

ساخت سطح فوق آب‌دوست- فوق روغن‌گریز روی اکسید به‌منظور جداسازی آلاینده‌های هیدروکربنی از پساب شرکت پالایش گاز شهید هاشمی‌نژاد

المیرا ولایی^۱، رضا نوروزبیگی^{۱*} و پیام سعیدیان نیک^۲

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی نانو مواد و تکنولوژی سطح، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- واحد HSE، شرکت پالایش گاز شهید هاشمی‌نژاد، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۲۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۲/۲۸

چکیده

کاهش آلاینده‌های روغنی و ترکیبات هیدروکربنی در پساب صنایع پتروشیمی و پالایشگاهی به حد استانداردهای زیست‌محیطی موضوع چالش برانگیز در سال‌های اخیر بوده است که نیازمند ایده‌ها و تکنیک‌های علمی جدید است. در این تحقیق، سطح فوق آب‌دوست روی اکسید نانوساختار با استفاده از روش لایه‌نشانی بسیار ساده و ارزان بر روی توری از جنس فولاد زنگ نزن تهیه گردید. برای مشخصه‌یابی سطح سنتز شده از آنالیزهای پراش سنج پرتو ایکس، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و طیف رامان استفاده شد. برای ارزیابی رفتار ترشوندگی نمونه سنتز شده در هوا و زیر آب از آنالیز زاویه تماس استاتیک و پسماند زاویه تماس استفاده شده است. مطالعه میکروگراف نمونه نشان داد که پوشش روی اکسید ایجاد شده ساختاری دولایه متشکل از نانومیله‌های روی اکسید دارد که بر روی بذرایه‌ای با قطر کمتر از ۱۰۰ nm رشد کرده و میکروگلسان‌هایی با ساختار سلسله‌مراتبی سوزنی شکل با قطر انتهایی تقریبی کمتر از ۵۰ nm در بخش رویی قرار گرفته است. بررسی رفتار ترشوندگی سطح سنتز شده نشان داد که محصول، در هوا فوق آب‌دوست (با زاویه تماس حدود ۰°) و در زیر آب فوق روغن‌گریز (با زاویه تماس استاتیک ۳° ± ۱۶۱ و پسماند زاویه تماس کمتر از ۵°) است. عملکرد سطح روی اکسید ساخته شده برای جداسازی فاز هیدروکربنی (نمونه پساب صنعتی شرکت پالایش گاز شهید هاشمی‌نژاد) نشان داد که امکان جداسازی این فاز از پساب با راندمان بالای ۹۹/۹٪ و شار عبوری بیش از ۵۸۰۰ L m² h⁻¹ بدون ایجاد گرفتگی و یا کاهش شار عبوری امکان‌پذیر است. استفاده از این سطوح منجر به کاهش میزان روغن موجود در نمونه پساب از ۵۰۰۰۰ mg.L⁻¹ به ۱۷/۳ mg.L⁻¹ و همچنین، کاهش ترکیبات هیدروکربنی به ۱۵/۵ mg.L⁻¹ گردید که این نتایج نشان‌دهنده قابلیت استفاده از این سطوح در فرآیندهای تصفیه پساب و همچنین، حذف لکه‌های نفتی است.

کلمات کلیدی: آلاینده‌های روغنی، سطح فوق آب‌دوست، زاویه تماس، شار عبوری، راندمان جداسازی

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: norouzbeigi@iust.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2020.4168.2892)

مقدمه

جداسازی روغن از مخلوط‌های آب و روغن یکی از مسائل چالش برانگیز در سال‌های اخیر بوده است. تخلیه روغن به محیط زیست منجر به بسیاری از مشکلات زیست‌محیطی و آسیب‌رسانی به اکوسیستم طبیعی می‌گردد [۱]. از سوی دیگر، اشتعال این فاز هیدروکربنی و احتمال تجزیه آن به سایر مواد شیمیایی مضر منجر به ایجاد آلودگی‌های ثانویه زیست‌محیطی، خطرات برای موجودات زنده و نهایتاً سلامتی بشر می‌شود. صرف‌نظر از آلودگی‌های زیست‌محیطی و مخاطرات اکولوژیکی، گروه وسیعی از فرآیندهای شیمیایی مواجهه با جداسازی روغن یا چربی‌ها از محیط‌های آبی هستند که کمبود آب در بسیاری از مناطق خشک، تقاضا برای توسعه تکنولوژی مؤثرتر در جداسازی آب و روغن را افزایش داده است. از سوی دیگر، ضرورت بازیافت روغن و امکان استفاده مجدد آن در بسیاری از صنایع، اهمیت توسعه تکنولوژی‌های جدید و کارآمدتر را بیشتر نشان می‌دهد.

روش‌های سنتی مختلفی هم‌چون جداسازی با استفاده از نیروی گرانش، شناورسازی، مواد جاذب روغن و انعقاد الکتریکی تاکنون برای جداسازی مخلوط آب و روغن مورد استفاده قرار گرفته است. غیرقابل استفاده بودن این روش‌ها برای جداسازی امولسیون‌های آب و روغن، عدم انتخاب‌پذیری و راندمان پایین جداسازی، مصرف انرژی بالا و ایجاد آلودگی‌های ثانویه از جمله مشکلات به‌کارگیری این روش‌ها است. روش‌های مبتنی بر غشا به‌علت راندمان بالا از نظر انرژی، کارایی در تصفیه انواع مختلف پساب‌های صنعتی و عملکرد مناسب، امروزه بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۲]. با این حال یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های استفاده گسترده از غشاها، گرفتگی آنها به‌واسطه جذب سورفکتانت‌ها و یا مسدود شدن حفرات با استفاده از قطرات روغن است که سبب کاهش قابل توجه شار عبوری می‌گردد [۳]. استفاده از مهندسی سطح و تنظیم ترشوندگی سطوح جامد برای

طراحی فرآیندهای جداسازی آب و روغن براساس نیروهای موینگی به‌عنوان یکی از روش‌های مؤثر در سال‌های اخیر مطرح شده است [۱]. طی فرآیند جداسازی با استفاده از این سطوح، یکی از فازها به‌صورت ترجیحی بر روی سطح فیلتر باقی‌مانده و از آن عبور نمی‌کند. با این حال، مشکل گرفتگی و مسدود شدن حفرات فیلتر که یک پدیده معمول در فرآیندهای غشایی است در این روش وجود ندارد. تکنیک استفاده از سطوح با ترشوندگی متفاوت نسبت به آب و روغن برای اولین بار توسط فنگ و همکارانش برای جداسازی مخلوط آب و روغن مطرح گردید [۴]. آنها پوشش جدیدی با خواص فوق آب‌گریز و فوق روغن‌دوست را بر روی یک توری از جنس فولاد ضد زنگ به‌روش پوشش‌دهی پاششی تهیه کردند و از امولسیون ماده‌ای با انرژی سطحی پایین مانند پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE) به‌عنوان پیش‌ماده استفاده کردند. به این ترتیب، سطحی با زبری میکروساختار و زاویه تماس بیش از 150° برای قطره آب و 0° برای روغن دیزل^۱ به‌دست آمد. این‌گونه ادعا شده است که فیلتر ساخته شده می‌تواند به‌طور مؤثر برای جداسازی آب و روغن استفاده شود و جایگزین مناسبی برای روش‌های رایج جداسازی باشد. بعد از سال ۲۰۰۴ با الهام گرفتن از روش فنگ، تحقیقات مختلفی درخصوص استفاده از غشاهایی با ترشوندگی فوق آب‌گریز-فوق روغن‌دوست برای جداسازی روغن‌های سنگین از مخلوط آب و روغن صورت گرفت و ساخت سطوح مختلف با خواص ذکر شده توسعه پیدا کرد. کوتا و همکارانش دسته دیگری از غشاهای hygro-responsive را با خواص فوق آبدوستی و فوق روغن‌گریزی زیر آب معرفی کردند [۵]. آنها نشان دادند که این غشاها می‌توانند برای جداسازی محدوده وسیعی از غلظت‌های مختلف آب و روغن سبک با راندمان جداسازی بالای ۹۹٪ مورد استفاده قرار بگیرند.

