

# مطالعه آزمایشگاهی تغییر ترشوندگی استیل ضدزنگ در اثر پوشش با نانوذرات اکسید تنگستن

محمد نوری<sup>۱</sup>، محمد تقی صادقی<sup>۱\*</sup> و علیمراد رشیدی<sup>۲</sup>

۱- دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

۲- مرکز تحقیقات نانو و کربن، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۰۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۰۲

## چکیده

با افزایش حفاری‌های فراساحل برای استخراج نفت، بهره‌برداری و حمل و نقل نفت و فرآورده‌های نفتی، از سویی ریسک ریزش نفت و پساب‌های نفتی در محیط دریایی افزایش قابل ملاحظه‌ای داشته از سوی دیگر جداسازی سهل، قابل کنترل و اقتصادی آب همراه نفت با تکنولوژی‌های جدید ضرورت یافته‌است. ریزش نفت و پساب‌های نفتی اثر فاجعه آمیزی بر اکوسیستم و محیط زیست داشته و جداسازی آب همراه نفت با روش‌های سنتی هم مستلزم مصرف مواد شیمیایی گرانقیمت می‌باشد. طی چند سال گذشته توسعه مواد ترشونده خاص برای جداسازی آب و هیدروکربن توجه زیادی از پژوهش‌گران را به خود معطوف داشته و پژوهش‌گران زیادی مواد با ترشوندگی گزینشی که آب‌گریز/روغن‌دوست یا آب‌دوست/روغن‌گریز ساخته‌اند که می‌تواند برای جداسازی یک فاز انتخابی از مخلوط آب و چربی (روغن، هیدروکربن و نفت) استفاده شوند. در پژوهش حاضر نیز امکان استفاده از اکسید تنگستن به‌عنوان یک پوشش روی مش استیل ضدزنگ به‌منظور بررسی امکان تغییر ترشوندگی مش و استفاده از آن جهت جداسازی گزینشی یکی از فازهای آب یا هیدروکربور از مخلوط آنها بررسی شد. بدین‌منظور طرفین مش ۵ میکرون استیل ضدزنگ با روش هیدروترمال پوشیده از اکسید تنگستن نانو ساختار شد. اندازه‌گیری زاویه تماس آب و روغن روی این مش نشان داد که مش مرطوب در هوا آب‌دوست و هنگامی که زیر آب قرارگیرد روغن‌گریز می‌شود. در نتیجه چنین رفتار ترشوندگی، این مش می‌تواند برای جداسازی مخلوط‌های آب و نفت (روغن) به‌کار رود. به‌منظور ساخت آن، یک قطعه مش فولادی ضدزنگ در اتوکلاوی با پوشش داخلی تفلونی حاوی ۲۵۰ mL میلی‌لیتر محلول آبی تنگستات سدیم هیدراته، اسید کلریدریک و اسید اگزالیک قرار داده شد. پس از ۳ h قرارگیری اتوکلاو در آون با دمای ۱۸۰ °C و به‌دنبال آن خنک‌شدن در دمای اتاق، قطعه مش فولادی با اتانول و آب شستشو داده شد و پس از خشک شدن، برای حدود ۱ h در کوره ۳۵۰ °C کلسینه شد. ترشوندگی فیلتر آب‌دوست- در زیر آب روغن‌گریز نیز با اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیک ارزیابی شد. سازوکار رفتار ترشوندگی فیلتر ساخته شده عمدتاً به ساختار سلسله‌ای پوشش نانو ذرات سطح و زبری نسبی آن مربوط بوده و از این‌رو خاصیت آب‌دوستی سطح افزایش یافت. آنالیزهای EDS پوشش تشکیل شده بر روی مش و تصاویر TEM و FE-SEM فیلتر ساخته شده همگی حاکی از ایجاد پوشش نانو ساختار  $WO_3$  در دو طرف مش استیل ضدزنگ هستند.

**کلمات کلیدی:** اکسید تنگستن، نانو ساختار، ترشوندگی، مش استیل ضدزنگ، پوشش، هیدروترمال

\*مسئول مکاتبات

sadeghi@iust.ac.ir

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2024.5290.3346)

