت ۵۰ ppm و ۷۲ درصد در غلظت ۱۰۰۰ ppm را ثبت کرد. این موفقیت را می‌توان به افزایش آبدوستی و اندازه منافذ بهینه غشاء (متوسط منافذ ۱۳±۳ nm) نسبت داد که به‌طور مؤثر مانع تشکیل رسوب می‌شود. نتایج به‌دست آمده مزایای قابل توجه نانوکامپوزیت را در کاهش رسوب‌گذاری و بهبود بازیابی شار در تصفیه پساب‌های نفتی نشان می‌دهد.

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

موسوی، ف، نریمانی، م، عمادزاده، د، ۱۴۰۴، ساخت غشای نانوکامپوزیت با افزودن نانوذرات اصلاح شده زئولیت به منظور تصفیه نفت از پساب‌های نفتی با استفاده از فرایند اولترافیلتراسیون. *آب و فاضلاب*. ۳۶(۵)، ۸۲-۶۴.

<https://doi.org/10.22093/wwj.2026.580483.3550>



© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

۱- مقدمه

به دنبال پیشرفت سریع در صنایعی نظیر نفت، گاز و پتروشیمی حجم انبوهی پساب نفتی تولید می‌شود که ضرورت تصفیه این پساب‌های نفتی یک چالش اجتناب‌ناپذیر است. علاوه بر این افزایش جمعیت و رشد سریع اقتصاد منجر به تقاضای بیشتر برای آب سالم به‌ویژه در نواحی دچار بحران آبی شده است، به‌طوری‌که منابع سطحی کنونی دیگر برای رفع نیازهای نسل آینده کافی نخواهد بود. یکی از راه‌های حل این معضل بازیابی و استفاده مجدد از آب‌های آلوده است که توسط تکنولوژی‌های پیشرفته مانند تکنولوژی غشاء امکان‌پذیر است. بازار تکنولوژی غشاء به دلیل تحقیق و توسعه مستمر شاهد دوره‌ای از رشد سریع در صنایع خصوصی و دانشگاهی بوده است. علاوه بر این، اخیراً تکنولوژی غشاء به دلیل توانایی آن در جداسازی مؤثر قطرات نفت به‌عنوان یک روش مؤثر برای جداسازی آب-نفت در مقایسه با تکنولوژی‌های معمول، جاری و معرفی شده است (Tai-Hsiang and Yao-Hui, 2018).

در مجموع فرایند جداسازی غشایی به سه اصل پایه‌ای بستگی دارد که شامل جذب، غربالگری و پدیده الکترواستاتیک است. مکانیسم جذب به برهم‌کنش‌های آب‌گریزی غشاء و حل‌شونده بستگی دارد (Hou et al., 2018). فرایندهای جداسازی غشایی به‌طور فزاینده‌ای تبدیل به یک روش قابل‌اعتماد جایگزین برای جداسازی آب-نفت شده است. فرایندهای غشایی فشارگرا عمدتاً شامل میکروفیلتراسیون^۱، اولترافیلتراسیون^۲، نانو فیلتراسیون^۳ و اسمز معکوس^۴ هستند که از لحاظ مفهومی شبیه هم بوده و تفاوت کلیدی آنها اندازه منفذ سطح غشاها است که کاربرد آنها را توصیف می‌کند (Suleimanov et al., 2005).

در میان فرایندهای غشایی، اولترافیلتراسیون یکی از مؤثرترین روش‌های تصفیه پساب است که در مقایسه با روش‌های جداسازی قدیمی، دارای کارایی بیشتری در جداسازی نفت بدون نیاز به افزودنی شیمیایی و با هزینه انرژی پایین است (He and Jiang, 2008). غشا‌های میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون در یک

آزمایش نمونه برای تصفیه آب نفتی تولیدی در دریای شمال مقایسه شدند. غشای اولترافیلتراسیون با وزن مولکولی بین ۱۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰ دالتون در حدود ۹۶ درصد هیدروکربن بنزن، تولوئن و اگزیلن را از خود دفع کرد و این میزان برای برخی فلزات سنگین مانند Cu و Zn در حدود ۹۵ درصد بود. درحالی‌که این سطح از اثربخشی در غشا‌های میکروفیلتراسیون مشاهده نشد (Bilstad and Espedal, 1996). غشا‌های میکروفیلتراسیون برای بازیابی سورفکتانت در حفره استفاده می‌شود، زیرا میزان شار بیشتری را ارائه می‌کند، اما ریسک بالای شکستگی نفت را نیز دارد. در کنار فرایندهای غشایی بیان شده، اسمز روبه‌جلو^۵ نیز یک روش تصفیه جدید است که برای تصفیه پساب استفاده می‌شود (Cornelissen et al., 2008, Mi and Elimelech, 2010).

گرفتگی یکی از مشکلات اصلی در غشاها است که این پدیده به دلیل تجمع لایه‌ای از ذرات نفت بر روی سطح غشاء و یا مسدود شدن منافذ غشاء توسط قطرات نفت روی می‌دهد که باعث کاهش شدید در شار عبوری از غشاء می‌شود (Zhao et al., 2005, Loeb, 2001).

یک استراتژی امیدوارکننده برای کاهش گرفتگی ناشی از مولکول‌های روغن آب‌گریز، وارد کردن نانوذرات آب‌دوست در ماتریس‌های پلیمری است که منجر به غشا‌های ماتریس ترکیبی می‌شود. غشا‌های ماتریس ترکیبی بهبودهای قابل توجهی در خواص به‌ویژه از نظر نفوذپذیری، طول عمر و ظرفیت ضد رسوب ارائه می‌دهند. چندین پژوهش تأثیر مثبت وارد کردن نانوذرات آب‌دوست را در غشا‌های اولترافیلتراسیون برجسته کرده‌اند. به عنوان مثال، احمد و همکاران با افزودن Bentonite nano clay به پلی‌وینیل کلراید، غشا‌های ماتریس ترکیبی با شار ۴۲۱/۳ لیتر مترمربع بر ساعت و پس‌زنی نفت خام ۹۸/۶ درصد تولید کردند (Ahmad et al., 2018).

دارایی و همکاران با تزریق ۱ درصد وزنی رس کلویزیت A15 و B30 به پلی‌اتر سولفون، خواص ضد رسوب و نفوذپذیری را بهبود بخشیدند (Daraci and Ghaemi, 2019). یان و همکاران نانوذرات آلومینا را با پلی‌وینیلیدن فلوراید ترکیب کردند و یک غشای بسیار کارآمد برای جداسازی آب-نفت خام ایجاد

¹ Microfiltration (MF)² Ultrafiltration (UF)³ Nanofiltration (NF)⁴ Reverse Osmosis (RO)⁵ Forward Osmosis (FO)

آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲، سنجش مادون قرمز تبدیل فوری^۳ و زاویه تماس بررسی شدند.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد لازم

زیرلایه غشاء با استفاده از پلی سولفون Udel P-۲۷۰۰ به شکل قرص (پلیمرهای پیشرفته Solvay) و پلی وینیل پیرولیدون^۴ از شرکت سیگما آلدیچ با جرم مولکولی ۴۰۰۰ گرم بر مول تهیه شد. از حلال n-متیل ۲-پیرولیدون^۵ با خلوص ۹۹/۵ درصد شرکت مرک استفاده شد. هیدروکسید سدیم (۱۰/۱ mol/L) و اسید کلریدریک (۳۷ درصد) از شرکت مرک، تولوئن، اتانول، سلیکاژل و آلومینات سدیم از شرکت سیگما آلدیچ فراهم شد و به منظور اصلاح خواص پلیمر به کار رفت. پساب نفتی از شرکت بهره‌برداری نفت و گاز گچساران تهیه شد.

۲-۲- روش‌های تعیین مشخصات غشاء و دستگاه‌های مورد استفاده

به منظور تعیین مشخصات ذرات غیر آلی و غشاهای روش‌های متنوعی استفاده شدند. این روش‌ها شامل میکروسکوپ الکترونی عبوری^۶، میکروسکوپ الکترونی روبشی (TM3000 Hitachi)، طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (FTIR FTLAT)، (SEM) 2000 series ABB آنالیز سطح، میکروسکوپ نیروی اتمی^۷، پراش‌سنج اشعه X (XRD D/max-rB 12kw Rigaku) و اندازه‌گیری زاویه تماس بودند.