1. Diesel Oil

مورد نظر از جمله نوآوری‌های دیگر این تحقیق محسوب می‌شوند.

مواد و روش تحقیق

سنتز سطح فوق آبدوست روی اکسید

سنتز سطوح فوق آبدوست- فوق روغن‌گریز طی دو مرحله صورت گرفته است، مرحله اول آماده‌سازی پایه و ایجاد بذر لایه و مرحله دوم لایه نشانی روی اکسید نانوساختار به روش رسوب‌دهی حمام شیمیایی. روش آماده‌سازی پایه‌ها به این صورت بوده است که ابتدا توری‌های استیل (اندازه مش ۳۲۰) با ابعاد مشخص $2/5 \text{ cm} \times 2/5 \text{ cm}$ برش داده شد. سپس با استفاده از آب مقطر، اتانول و استون هر کدام به مدت ۲۰ min مورد عملیات شستشو قرار گرفتند. لازم به ذکر است که فرآیند شستشو در حمام فراصوت با توان ۲۰۰ W انجام شده است. در مرحله بعد به منظور زدودن لایه‌های اکسیدی و فعال کردن سطح پایه‌ها جهت لایه نشانی، نمونه‌های شسته شده داخل محلول اسید نیتریک (۴ M) به مدت ۲۰ min قرار داده شدند. سپس مجدداً پایه‌ها با آب مقطر شسته شده و در هوای معمولی خشک گردیدند. بعد از آماده‌سازی پایه به منظور ایجاد بذر لایه، پایه آماده‌سازی شده قبل از مرحله لایه‌نشانی در محلول اتانولی روی استات (۲۰ میلی مولار) به مدت ۳۰ min غوطه‌ور شدند. سپس از داخل محلول خارج شده و بعد از خشک شدن در آون در دمای 100°C در کوره الکتریکی با دمای 400°C به مدت ۲ h قرار داده شدند. در مرحله بعد، لایه نشانی روی اکسید به روش رسوب‌دهی حمام شیمیایی بر روی پایه‌های دارای بذر لایه صورت گرفت. روش کار بدین صورت بود که ابتدا محلول روی نیترات با غلظت ۰/۵ M تهیه شده و سپس حدود ۲۵ mL آمونیاک ۲۸٪ به محلول مذکور اضافه شده و pH محلول در مقدار ۱۲ تنظیم گردید. پس از آن، زیرلایه‌های دارای بذر لایه داخل این محلول قرار گرفته و محلول به مدت ۲/۵ h در دمای $90 \pm 5^\circ \text{C}$

فرآیند جداسازی با استفاده از این غشاهای توری فقط با استفاده از نیروی گرانش صورت گرفت که کارآمد بودن این غشاها را به لحاظ مصرف انرژی نشان داد. از آن زمان به بعد تحقیقات مختلفی در خصوص استفاده از غشاهای توری با ترشوندگی انتخاب‌پذیر انجام گرفته است.

مکانیسم جداسازی با استفاده از سطوح با ترشوندگی متفاوت نسبت به آب و روغن بر پایه نیروهای موینگی است [۶-۸]. در این نوع غشاها نیروهای موینگی اساس نفوذپذیری انتخابی آب و روغن است و برای رسیدن به جداسازی مطلوب نیاز است که فاز ترکننده از سطح متخلخل عبور کند و فاز دیگر روی سطح آن باقی بماند. در این صورت فاز ترکننده از سطح عبور کرده و چنانچه اندازه منافذ غشا به اندازه کافی از اندازه قطره کوچکتر باشد فشار موینگی از عبور فاز غیرترکننده جلوگیری می‌کند و یا به عبارت دیگر، وقتی فشار موینگی (فشار لاپلاس) فاز غیرترکننده به اندازه کافی از فشار خارجی (فشار هیدرواستاتیک برای فیلتراسیون گرانش) بیشتر باشد، فاز غیرترکننده نمی‌تواند از سطح عبور کند. اگرچه تاکنون تحقیقات نسبتاً زیادی در خصوص تهیه سطوح فوق آبدوست- فوق روغن‌گریز زیر آب و استفاده از آن برای جداسازی مخلوط آب و روغن گزارش شده است، با این حال، کاربرد این سطوح برای جداسازی روغن از نمونه پساب صنعتی تاکنون مورد مطالعه قرار نگرفته است. هدف از انجام این پژوهش ساخت سطح فوق آبدوست روی اکسید با ساختار سلسله مراتبی بر روی توری زنگ نزن و تنظیم ترشوندگی آن با کنترل همزمان ریخت‌شناسی و انرژی آزاد سطح بدون بهره‌گیری از اصلاح‌کننده‌های سطحی به منظور بررسی جداسازی آلاینده‌های روغنی از پساب شرکت پالایش گاز شهید هاشمی نژاد است. بررسی قابلیت استفاده مجدد از سطح فوق آبدوست روی اکسید در فرآیند جداسازی روغن از پساب و همچنین بررسی خواص خود تمیزشوندگی سطح

آزمایشگاهی انتها بسته به کار رفته از دو لوله شیشه‌ای مجزا تشکیل شده است که با استفاده از اتصالات کلمپ استیل با قطر ۲۵ mm بهم متصل شدند. این اتصال شامل دو عدد کلمپ، یک واشر سیلیکونی و بست کلمپ استیل است. برای اندازه‌گیری شار فاز عبوری، پساب ورودی به واحد O.W.S^۲ با حجم ۵۰ mL وارد سامانه انتها بسته شده و میزان شار عبوری (F) بر حسب $Lm^{-2}h^{-1}$ و راندمان جداسازی مطابق روابط ۱ و ۲ محاسبه شده‌اند.

$$F = \frac{V}{S \cdot t} \quad (1)$$

در این رابطه V ، حجم فاز عبوری، S ، سطح غشا و t زمان در نظر گرفته شده برای عبور حجم مشخصی از فاز عبوری است.

$$\xi = 1 - \frac{C_1}{C_0} \quad (2)$$

در این رابطه C_1 ، غلظت روغن در فاز عبوری و C_0 ، غلظت آن در خوراک ورودی (پساب اولیه) است. برای به‌دست آوردن میزان روغن در فاز آبی عبور کرده از غشا از آنالیز TPH^۴ و TOG^۵ استفاده شد. دستگاه مورد استفاده InfraCal TOG/TPH analyzer، مدل HATR-T2 and CH ساخت کشور آمریکا بوده است.