۲-۳- ساخت نانوذره β زئولیت

برای سنتز نانوذره β زئولیت ترکیبی از شکل هیدراته جامد سلیکاژل ($\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) به میزان ۶/۳۴ گرم، آلومینات سدیم (NaAlO_2) به میزان ۰/۷۳ و ۰/۳۴ گرم از دانه‌های تصفیه شده β (با نسبت Si/Al برابر با ۱۲/۵) بدون استفاده از آب به عنوان حلال استفاده

کردند (Yan et al., 2005). احسان و همکاران با معرفی نانوذرات هیدروکسید آهن فریک، پس‌زنی نفت خام و آبدوستی را در پلی‌اتر سولفون افزایش دادند (Ikhsan et al., 2018). این مطالعات به‌طور جمعی مزایای وارد کردن نانوذرات آبدوست را در غشاهای اولترافیلتراسیون برای جداسازی بهتر آب و روغن نشان می‌دهند.

غشاهای پلی سولفون^۱ به دلیل پایداری فیزیکی-شیمیایی، هیدرولیکی و مکانیکی و همچنین ماهیت آبدوستی به‌طور گسترده در ساخت غشاء استفاده می‌شوند (Moeinzadeh et al., 2019, Rahimi Kashkouli et al., 2020).

غشاهای می‌توانند به واسطه ترکیبات پلیمری با یک عامل اصلاح‌کننده در فرایند تولید غشاء، تغییر کنند یا اینکه می‌توانند بعد از آماده‌سازی غشاء، تحت تغییرات سطحی قرار گیرند (Moeinzadeh et al., 2019, Rahimi Kashkouli et al., 2020).

زئولیت‌ها اعضای خانواده‌ای از کانی‌های آلومینوسیلیکات هیدراته هستند که حاوی فلزات قلیایی و قلیایی خاکی هستند. زئولیت به دلیل قابلیت تبادل یونی و آبدایی برگشت‌پذیر خود شناخته می‌شود. ساختار آنها چارچوبی دارد که حفره‌های متصل به هم را در بر می‌گیرد که با کاتیون‌های فلزی بزرگ (یون‌های مثبت) و مولکول‌های آب اشغال شده است. با توجه به این خواص منحصر به فرد، زئولیت‌ها برای اولین بار در غشاهای اولترافیلتراسیون برای جداسازی نفت از آب استفاده شده است.

با توجه به خواص منحصر به فرد نانوذرات زئولیت به عنوان نانوذرات ایمن و سازگار با محیط‌زیست برای اولین بار از این نانوذرات در غشایی اولترافیلتراسیون برای جداسازی نفت از آب استفاده شده است. تأثیر این نانوذرات بر روی عملکرد غشاء و پدیده گرفتگی رسوبات بر روی سطح غشاء بررسی شده است. این اهداف به‌طور جمعی با هدف دستیابی به نتایج هم‌افزایی، افزایش آبدوستی، بهبود کارایی جداسازی و افزایش خواص ضد رسوب غشاهای انجام می‌شوند. در این پژوهش برای تأیید اثر نانوذرات بر روی غشاء، خصوصیات سطح غشاهای تولید شده به وسیله

^۱ Polysulfone (PSf)

^۲ Scanning Electron Microscopy (SEM)

^۳ Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

^۴ Poly Vinyl Pyrrolidone (PVP)

^۵ N-Methyle 2 Pyrrolidone (NMP)

^۶ Transmission Electron Microscopy (TEM)

^۷ Atomic Force Microscope (AFM)



(A) غشاء توسط معادلات ۱ و ۲ به دست آمدند (Emadzadeh et al., 2015)

$$J = \frac{\Delta V}{A_m \cdot \Delta t} \quad (1)$$

$$A = \frac{J}{\Delta P} \quad (2)$$

که در آنها

A_m نشان‌دهنده مساحت تأثیرگذار غشاء و ΔV ، Δt و ΔP نشان‌دهنده اختلاف حجم، زمان و فشار بین غشایی است.

غلظت نفت همراه پساب مورد استفاده در محدوده ۵۰ تا ۱۰۰ ppm و تفاوت فشار بین غشایی به میزان ۱ bar در دمای اتاق ثابت نگه داشته شد. به منظور کاهش قطبیت غلظت خارجی، میزان عبور مقطعی ۲ لیتر در دقیقه در نظر گرفته شد و برای به دست آوردن ظرفیت دفع ذرات نفت در غشاء (%) R، معادله ۳ استفاده شد.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) * 100 \quad (3)$$

که در آن

C_p و C_f به ترتیب نشان‌دهنده غلظت نفت در خوراک ورودی و نفوذ کرده به سامانه غشایی هستند.

در خصوص غشاهای نامتقارن، اندازه حفره‌ها و تخلخل سطح نقش تعیین‌کننده دارند به‌طوری‌که به‌عنوان پارامترهای کلیدی در فرایند انتقال آب به‌شمار می‌روند. مکانیسم اصلی انتقال آب در این‌گونه غشاها غربالگری است که در آن مولکول‌ها و ذرات بر اساس اندازه تفکیک می‌شوند. برای اطمینان از اندازه حفره‌ها، آنالیز Brunauer-Emmett-Teller^۲ و Barrett-Joyner-Halenda^۳ استفاده شدند. به‌منظور تعیین تخلخل کلی که با ε نشان داده شده است، از معادله ۴ با در نظر گرفتن تغییر در وزن غشاء قبل و بعد از خشک شدن استفاده شد (Emadzadeh et al., 2015).

² Brunauer-Emmett-Teller (BET)

³ Barrett-Joyner-Halenda

شد. پودر حاصل پس از قرار گرفتن در محیط برای مدت ۱۰ تا ۲۰ دقیقه، به یک اتوکلاو بسته منتقل شد و به مدت ۹ روز تحت دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. تحت این حرارت، نمونه به ۳ گرم کریستال کامل تبدیل شد که تحت عنوان S- β زئولیت^۱ شناخته شد.

۲-۴- ساخت غشاء اولترافیلتراسیون

با استفاده از مقدار ثابت PSf، PVP و غلظت مختلف حلال NMP و ZSM چهار نوع غشاء مختلف تولید شد. مقدار در جدول ۱ نشان داده شده است. به‌منظور آماده کردن محلول پلیمری، ابتدا غلظت مشخص شده از حلال NMP در یک ظرف ریخته شد و سپس مقدار تعیین شده ثابت PVP به آن افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم زدن مغناطیسی قرار گرفت و سپس به محلول مقدار مورد نظر ZSM اضافه شد. پس از آن مقدار از پیش تعیین شده PSf تحت هم زدن شدیدی و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به محلول اضافه شد. محلول به مدت ۲۴ ساعت بر روی دستگاه چرخنده مغناطیسی گذاشته شد. بعد از آن محلول برای مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس در دستگاه التراسونیک قرار داده شد تا گاززدایی شود و حباب‌های هوای به دام افتاده حذف شوند. برای این کار درب ارلن باید به‌صورت نیمه‌باز باشد. سپس محلول بر روی یک صفحه شیشه‌ای ریخته شد و بعد از آن در دمای محیط، درون حمام آب فرو برده شد تا وارونگی فاز رخ دهد. پس از اینکه غشاء از صفحه شیشه‌ای جدا شد، به مدت ۲۴ ساعت درون حمام آب دیگری قرار داده شد تا حلال باقیمانده زدوده شود و در نهایت در آب مقطر نگهداری شد. بر اساس غلظت ZSM‌های به‌کار برده شده بر روی لایه به سمت بالای غشاء به‌صورت زیرلایه (شاهد)، زیرلایه ۰/۵، زیرلایه ۱/۰ و زیرلایه ۲/۰ نام‌گذاری شدند.