نتایج و بحث

مشخصه‌یابی سطح فوق آبدوست روی اکسید

شکل ۱، آنالیز پراش اشعه ایکس از سطح فوق آبدوست را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در 31.17° ، 34.3° ، 36.1° ، 47.5° ، 56.6° ، 62.9° و 68.2° به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳) و (۲۰۰) ساختار ورتزایت روی اکسید هگزاگونال (شماره کارت ۰۹۵۶-۰۴۷-۰۰۰-۱۰) [۱۰].

داخل حمام روغن حرارت داده شد. در نهایت، سطوح پوشش داده شده داخل یک آون الکتریکی به مدت ۲ h در دمای $100^\circ C$ داخل آون خشک گردیدند.

آزمون‌های مشخصه‌یابی سطح فوق آبدوست سنتز شده

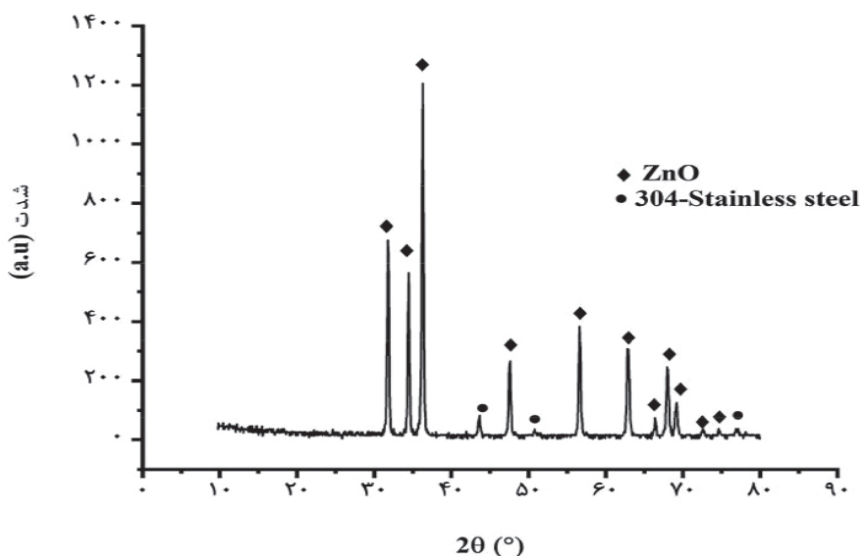
برای مشاهده ریخت‌شناسی سطح پوشش‌ها از آزمون میکروسکوپ الکتریکی روبشی گسیل میدانی استفاده گردید. دستگاه مورد استفاده در این پژوهش مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN با ولتاژ ۳۰ kV بوده است. به‌منظور شناسایی ساختار کریستالی و فازهای موجود روی سطح نمونه‌ها از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Panalytical ساخت کشور هلند با تابش پرتو تکفام ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) $CuK\alpha$ و با ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA استفاده شد. برای شناسایی ترکیب شیمی سطح روی اکسید نانو ساختار از آنالیز رامان (مدل Lab RAM HR شرکت HORIBA با منبع لیزر هلیوم نئون و طول موج ۵۳۲ nm مجهز به میکروسکوپ کانفوکال در بازه $100-700 \text{ cm}^{-1}$) استفاده شده است. به‌منظور بررسی رفتار ترشوندگی سطح از آنالیز زاویه تماس استاتیک و پسماند زاویه تماس استفاده گردید. عکس‌برداری با استفاده از میکروسکوپ نوری دیجیتال Dinolite مدل AM-4113ZT ساخت کشور تایوان انجام شده است. بعد از عکس‌برداری جهت به‌دست آوردن زاویه تماس استاتیک از نرم‌افزار Image J 1.51i و به‌کارگیری روش LBADSA^۱ استفاده شده است. لازم به ذکر است که زاویه تماس استاتیک در پنج نقطه مختلف از سطح اندازه‌گیری شده و میانگین نتایج و انحراف معیار گزارش شده است. پسماند زاویه تماس از کم کردن زاویه تماس پیشرو و پسرو حین افزایش و کاهش حجم قطره در روش نوسان حجم قطره^۲ به‌دست آمده است [۹].

آزمایش‌های جداسازی انجام شده با استفاده از

سطح فوق آبدوست روی اکسید

برای بررسی عملکرد جداسازی فیلترهای تهیه شده برای نمونه پساب واقعی، از سامانه جداسازی آزمایشگاهی انتها بسته استفاده گردید. سامانه

1. Low Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis
2. Oscillation Method
3. Oily Water Separator
4. Total Petroleum Hydrocarbon
5. Total Oil & Grease



شکل ۱ الگوی XRD سطح فوق آبدوست روی اکسید

آمده از آنالیز XRD را تأیید می‌کند [۱۷]. به‌منظور بررسی مورفولوژی و میکروساختار نمونه‌های سنتز شده و تأثیر آن بر رفتار ترشوندگی سطح، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح روی اکسید فوق آبدوست تهیه شد. شکل ۳، تصاویر FESEM توری بدون پوشش، پایه دارای بذریه و سطح فوق آبدوست روی اکسید را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۳ (الف) دیده می‌شود منافذ توری بدون پوشش اولیه حدود $44 \mu\text{m}$ است. با ایجاد بذریه، هسته‌های اولیه کروی شکل با قطر تقریبی 70 nm روی سطح ایجاد می‌شوند که این هسته‌ها به‌عنوان مراکز رشد عمل کرده و به هسته‌زایی غیرهمگن روی سطح و ایجاد پوشش یکنواخت کمک می‌کنند (شکل ۳ (ب) و ج)). تصویر FESEM سطح فوق آبدوست روی اکسید پوشش داده شده بر روی توری استیل در شکل ۳ (د-ط) نشان داده شده است. تصاویر FESEM از ریزساختار پوشش در بزرگ‌نمایی‌های کم نشان می‌دهد سطح دارای پوشش یکنواخت با ساختار میکرو-نانو متشکل از دولایه پایین و لایه بالا است که لایه پایینی شامل نانومیله‌های روی اکسید عمودی هم‌راستا رشد کرده بر روی بذریه‌های ایجاد شده و لایه بالایی از ساختارهای گلستان تشکیل شده است (شکل ۳ (د-ز)).