۲-۵- شرایط عملیاتی ارزیابی عملکرد غشاء

به‌منظور بررسی نفوذپذیری، گزینش و ارزیابی عملکرد غشاء نانوکامپوزیت، سیستم اولترافیلتراسیون جریان متقاطع تهیه و استفاده شد (شکل ۱). طرح مربوط به نفوذپذیری سلول، مساحت کلی تأثیرگذار غشاء در حدود ۲۸/۲ سانتی‌متر مربع را ایجاد کرد. تحت این آزمایش‌های اولترافیلتراسیون، شار آب (J) و نفوذپذیری

¹ S- β Zeolite (ZSM)



جدول ۱- ترکیب غشاهای ساخته شده

Table 1. Combined membranes made

Membrane type	PSf (%W _t)	PVP (%W _t)	NMP (%W _t)	ZSM
PSf _(control)	17.5	0.5	82	0
PSf-0.5ZSM	17.5	0.5	81.5	0.5
PSf-1.0ZSM	17.5	0.5	81	1
PSf-2.0ZSM	17.5	0.5	80	2

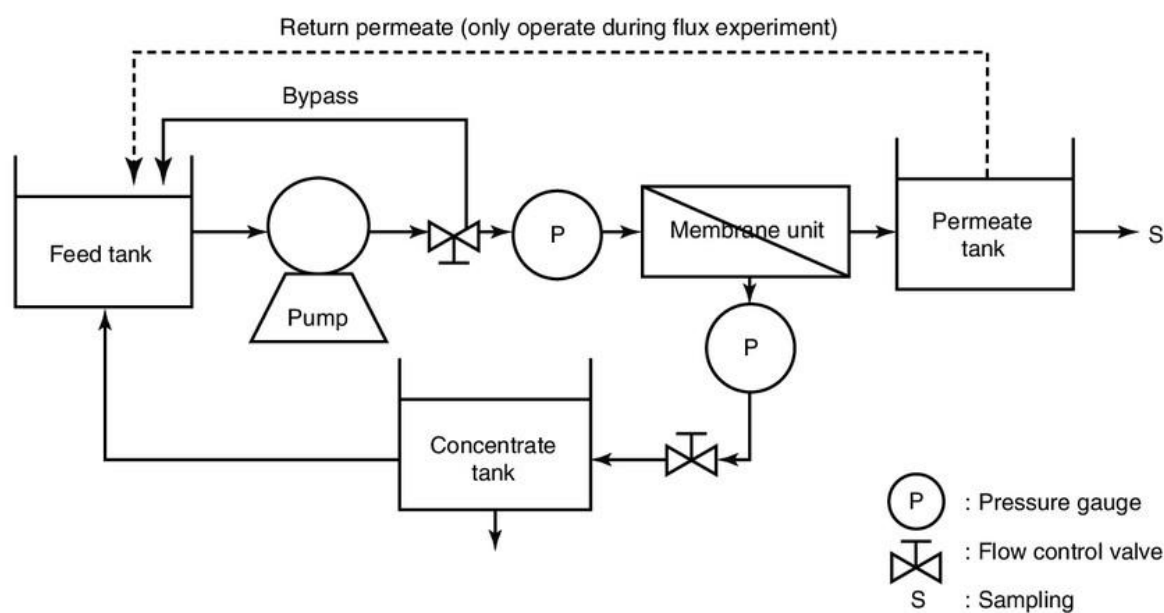


Fig. 1. UF system for evaluation of membrane performance

شکل ۱- نمایی از سیستم اولترافیلتراسیون برای ارزیابی عملکرد غشاء

خصوصیات ضد گرفتگی غشاء می‌تواند به صورت روشن بیان شود. FRR با استفاده از معادله ۵ به صورت زیر به دست می‌آید

$$FRR = \left(\frac{J_{w,2}}{J_{w,1}} \right) \quad (5)$$

که در آن

$J_{w,1}$ شار آب خالص و $J_{w,2}$ شار آب خالص در مدت زمان ۶۰۰ دقیقه تصفیه و یک ساعت تمیز سازی است. مقدار پایین‌تر DR خاصیت ضد گرفتگی غشاها را اصلاح می‌کند، درحالی‌که مقدار بیشتر FRR بیان‌کننده خصوصیت بهینه‌تر ضد گرفتگی غشاء است (Emadzadeh et al., 2015).

$$\varepsilon(\%) = \frac{W_w - W_d}{\rho_{H_2O} * A * L} * 100 \quad (4)$$

که در آن

A نشان‌دهنده مساحت تأثیرگذار غشاء، L ضخامت غشاء، ρ چگالی آب، W_w و W_d به ترتیب نشان‌دهنده وزن غشاهای تر و خشک است.

به‌منظور ارزیابی خصوصیات ضد گرفتگی غشاهای اصلاح شده، نسبت بازیابی جریان^۱ و نسبت تجمع شار امولسیون نفت در آب^۲ بررسی شدند. تأثیر اضافه کردن ZSM در ترکیب بر روی

¹ Flow Recovery Rate (FRR)² Demulsifier (DR)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر نانوذرات زئولیت

میکروسکوپ الکترونی عبوری برای بررسی ساختار نانوذرات S-β زئولیت به کار برده شد. تصاویر TEM همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، اطلاعات مهمی در مورد مورفولوژی و توزیع اندازه نانوذرات ارائه کردند. نانوذرات زئولیت ساختار کریستالی مشخصی را با توزیع اندازه ثابت نشان دادند. شکل آنها شبیه مکعب های متمایز بود. علاوه بر این، وجود شکاف یا حفره های گاه به گاه در بین این ذرات نشان دهنده وجود منافذ در داخل نمونه در مقدار کم است. این تخلخل ذاتی می تواند مساحت سطح نانوذرات را افزایش دهد و به طور بالقوه منجر به بهبود انتقال آب و کارایی کلی شود. تجزیه و تحلیل TEM اطلاعات ارزشمندی را در مورد توزیع اندازه، تغییرات شکل و تخلخل نانوذرات زئولیت S-β ارائه داد.

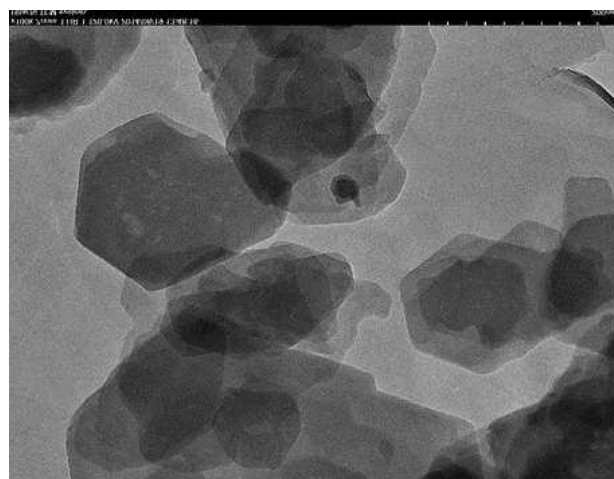


Fig. 2. Analyzing synthesized S-β zeolite nanoparticles using TEM

شکل ۲- تجزیه و تحلیل نانوذرات S-β زئولیت سنتز شده با استفاده از TEM

نتایج به دست آمده از آزمایش های BET و BJH برای ارزیابی سطح و توزیع اندازه منافذ نانوذرات غیرمتخلخل در شکل ۳ نشان داده شده است. منحنی ایزوترم جذب و دفع نیتروژن نانوذرات یک حلقه پسماند H3 را نشان می دهد که در محدوده بین ۰/۶۶ تا ۰/۹۹ به عنوان ایزوترم نوع ۴ طبقه بندی می شود. نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. این یافته ها ویژگی های مطلوب نانوذرات S-β را نشان می دهند که مناسب بودن آنها را برای کاربردهای مختلف که

در آن مساحت سطح بالا و ساختارهای mesoporous سودمند هستند نشان می دهد. توزیع اندازه منافذ از ۵۰ تا ۱۷۵ نانومتر بود که نشان دهنده ساختار mesoporous مشخص در نانوذرات سنتز شده است. مساحت سطح قابل توجه BET نانوذرات و وجود این آرایش mesoporous در مجموع چشم اندازهای امیدوارکننده ای برای افزایش عملکرد غشاء ارائه می دهد (Lu et al., 2018).

شکل ۴ طیف ATR-FTIR هردو غشاء نانوکامپوزیت PSf (شاهد) و S-β1 را نیز نشان می دهد. چندین باند برجسته در طیف مشاهده می شود. در مرحله اول باند ظاهر شده در حدود 1734 cm^{-1} در قله نانوذرات S-β نشان دهنده جذب آب در ساختار S-β است. این نوار جذبی مشخصه ارتعاش کششی مولکول های آب جذب شده سطح S-β است. علاوه بر این، باند مشاهده شده در 1064 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای Si-O-Si است که یک ویژگی مشخصه چارچوب S-β است. باند قابل توجه دیگری در 893 cm^{-1} مشاهده می شود که به ارتعاش کششی پیوندهای Si-O-H نسبت داده می شود. این باند نشان دهنده وجود گروه های هیدروکسیل در سطح نانوذرات S است. در نهایت نواری که در 817 cm^{-1} ظاهر می شود، ارتعاش Si-O را نشان می دهد که بیشتر وجود پیوندهای Si-O را در ساختار S-β تأیید می کند. تجزیه و تحلیل FTIR اطلاعات ارزشمندی را در مورد ترکیب مولکولی و ویژگی های پیوند زئولیت S ارائه می دهد که برای درک خواص ساختار و کاربردهای بالقوه آن بسیار مهم است (Mohammadi et al., 2003).

در طیف PSf، پیک های خاصی در اعداد موج مشخصه قابل تشخیص بودند. اوج در 1150 cm^{-1} مربوط به کشش متقارن پیوندهای O-S-O است در حالی که قله در 1300 cm^{-1} نشان دهنده کشش نامتقارن پیوندهای O-S-O است. علاوه بر این، اوج در 1250 cm^{-1} با کشش متقارن C-O-C مرتبط است. قله های 1500 cm^{-1} و 1405 cm^{-1} به ترتیب نشان دهنده ارتعاش خمشی گروه های CH_3 و کشش حلقه های آروماتیک C-C هستند. این پیک ها مشخصه گروه های عاملی موجود در بستر پلیمری PSf است. در طیف ATR-FTIR غشایی نانوکامپوزیت، تغییر قابل توجهی در قله در حدود $1672/9\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می شود که مربوط به ارتعاش کششی C=O (کربونیل) است و $2971/7\text{ cm}^{-1}$ که مربوط به ارتعاش کششی O-H است. این یک برهم کنش



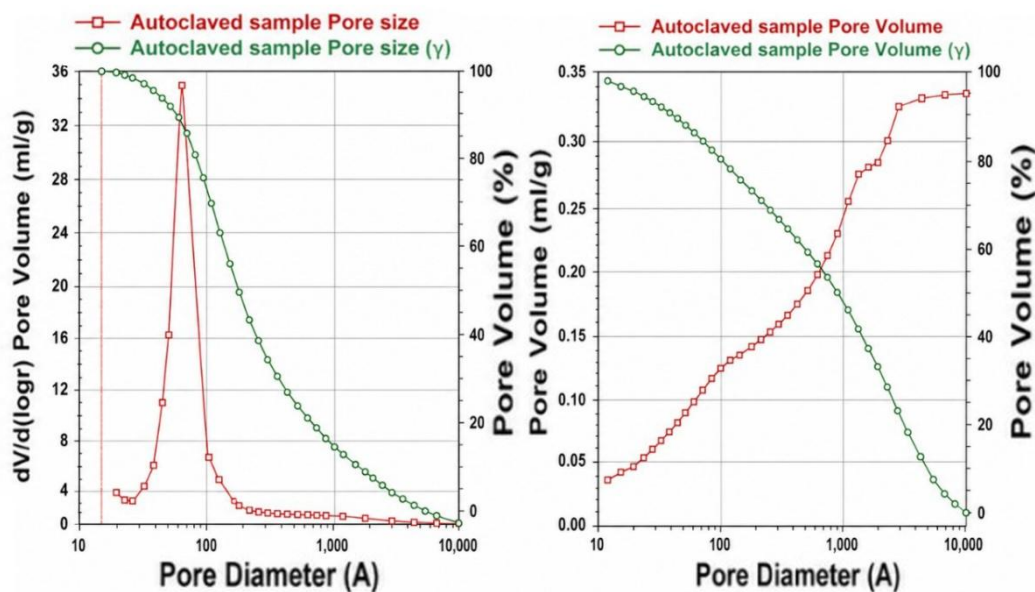


Fig. 3. BET and BJH findings from the synthesis of S-β zeolite nanoparticles

شکل ۳- یافته‌های BET و BJH سنتز نانوذرات زئولیت از S-β

جدول ۲- مشخصه‌یابی خواص نانوذرات S-β با استفاده از روش BET

Table 2. Characterizing the properties of S-β nanoparticles using BET analysis

S-β1	Surface area (m ² /g)	Adsorption average pore diameter (Å ⁰)	Desorption average pore diameter (Å ⁰)	Adsorption of total pore volume (cm ³ /g)	Desorption of total pore volume (cm ³ /g)
	450±5	168.85	136.25	0.206504	0.205591

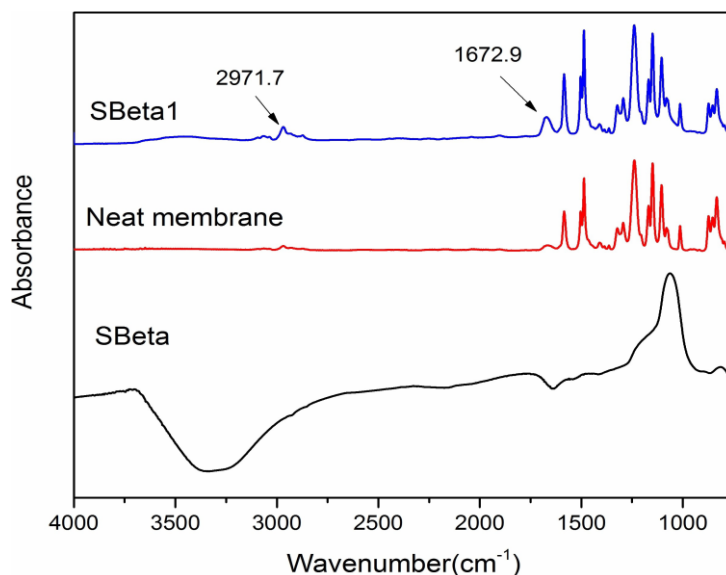


Fig. 4. ATR-FTIR analysis of (a) S-β nanoparticles, (b) control membrane (M) and (c) S-β1 nanocomposite membrane

شکل ۴- تجزیه و تحلیل ATR-FTIR، (a) نانوذرات S-β، (b) غشاء کنترل و (c) غشاء نانوکامپوزیت S-β1



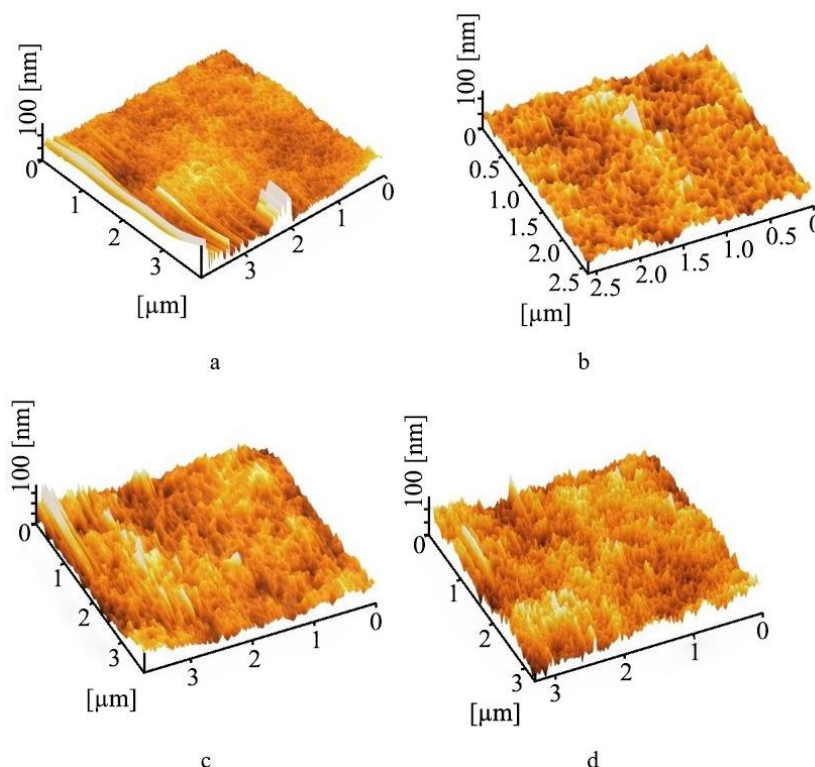


Fig. 5. 3D AFM images of the top surface of PSf membranes prepared with different coatings: (a) Neat, (b) S-β0.5, (c) S-β1 and (d) S-β2

شکل ۵- تصاویر AFM سه بعدی از سطح بالایی غشاهای PSf تهیه شده با پوشش‌های مختلف (a) تمیز، (b) S-β0.5، (c) S-β1 و (d) S-β2

معیاری از نحوه تعامل یک قطره با یک سطح جامد است. در این پژوهش زاویه تماس قبل و بعد از معرفی زئولیت اندازه‌گیری شد. یافته‌ها نشان داد که با افزایش غلظت زئولیت S، زاویه تماس کاهش می‌یابد. غشایی بدون تغییر^۱ زاویه تماس ۶۹ درجه را نشان داد که بیانگر سطح آب‌گریز است. با این حال با ادغام زئولیت S به غشاء زاویه تماس به ترتیب به ۶۶، ۵۹ و ۵۱ درجه برای S-β0.5، S-β1 و S-β2 کاهش یافت. این کاهش زاویه تماس حاکی از بهبود آب‌دوستی سطح غشاء است. وجود ذرات S زئولیت بر روی سطح غشاء احتمالاً انرژی سطحی را افزایش می‌دهد و برهم‌کنش با مولکول‌های آب را افزایش می‌دهد که منجر به ماهیت آب‌دوست‌تر می‌شود. کاهش زاویه تماس نشان‌دهنده تمایل بیشتر غشای اصلاح شده برای آب است که می‌تواند انتقال بهتر آب را تسهیل کرده و تمایل به رسوب‌گیری را کاهش دهد (Sarfaraz et al., 2012).