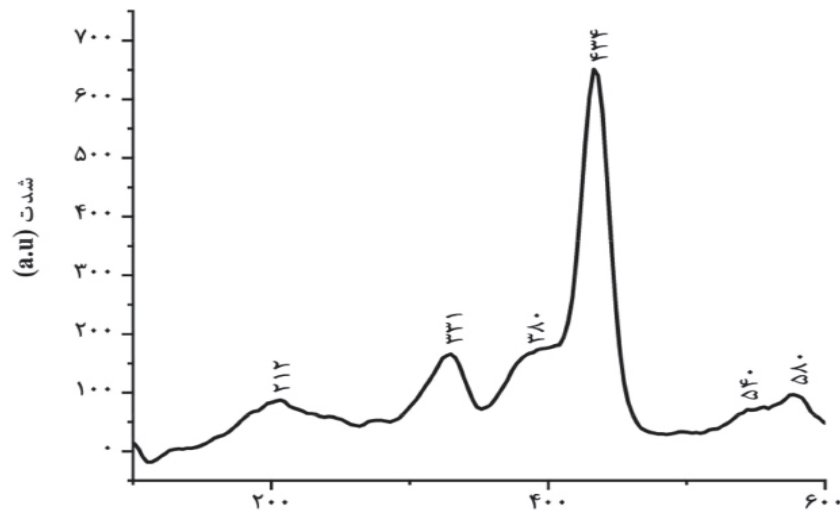
و پیک‌های مشاهده شده در موقعیت‌های $43/55^\circ$ ، $50/66^\circ$ و $74/62^\circ$ مربوط به زیرلایه فولاد زنگ نزن ۳۰۴ (شماره کارت ۰۰-۰۳۳-۰۳۹۷) است [۱۱].

ثابت‌های شبکه هگزاگونال روی اکسید رشد داده شده با استفاده از روابط ۳ و ۴ محاسبه گردیدند.

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad (3)$$

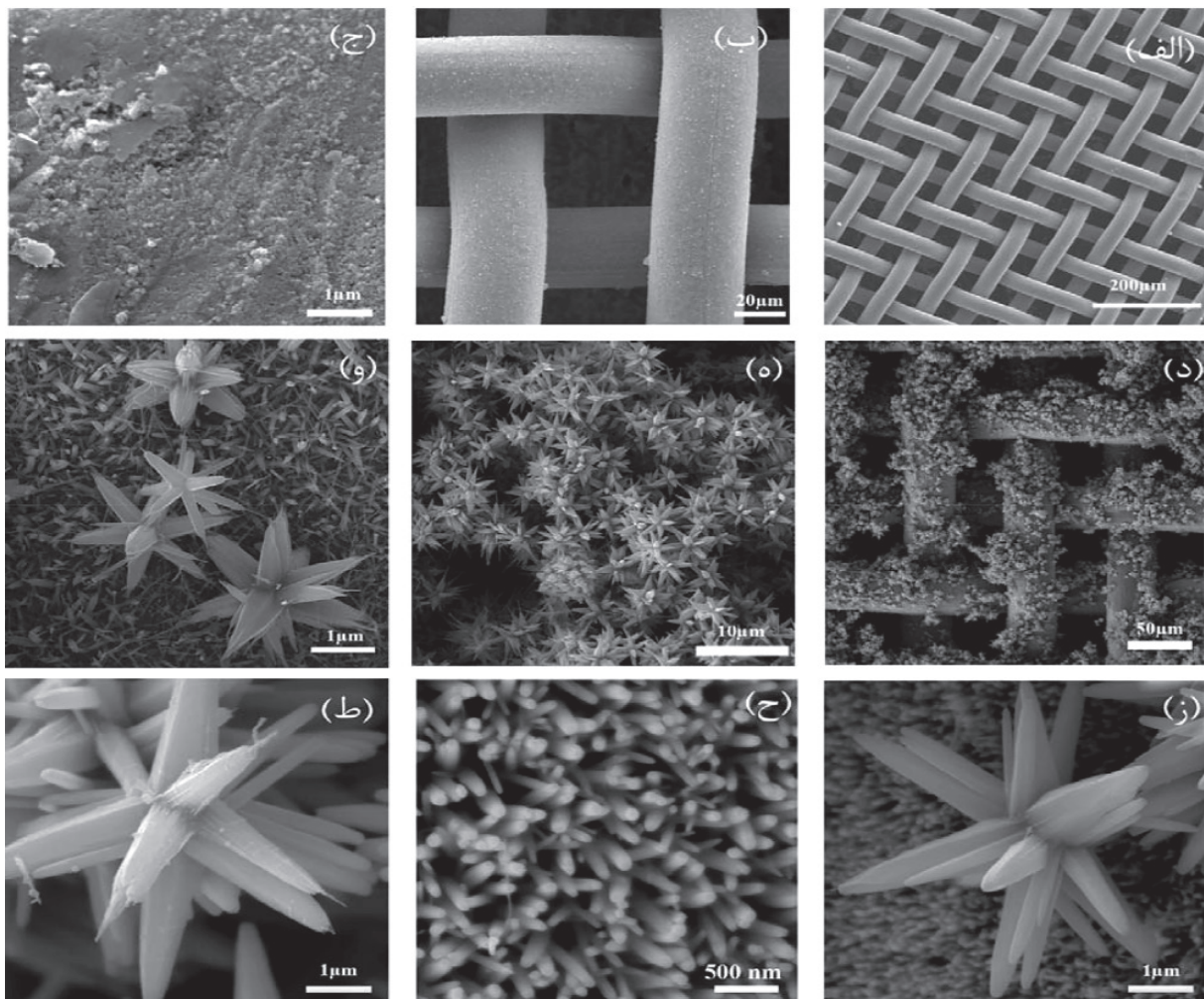
$$c = \lambda / (2 \sin \theta) \quad (4)$$

در این روابط d و h و k اندیس‌های میلر صفحات، θ موقعیت پیک و a و c ثابت‌های شبکه هگزاگونال هستند. با انجام محاسبات بالا، مقدار ثابت‌های شبکه a و c ساختار هگزاگونال ZnO، $3/25$ و $5/22$ به‌دست آمد که در توافق بسیار خوبی با مقادیر گزارش شده توسط محققان دیگر است [۱۲]. آنالیز میکرو رامان برای بررسی ترکیب شیمی سطح ساختار ZnO رشد کرده روی سطح مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۲، طیف رامان سطح فوق آبدوست را در محدوده $600-1000 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار دیده می‌شود، پیک‌های مشاهده شده در 212 ، 331 ، 380 ، 540 و 580 cm^{-1} مربوط به ZnO است [۱۶-۱۳]. بر طبق منابع موجود، پیک تیز مشاهده شده در محدوده 430 cm^{-1} مربوط به ساختار ورتزایت هگزاگونال ZnO است که نتایج به‌دست



رامان شیفت (cm^{-1})

شکل ۲ طیف رامان سطح فوق آبدوست روی اکسید



شکل ۳ تصاویر SEM از سطح فوق آبدوست روی اکسید الف) توری اولیه بدون پوشش، ب-ج) بذرایه ایجاد شده روی سطح، د-ط) سطح فوق آبدوست روی اکسید در بزرگ‌نمایی‌های مختلف