¹ Neat

احتمالی هیدروژنی بین نانوذرات زئولیت S-β و گروه‌های OH کاربردی پلیمر PSf را نشان می‌دهد. این تعامل همچنین ممکن است در سایت‌های فعال غشاهای نانوکامپوزیت رخ دهد که نشان‌دهنده ترکیب موفقیت‌آمیز نانوذرات زئولیت S-β و تأثیر بالقوه آنها بر خواص غشاء است (Sarfaraz et al., 2012).

شکل ۵ تصاویر AFM سه بعدی از غشاهای PSf را نشان می‌دهد که شامل غشایی تمیز و غشاهایی است که با نانوذرات متخلخل S-β اصلاح شده‌اند. غشای تمیز (شکل ۵-a) هنگامی که با غشاهای اصلاح شده با نانوذرات S-β (شکل ۵-b، c، d) در کنار هم قرار می‌گیرند، سطح نسبتاً صاف‌تر و کمتر نامنظمی را نشان می‌دهد. این مشاهدات نشان می‌دهد که غشایی تمیز به دلیل ظاهر صاف‌تر، هموارتر و یکنواخت‌تر ممکن است دارای خواص ضد رسوبی برتر باشد.

ادغام S-β زئولیت در غشاء تأثیر قابل توجهی بر زاویه تماس داشت که معیاری برای ترشوندگی و آب‌دوستی است. زاویه تماس



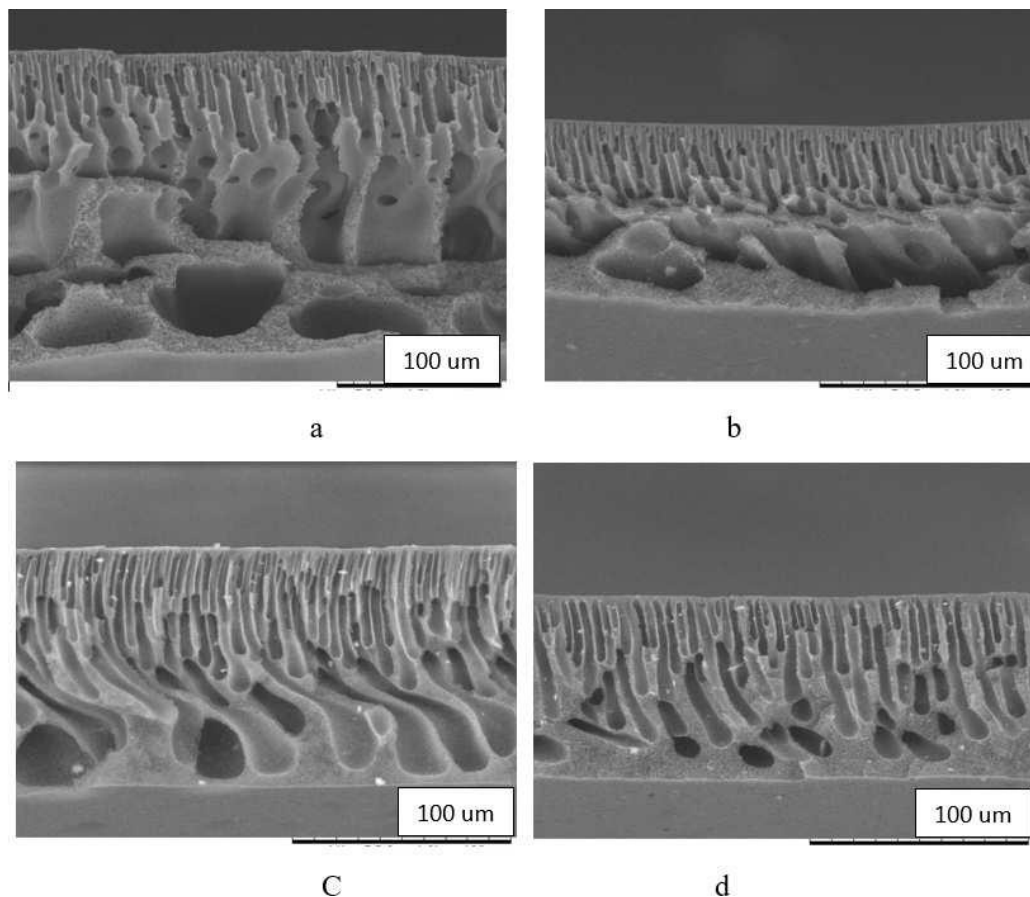


Fig. 6. SEM images of membranes: (a) Neat, (b) S-β0.5, (c) S-β1 and (d) S-β2
شکل ۶- تصاویر SEM غشاهای (a) غشایی تمیز، (b) S-β0.5، (c) S-β1 و (d) S-β2

جدول ۳- آنالیز عنصری غشاهای نانوکامپوزیت از طریق EDX

Table 3. Elemental analysis of nanocomposite membranes via EDX

	Element (wt%)						Total
	C	O	S	N	Si	Al	
Neat	80.77	14.97	2.95	0.41	-	-	100
S-β0.5	68.95	17.85	5.80	6.82	0.51	0.07	100
S-β1	68.65	16.25	6.87	6.82	1.17	0.21	100
S-β2	68.20	16.52	6.60	6.56	1.88	0.24	100

به وضوح وجود حفره‌های انگشت مانند طولانی را نشان می‌دهند که از بالا به پایین سطح مقطع بستر گسترش می‌یابند، زیرا غلظت S-β از صفر به ۲ درصد وزنی افزایش می‌یابد. SEM مجهز به طیف‌سنجی اشعه ایکس پراکنده انرژی^۱ برای بررسی ترکیب عنصری نانوذرات زئولیت اصلاح شده در غشاء استفاده شد و نتایج حاصل در جدول ۳ نشان داده شده است.

¹ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)

اثر افزودن زئولیت S-β به غشاء با استفاده از SEM برای بررسی سطح مقطع، سطح و منافذ غشاء تجزیه و تحلیل شد. تصاویر SEM در شکل ۶ اطلاعات مهمی را در مورد این جنبه‌ها ارائه می‌دهد. تصاویر مقطعی (شکل ۶- a) تفاوت‌های قابل توجهی را بین غشاء تمیز و غشاهای اصلاح شده با زئولیت S-β (S-β0.5، S-β1 و S-β2) نشان می‌دهد. غشای تمیز طول انگشت کوتاه‌تر و تخلخل کمتری نسبت به غشاهای اصلاح شده دارد. این تصاویر SEM



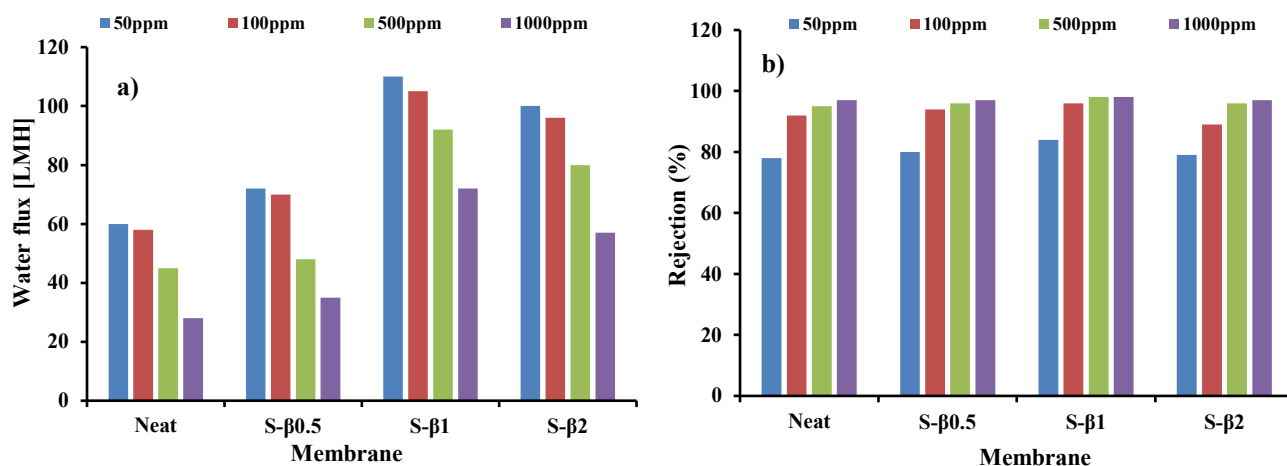


Fig. 7. a) Oily water flux of various membranes at different concentrations and 1 bar TMP and room temperature, b) Oil rejection rates of different membranes at varying concentrations

شکل ۷-ا) شار پساب نفتی غشاهای مختلف در غلظت‌های مختلف و ۱ بار TMP و دمای اتاق،

ب) نرخ دفع نفت غشاهای مختلف در غلظت‌های مختلف

این مطلب نشان می‌دهد که اختلاط S-β زئولیت با غشاء، خواص انتقال آب آن را به دلیل افزایش تخلخل و کاهش زاویه تماس بهبود می‌بخشد. علاوه بر این مشخص شد که شار آب برای S-β1 کمی بیشتر از S-β0.5 و S-β2 است که نشان می‌دهد غلظت بهینه زئولیت S-β برای افزایش شار آب حدود ۱ درصد وزنی است. علی‌رغم اینکه S-β2 دارای تخلخل بالاتر و توزیع اندازه منافذ بزرگتر است، S-β1 شار آب بیشتری در مقایسه با S-β2 نشان داد. علت آن چگالی بالاتر منافذ در S-β1 است که منافذ سطح بازتری برای انتقال جرم مؤثر و افزایش شار آب دارد. یکی دیگر از عوامل کمک‌کننده می‌تواند ضخامت غشاء S-β1 باشد که دارای ضخامت ۸۴ میکرومتر است، در حالی که ضخامت غشاء S-β2 برابر ۱۰۰ میکرومتر است. افزایش ضخامت در S-β2 منجر به مقاومت در مقابل انتقال جرم بالاتر می‌شود که به‌طور بالقوه منجر به کاهش شار آب می‌شود (Holloway et al., 2007).

۳-۳- تمایل به گرفتگی غشاء و بازیابی شار

رسوب غشاء ناشی از پساب نفتی مسئله مهمی است که بر عملکرد غشاء در طول زمان تأثیر می‌گذارد. در این پژوهش همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است هر چهار غشاء به دلیل تشکیل رسوب کاهش شار آب را به‌صورت تابعی از زمان تجربه کردند. به‌عنوان مثال، با یک غشایی تمیز، شار آب پس از ۵۰ دقیقه

تجزیه و تحلیل EDX غشایی اصلاح شده با زئولیت S-β وجود عناصری مانند سیلیکون (Si)، اکسیژن (O)، آلومینیوم (Al) و سایر عناصر کمیاب ذاتی ساختار زئولیت را تأیید کرد. نتایج تجزیه و تحلیل EDX به‌طور مؤثر ادغام موفقیت‌آمیز نانوذرات S-β زئولیت در غشاء را تأیید کرد (Jamshidi Gohari et al., 2014).

۳-۲- تأثیر غلظت ذرات نفت بر شار عبوری و تصفیه پساب‌های نفتی

همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، تأثیر ترکیب نانوذرات در غشاها در غلظت‌های مختلف خوراک پساب نفتی (۵۰، ۱۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm) بر شار آب و دفع نفت بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت نفت در خوراک، شار آب کاهش یافت. به‌طور خاص، شار آب از ۶۲ لیتر بر مترمربع در ساعت برای غشاء تمیز به ۲۸ لیتر بر مترمربع در ساعت کاهش یافت، زمانی که غلظت نفت در خوراک پساب از ۵۰ به ۱۰۰۰ ppm افزایش یافت. روندهای مشابهی برای غشاهای نانوکامپوزیت مشاهده شد. این کاهش در شار آب را می‌توان به وجود مولکول‌های نفت در خوراک پساب نسبت داد که منافذ غشاء را مسدود کرده و مانع انتقال آب می‌شوند. با این حال نکته جالب توجه این بود که برای تمام غلظت‌ها، شار آب غشاهای نانوکامپوزیت از غشایی شاهد (بدون نانوکامپوزیت) فراتر رفت.



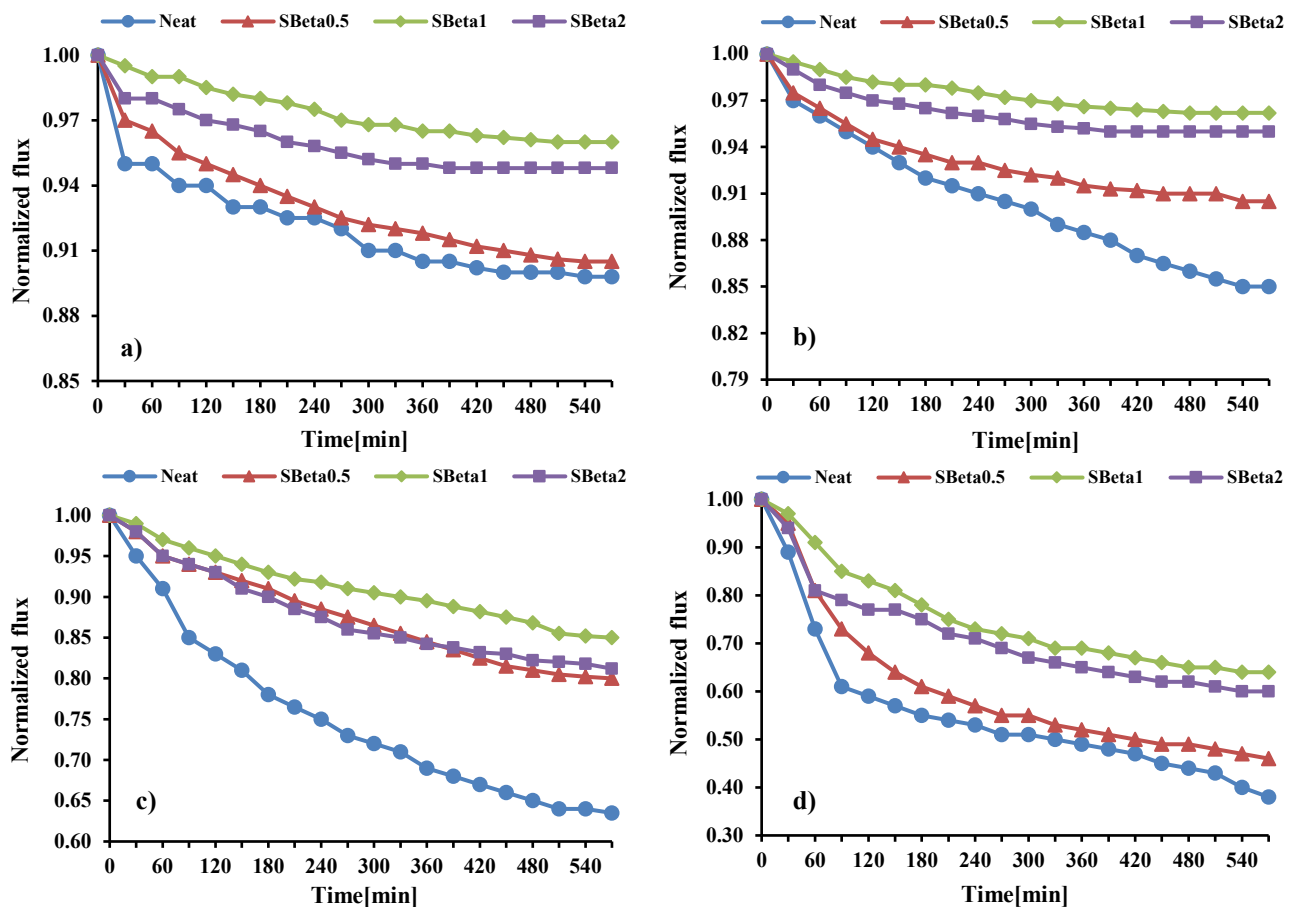


Fig. 8. Membrane fouling assessment of the nanocomposite membrane across different feed concentrations
a) 50 ppm, b) 100 ppm, c) 500 ppm, d) 1000 ppm

شکل ۸- ارزیابی رسوب غشایی غشای نانوکامپوزیت در غلظت‌های مختلف خوراک (a) ۵۰ ppm (b) ۱۰۰ ppm (c) ۵۰۰ ppm (d) ۱۰۰۰ ppm

زاویه تماس ۴۲ درجه در مقایسه با S-β1 که دارای زاویه تماس ۵۸ درجه است آب‌دوستی بالاتری را نشان می‌دهد، با این حال S-β2 منافذ سطحی بزرگتری نیز دارد که به‌طور بالقوه منجر به احتمال بیشتری برای رسوب‌گذاری می‌شود که ممکن است حذف آن از غشاء به دلیل قرار گرفتن آنها در داخل منافذ چالش‌برانگیز باشد. در نتیجه غشاء S-β1 علی‌رغم اینکه آب‌دوستی کمتر و منافذ کوچکتری دارد، ممکن است سطح ضد رسوب برتری ارائه دهد (Celik et al., 2011).