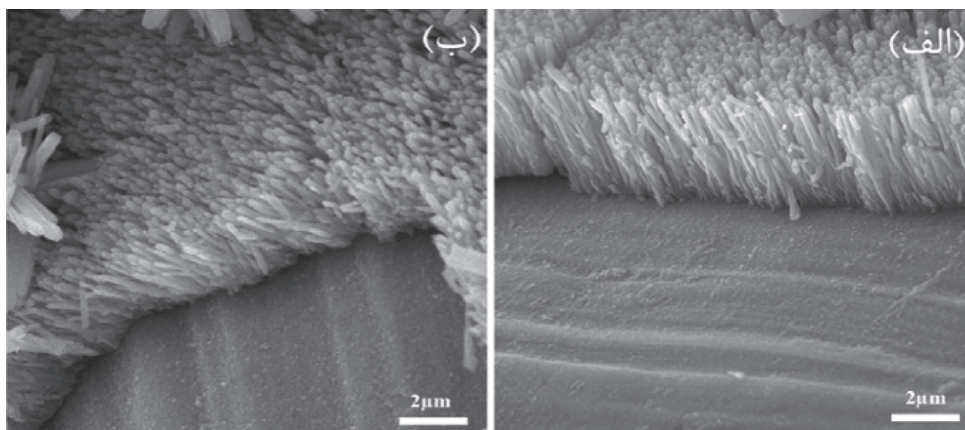
تماس استاتیک و پسماند زاویه تماس استفاده شده است. طبق معادله یانگ توسعه یافته که از ترکیب معادله یانگ در فصل مشترک سه فاز آب-جامد-هوا و روغن-جامد-هوا قابل دستیابی است، چنانچه سطحی در هوا آبدوست باشد زیر آب خواص روغن‌گریزی را خواهد داشت. این تئوری به صورت معادله زیر بیان می‌شود [۱۸]:

$$\cos \theta_{ow} = \frac{\gamma_{ov} \cos \theta_o - \gamma_{vw} \cos \theta_w}{\gamma_{ow}} \quad (5)$$

در این معادله θ_{ow} زاویه تماس روغن زیر آب، γ_{ov} کشش سطحی هوا-روغن، γ_{vw} کشش سطحی هوا-آب و γ_{ow} کشش سطحی آب-روغن را نشان می‌دهد. همچنین در این معادله θ_o و θ_w به ترتیب بیانگر زاویه تماس روغن و آب بر روی سطح در هوا می‌باشند. باید توجه داشت که معادله یانگ برای سطوح جامد ایده‌ال، صاف، صلب، کاملاً یکنواخت، از لحاظ شیمیایی همگن و ایزوتروپیک مطرح شده است. معادله‌های ونزل و کسی-باکستر دو تئوری رایج برای بیان رفتار ترشوندگی سطوح زیر و غیرهمگن هستند که در اصلاح معادله یانگ ارائه شدند. عمومی‌ترین رابطه‌ای که برای بیان ویژگی‌های ترشوندگی سطح پوشش داده شده با زبری‌های در مقیاس میکرو-نانو استفاده می‌شود، نظریه کسی-باکستر است.

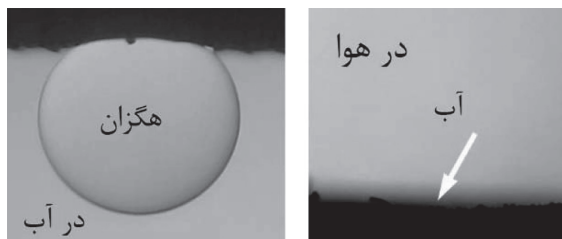
بزرگ‌نمایی‌های بالاتر از ریز ساختار پوشش نشان می‌دهد که ساختارهای گل‌سان شامل ZnO سوزنی شکل با جهت گیری‌های کاملاً تصادفی هستند (شکل ۳ (ط)). طول این ساختارهای سوزنی شکل در حدود $5/5 \mu\text{m}$ و قطر سر آن‌ها تقریباً ۵۰ nm است. شکل ۳ (ح)، تصویر میکروسکوپ الکترونی نانومیله‌های روی اکسید رشد کرده بر روی سطح بذر لایه را با بزرگ‌نمایی بالاتر نشان می‌دهد. همان‌طور که در این تصویر مشخص است قطر تقریبی نانومیله‌های روی اکسید رشد کرده در حدود ۹۰-۸۰ nm و طول آنها در حدود چند میکرومتر است. شکل ۴ (الف) و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع عرضی غشای توری پوشش داده شده را نشان می‌دهد. این تصویر تشکیل لایه پایینی یکنواخت از نانومیله‌های روی اکسید بر روی پایه را تأیید می‌کند که ضخامت آن در حدود $4 \mu\text{m}$ است. لازم به ذکر است که تصویر نشان داده شده مربوط به یکی از تارهای توری پوشش داده شده است. از سوی دیگر بررسی تفاوت وزن نمونه پوشش داده شده با توری خام بدون پوشش نشان داد که بارگذاری روی اکسید بر روی پایه حدود $15 \pm 1 \text{ mg. cm}^{-2}$ بوده است.

به منظور بررسی رفتار ترشوندگی سطح فوق آبدوست روی اکسید از آنالیز اندازه‌گیری زاویه



شکل ۴ تصاویر SEM از مقطع عرضی سطح فوق آبدوست روی اکسید با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰۰ (الف و ب)

سطح یکی از فاکتورهای اساسی و مهم برای کنترل رفتار ترشوندگی سطح محسوب می‌شود که ایجاد ساختارهای سلسله مراتبی با زبری‌های در مقیاس میکرو- نانو جهت حصول رفتار فوق آبدوست- فوق‌روغن‌گریز زیر آب با تبعیت از رفتار ترشوندگی کسی- باکستر ضروری به‌نظر می‌رسد. به‌عبارت دیگر، ایجاد ساختارهای سلسله مراتبی با زبری‌های در مقیاس میکرو- نانو سبب تقویت خواص فوق آبدوستی و به‌تبع آن، خواص فوق‌روغن‌گریزی زیر آب مطابق با رابطه ۵ می‌گردد. شکل ۵، تصاویر قطره آب قرار گرفته بر روی سطح فوق آبدوست تهیه شده در هوا و قطره نرمال هگزان بر روی سطح ZnO فوق آبدوست زیر آب را نشان می‌دهد.



شکل ۵ تصاویر قطرات آب و نرمال هگزان بر روی سطح فوق آبدوست روی اکسید: الف) در هوا، ب) در زیر آب

همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، سطح، رفتار فوق آبدوست در هوا با زاویه تماس استاتیک تقریبی صفر درجه و رفتار روغن‌گریز زیر آب با زاویه تماس استاتیک روغن $3^\circ \pm 161$ و پسماند زاویه تماس $9^\circ \pm 0/3$ داشته است. به منظور بررسی یکنواختی ترشوندگی سطح، انحراف معیار اندازه‌گیری‌های زاویه تماس استاتیک قطره آب در نقاط مختلف نیز مورد بررسی قرار گرفت که این مقدار تقریباً برابر صفر درجه بوده است. به‌عبارت دیگر، زاویه تماس آب بر روی سطح توری پوشش داده شده در تمام نقاط برابر با صفر درجه بوده است معرف که یکنواختی ریخت‌شناسی و ساختار پوشش ایجاد شده به تبع آن ترشوندگی سطح است.