بازیابی شار برای غشاهای نانوکامپوزیت در غلظت‌های مختلف خوراک بررسی شد، همان‌طور که با استفاده از معادله ۵ محاسبه شده و در شکل ۹ نیز نشان داده شده است، بازیابی شار آب از خوراک با غلظت کم ۵۰ تا ۱۰۰ ppm نسبت به خوراک با غلظت ۵۰۰ تا

تماس با محلول خوراک ۵۰ ppm تنها ۱۰ درصد کاهش می‌یابد. با این حال، زمانی که محلول خوراک حاوی ۱۰۰۰ ppm بود این کاهش به ۶۰ درصد افزایش یافت. جالب‌توجه است که غشاهای نانوکامپوزیت خواص ضد رسوبی برتری به‌ویژه در غلظت‌های خوراک بالاتر از خود نشان دادند. به‌عنوان مثال غشایی نانوکامپوزیت S-β1 تنها ۱۰ تا ۱۵ درصد کاهش شار آب را نشان داد. در مقابل زمانی که محلول خوراک حاوی ۵۰۰ ppm بود غشای تمیز کاهش تقریباً ۴۰ درصدی را نشان داد. این رفتار ضد رسوب افزایش یافته، به دلیل بهبود آب‌دوستی غشاء است که از طریق ترکیب نانوذرات به دست می‌آید. افزایش آب‌دوستی جذب رسوب‌کننده‌ها به غشاء را کاهش می‌دهد، در نتیجه رسوب کمتر و جریان آب پایدارتر می‌شود. در واقع درست است که S-β2 با یک



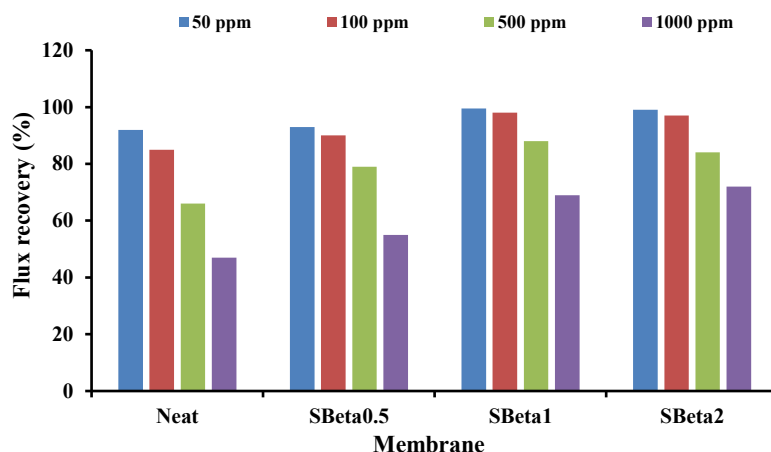


Fig. 9. Evaluating membrane flux recovery for the nanocomposite membrane across various feed concentrations

شکل ۹- ارزیابی بازیابی شار غشاء برای غشاهای نانوکامپوزیت در غلظت‌های مختلف خوراک

جدول ۴- مقایسه نتایج این پژوهش با پژوهش‌های گذشته

Table 4. Comparison the results of this research with literature

Polymer	Additive	Feed: oil	P	T	Flux	Rejection	Reference
		concentration					
		ppm	Bar	°C	L/m ² .h	(%)	
PSf	Polyethylene glycol	70-200	1	25	113	93	(Chakrabarty et al., 2008)
PSf	Silica	200	1	25	94	90	(Kumar et al., 2015)
PSf	Bentonite	200	1	25	160	90	(Kumar et al., 2015)
PSf	Bentonite nano clay	100-500	1	25	421.3	98.6	(Ahmad et al., 2018)
PSf	Zirconia/PEG	80	2	25	110	99	(Zhang et al., 2009)
PSf	Hydrous aluminium oxide	100-1000	1	25	191	100	(Jamshidi Gohari et al., 2015)
PSf	S-βl	500	1	25	92	98	Present study

بهبود بخشید. افزایش آب‌دوستی سطح غشاء تمایل به رسوب‌گیری را کاهش می‌دهد و مقاومت بهتری در برابر رسوب در غلظت‌های بالای خوراک ایجاد می‌کند. این مزیت به افزایش بازیابی شار آب و رسیدن به نزدیک ۷۲ درصد در غلظت خوراک ۱۰۰۰ ppm برای غشایی S-βl است. در مقابل، غشایی تمیز برای دستیابی به بازیابی کمتر از ۵۰ درصد در غلظت خوراک ۱۰۰۰ ppm تلاش کرد. بنابراین، غشایی نانوکامپوزیت مقاومت در برابر رسوب‌پذیری و عملکرد بهبودیافته را نشان می‌دهد و آن را به یک راه‌حل امیدوارکننده برای کاربردهایی با غلظت‌های بالای خوراک تبدیل می‌کند (Chakrabarty et al., 2008).

جدول ۴ نتایج غشاهای نانوکامپوزیت اولترافیلتراسیون

۱۰۰۰ ppm بیشتر بود و این روند حتی برای غشاهای نانوکامپوزیت هم صادق بود. دلیل این امر رفتار رسوبی غشاها است. در غلظت‌های پایین خوراک، مقدار کمتری از رسوب‌کننده‌ها در سیستم وجود داشت که منجر به رسوب کمتر و انسداد غشاء شد. در نتیجه، شار آب نسبتاً بالا باقی ماند و امکان بازیابی بیشتر آب را فراهم کرد. در مقابل، در غلظت‌های خوراک بالا، وجود مقدار بیشتری از رسوب‌کننده‌ها منجر به رسوب شدیدتر و درجه بالاتری از انسداد غشاء می‌شود (Rahimi Kashkouli et al., 2019). در نتیجه، شار آب به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد و دستیابی به بازیابی بالای تراوش را چالش‌برانگیزتر می‌کند. با این حال، ادغام نانوذرات S-β در غشای نانوکامپوزیت، خواص ضد رسوب آن را



غشای نانوکامپوزیت S-β1 خواص ضد رسوبی فوق‌العاده‌ای را به‌ویژه در غلظت‌های بالای پساب نفتی نشان داد که بازیابی شار آب ۱۰۰ درصد در غلظت ۵۰ ppm و ۷۲ درصد در غلظت ۱۰۰۰ ppm را ثبت کرد. علاوه بر این، نتایج رسوب در غشاء نشان داد این غشاء مقاومت بسیار خوبی نسبت به بقیه غشاها از خود نشان می‌دهد که به دلیل وجود نانوذرات آب‌دوست زئولیت بر روی سطح غشاء است. این موفقیت را می‌توان به افزایش آب‌دوستی و اندازه منافذ بهینه غشاء نسبت داد که به‌طور مؤثر مانع تشکیل رسوب می‌شود. همچنین نتایج بازیابی آب از غشاء، بازیابی بسیار خوب غشای نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. میزان بازیابی غشاء برای غلظت‌های کمتر نفت نتایج مطلوب‌تری در برداشت. این پژوهش بر پتانسیل این رویکرد نانوکامپوزیت تأکید کرد و بر مزایای قابل‌توجه آن در حوزه تصفیه پساب نفتی تأکید داشت.

۵- قدردانی

نویسندگان از دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه به‌خاطر حمایت‌هایی که در انجام این پژوهش انجام دادند قدردانی می‌کنند. این پژوهش استخراج شده از رساله دکتری با کد ۱۸۷۴۰۲۷۳۹۸۱۰۰۱ بود.

مورد استفاده برای تصفیه پساب‌های نفتی را مقایسه می‌کند. همان‌طور که مشهود است غشاء S-β1 زئولیت ساخت شده عملکرد بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد و بیش از ۹۸ درصد نفت را در غلظت ۵۰۰ ppm با نرخ نفوذ آب ۹۲ L/m².hr دفع کرد. این نتایج از بسیاری از غشاها نانوکامپوزیت گزارش شده که از نانوذرات مختلف استفاده می‌کنند عملکرد بهتری را نشان داد.

۴- نتیجه‌گیری

به‌طور کلی در این پژوهش جداسازی ترکیبات نفتی در امولسیون نفت در آب و راه‌های غلبه بر مشکلات رسوبی در تصفیه پساب‌های نفتی با استفاده از غشای نانوکامپوزیت زئولیت بررسی شد. بر اساس نتایج تحلیل‌های SEM و AFM نانوذرات زئولیت توانست ساختار ترکیب غشاها را تغییر دهند که این کار با اصلاح تخلخل منافذ انجام می‌شود. در این پژوهش با اضافه کردن نانوذرات زئولیت برای اولین بار، آب‌دوستی غشاء و مقاومت ضد گرفتگی در مقابل تجمع ذرات نفت بهبود یافت. این موضوع نشان‌دهنده خصوصیات ضد گرفتگی بهینه نانوذرات زئولیت است و می‌تواند به‌عنوان یک عامل تأثیرگذار در بهبود خصوصیات غشایی پلی سولفون استفاده شود تا پساب‌های نفتی به‌خوبی تصفیه شوند.

References

- Ahmad, T., Guria, C. and Mandal, A., 2018. Optimal synthesis and operation of low-cost polyvinyl chloride/bentonite ultrafiltration membranes for the purification of oilfield produced water. *Journal of Membrane Science*, 564, 859–877. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.093>.
- Bilstad, T. and Espedal, E., 1996. Membrane separation of produced water. *Water Science and Technology*, 34, 239–246. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(96\)00810-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(96)00810-4).
- Celik, E., Liu, L. and Choi, H., 2011. Protein fouling behavior of carbon nanotube/polyethersulfone composite membranes during water filtration. *Water Research*, 45(16), 5287–5294. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.07.036>.
- Chakraborty, B., Ghoshal, A. K. and Purkait, M. K., 2008. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science*, 325(1), 427–437. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.08.007>.
- Cornelissen, E. R., Harmsen, D., De Korte, K. F., Ruiken, C. J., Qin, J. J., Oo, H. et al., 2008. Membrane fouling and process performance of forward osmosis membranes on activated sludge. *Journal of Membrane Science*, 319, 158–168. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.048>.
- Daraci, P. and Ghaemi, N., 2019. Synergistic effect of Cloisite 15A and 30B nanofillers on the characteristics of nanocomposite polyethersulfone membrane. *Applied Clay Science*, 172, 96–105. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.002>.



- Emadzadeh, D., Lau, W. J., Rahbari-Sisakht, M., Daneshfar, A., Ghanbari, M., Mayahi, A., et al. 2015. A novel thin film nanocomposite reverse osmosis membrane with superior anti-organic fouling affinity for water desalination. *Desalination*, 368, 106-113. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.019>.
- He, Y. and Jiang, Z. W., 2008. Technology review: treating oilfield wastewater. *Filtration and Separation*, 45(5), 14-16. [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(08\)70174-5](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(08)70174-5).
- Holloway, R. W., Childress, A. E., Dennett, K. E. and Cath, T. Y., 2007. Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate. *Journal of Water Research*, 41(17), 4005-4014. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.054>.
- Hou, D., Wang, Z., Wang, K., Wang, J. and Lin, S., 2018. Composite membrane with electrospun multiscale textured surface for robust oil-fouling resistance in membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 546, 179-187. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.10.017>.
- Ikhsan, S. N. W., Yusof, N., Aziz, F., Misdan, N., Ismail, A. F., Lau, W. J. et al., 2018. Efficient separation of oily wastewater using polyethersulfone mixed matrix membrane incorporated with halloysite nanotube-hydrous ferric oxide nanoparticle. *Separation and Purification Technology*, 199, 161-169. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.028>.
- Jamshidi Gohari, R., Halakoo, E., Lau, W. J., Kassim, M. A., Matsuura, T. and Ismail, A. F., 2014. Novel polyethersulfone (PES)/hydrous manganese dioxide (HMO) mixed matrix membranes with improved anti-fouling properties for oily wastewater treatment process. *RSC Advances*, 4(34), 17587-17596. <https://doi.org/10.1039/c4ra00032c>.
- Jamshidi Gohari, R., Korminouri, F., Lau, W. J., Ismail, A. F., Matsuura, T., Chowdhury, M. N. K. et al., 2015. A novel super-hydrophilic PSf/HAO nanocomposite ultrafiltration membrane for efficient separation of oil/water emulsion. *Separation and Purification Technology*, 150, 13-20. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.06.031>.
- Kumar, S., Guria, C. and Mandal, A., 2015. Synthesis, characterization and performance studies of polysulfone/bentonite nanoparticles mixed-matrix ultra-filtration membranes using oil field produced water. *Separation and Purification Technology*, 150, 145-158. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.06.029>.
- Loeb, S., 2001. One hundred and thirty benign and renewable megawatts from Great Salt Lake? the possibilities of hydroelectric power by pressure-retarded osmosis. *Desalination*, 141, 85-91. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00392-7](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00392-7).
- Lu, D., Liu, Q., Zhao, Y., Liu, H. and Ma, J., 2018. Treatment and energy utilization of oily water via integrated ultrafiltration-forward osmosis-membrane distillation (UF-FO-MD) system. *Journal of Membrane Science*, 548, 275-287. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.004>.
- Mi, B. and Elimelech, M., 2010. Organic fouling of forward osmosis membranes: fouling reversibility and cleaning without chemical reagents. *Journal of Membrane Science*, 348, 337-345. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.021>.
- Moeinzadeh, R., Emadzadeh, D. and Ghadami Jadval Ghadam, A., 2019. Petroleum effluent treatment using ultrafiltration nanocomposite membrane made of polysulfone and cellulose nanocrystal. *Journal of Water and Wastewater*, 31(3), 138-146. (In Persian). <https://doi.org/10.22093/wwj.2019.167556.2809>.
- Mohammadi, T., Kazemimoghadam, M. and Saadabadi, M., 2003. Modeling of membrane fouling and flux decline in reverse osmosis during separation of oil in water emulsions. *Desalination*, 157(1-3), 369-375. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)00419-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)00419-3).
- Rahimi Kashkouli, Y., Rahbari-Sisakht, M. and Mousavi Parsa, S. A., 2020. Preparation and characterization of a novel cellulose nanocrystals/polyamide thin film nanocomposite membrane for nanofiltration applications. *Journal of Water and Wastewater*, 32, 15-27. (In Persian). <https://doi.org/10.22093/wwj.2020.229211.3014>.



- Rahimi Kashkouli, Y., Rahbari-Sisakht, M. and Ghadami Jadval Ghadam, A., 2019. Thin film nanocomposite nanofiltration membrane incorporated with cellulose nanocrystals with superior anti-organic fouling affinity. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 6(3), 715-723. <https://doi.org/10.1039/c9ew00963a>.
- Sarfaraz, M. V., Ahmadpour, E., Salahi, A., Rekabdar, F. and Mirza, B., 2012. Experimental investigation and modeling hybrid nano-porous membrane process for industrial oily wastewater treatment. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(10), 1642-1651. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.02.009>.
- Suleimanov, R. R., Gabbasova, I. M. and Sitdikov, R. N., 2005. Changes in the properties of oily gray forest soil during biological reclamation. *Biology Bulletin*, 32(1), 93-99. <https://doi.org/10.1007/s10525-005-0014-5>.
- Tai-Hsiang, C. and Yao-Hui, H., 2018. Dehydration of waste cutting oil using a pervaporation process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 82, 75-79. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.08.028>.
- Yan, L., Li, Y. S. and Xiang, C. B., 2005. Preparation of poly(vinylidene fluoride)(pvdf) ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina (Al_2O_3) and its antifouling research. *Polymer*, 46(18), 7701-7706. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.155>.
- Zhang, Y., Cui, P., Du, T., Shan, L. and Wang, Y., 2009. Development of a sulfated Y-doped nonstoichiometric zirconia/polysulfone composite membrane for treatment of wastewater containing oil. *Separation and Purification Technology*, 70(2), 153-159. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.09.010>.
- Zhao, Y., Tan, Y., Wong, F. S., Fane, A. G. and Xu, N., 2005. Formation of dynamic membranes for oily water separation by crossflow filtration. *Separation and Purification Technology*, 44(3), 212-220. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.01.010>.