این نظریه برای بیان رفتار ترشوندگی تمامی سطوح غیرترشونده^۱ با زاویه تماس استاتیک بالای 150° و پسماند زاویه تماس کمتر از 10° قابل استفاده است. رابطه ۶ تئوری کسی- باکستر را ارائه می‌دهد [۱۹].

$$\cos \theta_c^* = f_1(1 + \cos \theta) - 1 \quad (6)$$

در رابطه بالا θ و θ_c^* به ترتیب زاویه تماس استاتیک بر روی سطح صاف و سطح زبر و f_1 کسر اشغال شده از سطح با قطره مایع را نشان می‌دهد. طبق این معادله، کاهش مقدار f_1 منجر به افزایش زاویه تماس استاتیک می‌گردد. در چنین شرایطی مایع فقط در قسمت بالای برآمدگی‌ها با سطح محدود قرار می‌گیرد. در نتیجه، چسبندگی بین قطرات آب و سطح بسیار کم شده و به‌تبع آن، قطرات آب سریعاً بر روی سطح (در صورتی که با یک شیب بسیار کم نسبت به افق قرار بگیرند) غلت خورده و از روی سطح جدا می‌شوند. در فرآیندهای جداسازی با استفاده از غشاهای توری فوق آبدوست- فوق‌روغن‌گریز زیر آب با ترشوندگی انتخاب‌پذیر نسبت به آب و روغن، نکته بسیار مهم، عدم حضور بسته‌های هوا در فصل مشترک بین فاز جامد و مایع است. در این حالت، هر دو فاز سیال حاضر در فصل مشترک، مایع هستند و حالت مطلوب زمانی اتفاق می‌افتد که فاز ترکنده، آب، به داخل ساختارهای زیر سلسله مراتبی مشابه با بسته‌های هوا در معادله کسی- باکستر نفوذ کند. این پدیده منجر به افزایش زاویه تماس فاز روغن ($\theta_{o/c}^*$) طبق رابطه ۷ می‌گردد [۱]:

$$\cos \theta_{o/c}^* = f_{oil}(\cos \theta_o + 1) - 1 \quad (7)$$

در این رابطه f_{oil} کسری از سطح جامد در تماس با فاز روغن و θ_o زاویه تماس روغن در حضور سیال آب روی سطح جامد صاف و یکنواخت است. در واقع، بسته‌های هوا به دام افتاده در ساختارهای زیر سلسله مراتبی سطح فوق آبدوست- فوق‌روغن‌گریز با قرارگیری در مخلوط آب- روغن، با فاز آب جابه‌جا شده و فصل مشترک ترکیبی از آب، روغن و سطح جامد می‌گردد. بنابراین، ویژگی‌های ریخت‌شناسی

جدول ۲ ویژگی پساب عبور کرده از سطح غشای توری فوق آبدوست

پارامتر	مقدار
TPH (mg/L)	۱۵/۵
روغن کل (mg/L)	۱۷/۳
COD (mg/L)	۷۶۰۰
کدورت (FAU)	۱۴۰
TDS (mg/L)	۸۵۰۰
COND ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	۱۵۵۷۰
pH	۹

فرآیند جداسازی با استفاده از غشاهای توری ذکر شده حداقل در ۱۰ سیکل متوالی مورد بررسی قرار گرفت که نتایج، راندمان جداسازی بالای ۹۹٪ را بعد از سیکل دهم تأیید کرد (شکل ۷). از سوی دیگر شار عبوری برای پساب بررسی شده تغییر قابل توجهی نداشته و در محدوده $5300-5850 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ بوده است. این نتایج نشان‌دهنده عدم گرفتگی و قابلیت استفاده مجدد از غشاهای توری ساخته شده است. با توجه به ویژگی فوق‌گیریزی زیر آب سطوح مورد نظر، قطرات روغنی قرار گرفته بر روی سطح چسبندگی بسیار کمی با آن داشته و به محض فرو بردن داخل آب به راحتی بر روی سطح غلت خورده و از روی آن حذف می‌گردند. این ویژگی خودتمیزشوندگی، سبب عدم گرفتگی و مسدود شدن حفرات با رسوبات روغن و عدم افت شار عبوری با زمان می‌گردد که یکی از پارامترهای بسیار مهم برای کاربرد عملی این سطوح در صنعت است. در واقع گرفتگی غشاهای میکرو و اولترافیلتراسیون روند مشابهی توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است [۲۱-۲۲]. لازم به ذکر است که کاهش بسیار جزئی در شار عبوری و همچنین راندمان جداسازی ممکن است، ناشی از فاز روغنی بسیار اندک باقی‌مانده بر روی مکان‌هایی از سطح غشای توری با پوشش غیریکنواخت و با ضخامت و زبری کمتر باشد.

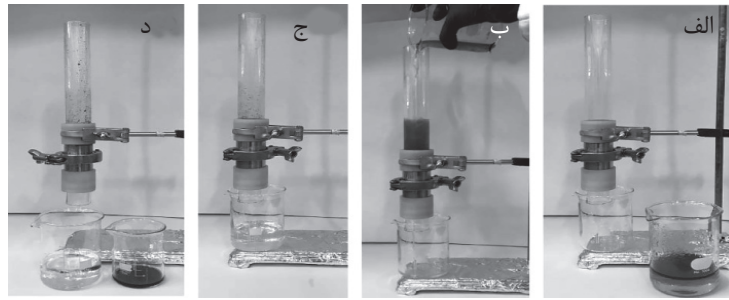
همچنین مقدار انحراف معیار اندازه‌گیری‌های زاویه تماس استاتیک روغن زیر آب در نقاط مختلف سطح نیز کمتر از 3° به‌دست آمد که بیانگر یکنواختی سطح پوشش ایجاد شده است. ارزیابی عملکرد سطح روی اکسید فوق آبدوست برای جداسازی ترکیبات روغنی از نمونه پساب شرکت پالایش گاز شهید هاشمی‌نژاد

نمونه مورد بررسی، پساب ورودی به واحد O.W.S بوده است که به‌صورت مخلوط دو فاز بوده است. جدول ۱ مشخصات کلی پساب ورودی را نشان می‌دهد.

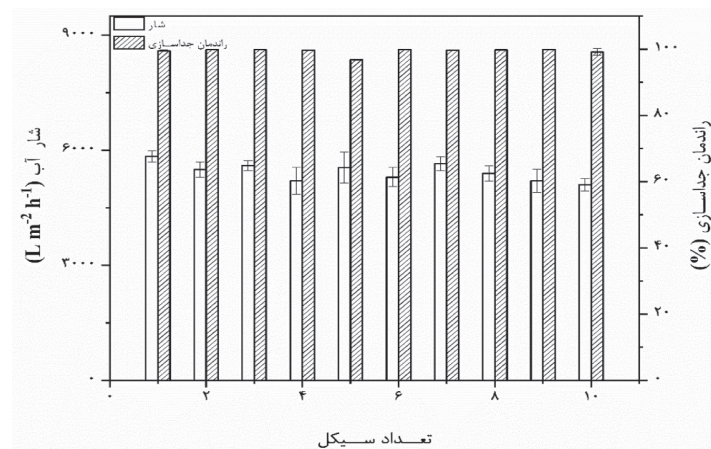
جدول ۱ ویژگی پساب نفتی ورودی به واحد O.W.S

پارامتر	مقدار
TSS (mg/L)	۱۰۰۰
روغن کل (mg/L)	۵۰۰۰۰
Sulfide as H_2S (mg/L)	۲۵۰
دما ($^\circ\text{C}$)	۳۰
TDS (mg/L)	۱۰۰۰۰
pH	۹

نتایج آنالیز TOG و TPH برای فاز عبوری از سطح فوق آبدوست- فوق روغن‌گیر روی اکسید بعد از فرآیند جداسازی به ترتیب مقادیر $17/3 \text{ ppm}$ و $15/5 \text{ ppm}$ را نشان داد. این نتایج تأیید کرد که راندمان جداسازی بالای ۹۹٪ بوده است. برخی ویژگی‌های پساب عبور کرده از سطح غشای توری فوق آبدوست در جدول ۲ ارائه شده است. شکل ۶، فرآیند جداسازی فاز روغنی از پساب ورودی از واحد O.W.S را با استفاده از سطح فوق آبدوست روی اکسید نشان می‌دهد. همچنین، مقدار شار عبوری برابر با $140 \pm 5846 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ به‌دست آمد که این نتیجه نسبت به نتایج مربوط به غشاهای معمول میکرو و یا اولترافیلتراسیون بسیار زیاد و قابل توجه است [۲۰].



شکل ۶ فرآیند جداسازی فاز روغنی از پساب ورودی به واحد O.W.S



شکل ۷ شار عبوری آب و راندمان جداسازی ترکیبات روغنی از نمونه پساب

ترشوندگی سطح نشان داد که سطح سنتر شده، رفتار فوق آبدوست در هوا با زاویه تماس قطره آب 0° و رفتار فوق روغن گریز زیر آب با زاویه تماس استاتیک 161° داشته است. ارزیابی عملکرد جداسازی ترکیبات روغنی از نمونه پساب صنعتی سطح فوق آبدوست سنتر شده نشان داد که امکان جداسازی این ترکیبات با راندمان بالای ۹۹/۹٪ و با شار عبوری حدود $5840 Lm^{-2} h^{-1}$ امکان پذیر است. همچنین، بررسی قابلیت استفاده مجدد سطح فوق آبدوست روی اکسید در جداسازی ترکیبات روغنی از پساب صنعتی مورد بررسی قرار گرفت که نتایج امکان استفاده مجدد با راندمان بالای ۹۹٪ و بدون افت شار عبوری را حداقل بعد از ده سیکل تأیید کرد.

در فرآیند جداسازی مخلوط‌های آب و روغن از مهم‌ترین مشکلات استفاده از تکنولوژی غشایی در کاربردهای صنعتی است. بنابراین انتظار می‌رود استفاده از سطوح با ترشوندگی انتخاب پذیر نسبت به آب و روغن که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است، حل چالش موجود در زمینه استفاده از تکنولوژی غشایی در صنعت را تا حدود زیادی مرتفع کند.

نتیجه گیری

سطح روی اکسید با ساختار سلسله مراتبی بر روی توری استیل با استفاده از روش ساده رسوبدهی حمام شیمیایی ایجاد گردید. نتایج بررسی

تشکر و قدردانی

به‌واسطه فراهم نمودن نمونه‌ها و حمایت مالی
برای انجام این تحقیق صمیمانه قدردانی می‌گردد.

از همکاری شرکت پالایش گاز شهید هاشمی‌نژاد

مراجع

- [1]. Yu Y, Chen H, Liu Y, S.J Craig V, Lai Z (2016) Selective separation of oil and water with mesh membranes by capillarity, *Advances in Colloid and Interface Science*, 235: 46–55.
- [2]. Wang L K, Chen J P, Hung Y -T, Shammas N K (2011) *Membrane Technology: Past, Present and Future (Chapter 1)*, Membrane and desalination technologies. Humana Press, 1-45.
- [3]. Song L (1998) Flux decline in cross flow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling, *Journal of Membrane Science*, 139, 2: 183–200.
- [4]. Feng L, Zhang Z, Mai Z, Ma Y, Liu B, Jiang L, Zhu D (2004) A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water, *Angewandte International Edition Chemie*. 43, 15: 2012–2014.
- [5]. Kota A K, Kwon G, Choi W, Mabry J M, Tuteja A (2012) Hygro-responsive membranes for effective oil-water separation, *Nature Communications*, 3: 1-8.
- [6]. Kang H, Cheng Z, Lai H, Ma H, Liu Y, Mai X, Wang Y, Shao Q, Xiang L, Guo X, Guo Z (2018) Superlyophobic anti-corrosive and self-cleaning titania robust mesh membrane with enhanced oil/water separation, *Separation and Purification Technology*, 201: 193–204.
- [7]. Zhang Y, Wang X, Wang C, Liu J, Zhai H, Liu B, Zhao X, Fang D (2018) Facile fabrication of zinc oxide coated superhydrophobic and superoleophilic meshes for efficient oil/water separation, *RSC Advances*, 61: 35150-35156.
- [8]. Post E, Kwon G, Tuteja A (2017) Oil-Water Separation with Selective Wettability Membranes (Chapter 12), *Non-Wettable Surfaces*, The Royal Society of Chemistry, 347–367.
- [9]. Milionis A, Loth E, Bayer I S (2016) Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials, *Advances in Colloid and Interface Science*, 229: 57–79.
- [10]. Wang H, Xie C (2006) Controlled fabrication of nanostructured ZnO particles and porous thin films via a modified chemical bath deposition method, *Journal of Crystal Growth*, 291, 1: 187–195.
- [11]. Chen Y, Tong Z, Luo L (2008), Boron Nitride Nanowires Produced on Commercial Stainless-Steel foil, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 12, 3: 485-487.
- [12]. Tseng M C, Wu D S, Chen C L, Lee H Y, Chien C Y, Liu P L, Horng R H (2019) Characteristics of atomic layer deposition-grown zinc oxide thin film with and without aluminum, *Applied Surface Science*, 491: 535–543.
- [13]. Marmur A (2013) Superhydrophobic and superhydrophobic surfaces: From understanding non-wettability to design considerations, *Soft Matter*, 9: 7900–7904.
- [14]. Zheng W, Ding R, Yan X, He G (2017) PEG induced tunable morphology and band gap of ZnO, *Materials Letters*, 201: 85–88.
- [15]. Velayi E, Norouzbeigi R (2018) Synthesis of hierarchical superhydrophobic zinc oxide nano-structures for oil/water separation, *Ceramic International*, 44, 12: 14202–14208.
- [16]. Velayi E, Norouzbeigi R (2018) Annealing temperature dependent reversible wettability switching of micro/nano structured ZnO superhydrophobic surfaces, *Applied Surface Science*, 441: 156–164.
- [17]. Jamali-Sheini F, Yousefi R, Patil K R (2018) Surface characterization of Au-ZnO nanowire films, *Ceramic International*, 38, 8: 6665–6670.
- [18]. Xue Z, Liu M, Jiang L (2012) Recent developments in polymeric superoleophobic surfaces, *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 50, 17: 1209–122.
- [19]. Cassie A B D, Baxter S (1944) Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, 40: 546-551.
- [20]. Zhu X, Dudchenko A, Gu X, Jassby D (2017) Surfactant-stabilized oil separation from water using ultrafiltration and nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 529: 159-169.
- [21]. Ye S, Cao Q S, Wang T, Peng Q (2016) A highly efficient, stable, durable, and recyclable filter fabricated by femtosecond laser drilling of a titanium foil for oil-water separation, *Scientific Reports*, 6: 1-9.
- [22]. Du X, You S, Wang X, Wang Q, Lu J (2017) Switchable and simultaneous oil/water separation induced by prewetting with a superamphiphilic self-cleaning mesh, *Chemical Engineering Journal*, 313: 398–403.



Fabrication of Superhydrophilic-Superoleophobic ZnO Surface to Separate Hydrocarbonic Contamination from Wastewater of Shahid Hasheminejad Gas Processing Company

Elmira Velayi¹, Reza Norouzbeigi^{1*} and Payam Saeedian nik²

1. Nanomaterials and Surface Technology Research Laboratory, School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

2. HSE Unit Shahid Hasheminejad Gas Processing Company, Iran

norouzbeigi@iust.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2020.4168.2892

Received: May/17/2020

Accepted: September/14/2020

Introduction

The separation of oil-water mixtures has been one of the most attractive research areas in recent years due to oily water discharge into nature that causes severe environmental problems and ecosystem damages [1]. Up to now, tremendous traditional methods such as flotation, centrifuge, oil absorbents and Electrical coagulation have been used to isolate oil-water mixtures [2]. However, most of them have some drawbacks such as inapplicable for emulsified oil/water mixture, low separation efficiency, high energy consumption and generation of secondary contamination. In recent years, the membrane-based methods have attracted considerable attention in this field. The pore-clogging with surfactants and membrane fouling are the most critical problems in the membrane systems [3]. In order to solve these problems, development of the surface technology and fabrication of surfaces with opposite wettability to oil and water have been recently considered [1]. In this study, the superhydrophilic hierarchical ZnO structure was fabricated with regulating the morphological structure and its surface free energy simultaneously. The study of prepared surface reusability and its self-cleaning properties were the most important innovation of this study.

Materials and Methods

Sample Fabrication

The superhydrophilic ZnO surface was performed by two steps. The first step includes the pretreating substrate and seed layer formation. In the second step, the nanostructured ZnO has been coated on the seeded meshes using the chemical bath deposition method. In this way, the substrates (2.5 cm × 2.5 cm) were ultrasonically cleaned by distilled water, acetone and ethanol solutions for 20 min, respectively. The substrates were immersed into the HNO₃ solution (4 M) to eliminate the surface oxide layers for 30 minutes. Then the pretreated substrates were submerged in the ethanolic solution of zinc acetate (20 mM) for 30 minutes. The surfaces were removed from the seed solution and followed by drying in an oven at 90 °C. Finally, the annealing treatment at 400 °C for 2 h was used to create the nano ZnO seed layer. In the second step, the zinc nitrate solution (0.025 M) was prepared and the ammonia solution (28%) was added to the aqueous solution until the pH of 12 reached. The seeded substrate was transferred to the mentioned solution and vertically placed. Subsequently, the glass bottle was sealed and heated in an oil bath at 90 ± 5 °C for 2 h. The coated substrates were picked up from solution and rinsed with distilled water and dried in an oven at 100 °C.

Oil/Water Separation

The separation performance of the superhydrophilic ZnO surface was evaluated using a dead-end system. The fabricated surface was held between two glass tubes (inner diameter of 25 mm) by stainless steel clamps. 50 ml of wastewater was poured into the glass tube and the separation process was done using the gravity force solely.

Results and Discussion

Characterization Analyses

Figure 1 presents the XRD pattern of the superhydrophilic surface. As shown in Figure 1, the diffraction peaks observed at 2θ of 31.7° , 34.3° , 36.2° , 47.5° , 56.6° , 62.9° and 68.1° are attributed to the hexagonal wurtzite structure of zinc oxide [4]. The other appeared diffraction peaks can be indexed to the stainless steel substrate with the cubic structure [5].

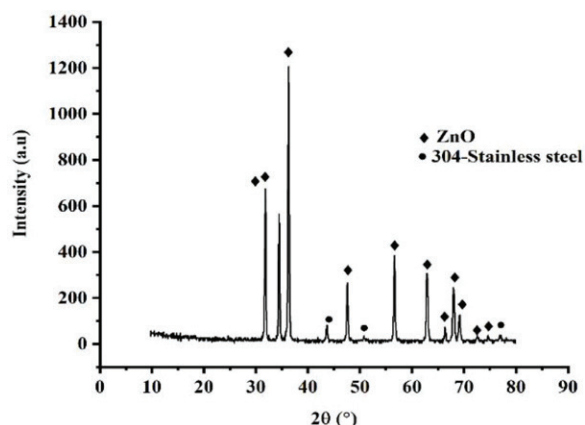


Fig. 1 XRD patterns of synthesized ZnO surface.

Oil/Water Separation Tests

The studied sample was input effluent to the O.W.S unit of Shahid Hasheminejad Gas Processing Company. The Characteristics of wastewater are shown in Table 1.

Table 1 Values of the wastewater parameters.

Parameters	value
TSS (mg/L)	1000
Total oil (mg/L)	50000
Sulfide as H ₂ S (mg/L)	250
Temperature (°C)	30
TDS (mg/L)	10000
pH	9

The TOG and TPH content of the permeated water were measured 17.3 ppm and 15.5 ppm, respectively. These results confirm that the separation efficiency was obtained above 99%. Moreover, the water flux was reached 5846 L m⁻² h⁻¹ that is much more than the reports of typical micro/ultrafiltration membranes.

Figure 2 shows the separation process.

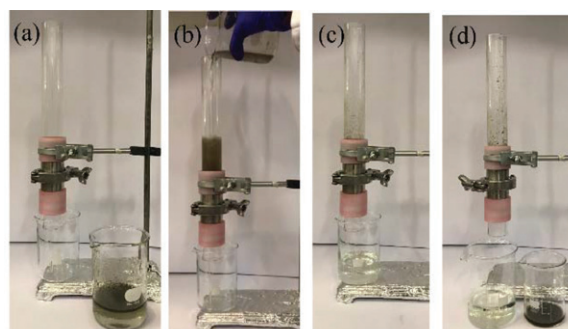


Fig. 2 the oil contamination separation process (a-d).

Conclusions

The chemical bath deposition method was employed to fabricate of Superhydrophilic hierarchical structured ZnO surface. The prepared surface exhibited superhydrophilic-superoleophobic features with the water contact angle of 0° in the air and an oil contact angle of approximately 161° underwater. The coated mesh was successfully used to separate oil contamination from wastewater with high efficiency (> 99%), satisfying flux and excellent reusability (about 5846 L.m⁻²h⁻¹).

References

1. Yu Y, Chen H Y, Liu Y, Craig VSJJ, Lai Z (2016) Selective Separation of Oil and Water with Mesh Membranes by Capillarity, *Advanced Colloid Interface Science*, 235: 46–55, 2016.
2. Wang LK (2008) *Membrane and desalination technologies*, Springer Science, 13: 1-39.
3. Song L (1998) Flux decline in cross flow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling, *Journal of Membrane Science*, 139: 183–200.
4. Wang H, Xie C (2006) Controlled fabrication of nanostructured ZnO particles and porous thin films via a modified chemical bath deposition method, *Journal of Crystal Growth*, 291: 187–195.
5. Chen Y, Tong Z, Luo L (2008) Boron Nitride Nanowires Produced on Commercial Stainless Steel foil, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16, 3: 485-487.