## مقدمه

نفت خام همراه با گاز و آب شور سازند یافت می‌شود و همان‌طور که مخزن تخلیه می‌شود، آب شور و گاز نیز با نفت خام تولیدشده و تعداد چاه‌های تولید کننده آب شور به‌طور پیوسته افزایش می‌یابد. این‌ها سیالاتی امتزاج‌ناپذیر بوده که به راحتی با عمل هم‌زمان تنش برشی و افت فشار در تجهیزات سرچاهی، چوک‌ها و شیرها امولسیون می‌شوند [۱]. هنگامی که حداقل دو فاز غیرقابل امتزاج در یک سیستم وجود داشته باشد، به آنها پراکندگی<sup>۱</sup> می‌گویند. یک سیستم پراکنده شامل یک فاز پراکنده<sup>۲</sup> و یک فاز پیوسته است [۲]. در طول استخراج و حمل و نقل نفت خام، تشکیل امولسیون غیر قابل انکار بوده و هنگامی رخ می‌دهد که مخلوط ناهم‌گون در شیرها و لوله کشی و سازند متخلخل جاری شده با فشار و دمای بالا مواجه شده و در معرض عوامل فعال سطحی، ترکیبات یونی و pH آب قرار گیرد. یکی از چالش‌های اصلی که اغلب در طول تولید و حمل و نقل نفت خام به وجود می‌آید تشکیل امولسیون‌های سست یا گاه‌ها پیچیده و بسیار پایدار با آب شور است [۳ و ۴]. این امولسیون‌ها قطرات آب یا آب‌نمک بوده که در فاز پیوسته نفت خام پراکنده شده‌اند از این‌رو آنها به‌عنوان امولسیون آب در نفت (روغن) (W/O) شناخته می‌شوند [۵]. امولسیون‌هایی که در طول فرآورش نفت خام با آن مواجه می‌شوند گاه‌ها ماهیت پیچیده‌ای داشته که می‌توان آنها را به آب در روغن (W/O)، روغن در آب (O/W) و بالاخره امولسیون آب در روغن در آب (W/O/W) دسته‌بندی کرد. در میان آنها امولسیون آب در روغن گونه غالب بوده و در سایر امولسیون‌ها انواع دیگر به میزان ناچیزی وجود دارند [۴]. تشکیل امولسیون آب در روغن اغلب با نیروهای فشار و برش مرتبط بوده و وجود آن اغلب منجر به بروز مشکلات متعددی در فرآورش نفت خام می‌شود [۶]. مشکلات گزارش شده در مقالات از ایجاد محدودیت در فشار خط جریان گرفته تا کاهش

تولید، خوردگی خط لوله، خرابی پمپ، مسمومیت کاتالیست‌های پالایشگاه پایین‌دستی و سایر مشکلات مرتبط با تجهیزات تولید و بالاسری برج تقطیر را شامل می‌گردد [۷]. حاشیه سود و بهره‌وری صنایع نفت معمولاً با چالش‌های بی‌شماری که ناشی از امولسیون آب می‌باشد مواجه می‌شوند [۸]. از این رو برای جلوگیری از زیان‌های اقتصادی و چالش‌های عملیاتی، قبل از انتقال یا پالایش نفت خام نیاز به جداسازی مخلوط آب شور و نفت خام به دو فاز مجزا طی عملیاتی موسوم به شکست تعلیق<sup>۳</sup> وجود دارد [۹]. فرآیند شکست تعلیق اغلب با استفاده از یک تعلیق‌شکن<sup>۴</sup> مناسب انجام می‌شود. در کل نفت تولید شده عموماً باید الزامات شرکت و خط لوله را برآورده کند. به‌عنوان مثال، نفت ارسال شده از تأسیسات حمل و نقل نفت خام نباید حاوی بیش از ۱۲٪ رسوبات اساسی و آب (BS&W) و ۱۰ ptb<sup>۵</sup> نمک باشد. البته این استاندارد به محدودیت‌های شرکت نفتی و الزامات خط لوله بستگی دارد. نمک در نفت یا روغن نامحلول است و محلول در آب باقی‌مانده در نفت خام تصفیه شده است. برای کاهش خوردگی و رسوب نمک‌ها، میزان کم BS&W و محتوای ناچیز نمک یک ضرورت به‌شمار می‌رود. نگرانی اساسی در پالایشگاه‌ها ضرورت حذف نمک‌های معدنی از نفت خام، قبل از ایجاد خوردگی یا بروز سایر اثرات مخرب در تجهیزات پالایشگاهی است. از سوی دیگر از منظر زیست محیطی آلودگی آب پدیده‌ایست که جامعه بشری روزمره در اثر دفع پساب‌های صنعتی، زباله‌های خانگی و نشت آلودگی‌های هیدروکربوری به اکوسیستم با آن مواجه است. حوادثی مانند نشت نفت نه تنها به محیط زیست ما آسیب می‌رساند بلکه باعث آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی شده، تصفیه پساب را در محیط‌زیست کنونی امری مهم و ضروری نموده است [۱۰ و ۱۳].

1. Dispersion
2. Dispersant
3. Demulsification
4. Demulsifier
5. Pounds Per Thousand Barrels

روغن استفاده شده است [۲۳ و ۲۴]. تا به امروز مواد مختلفی مانند هیدروکسید دوگانه [۲۵]، اکسیدها [۲۶ و ۲۷] و هیدروژل‌های پلیمری [۲۸ و ۲۹] به‌طور گسترده‌ای برای آماده‌سازی سطح فوق‌آب‌دوست کاوش شده‌است. با این حال این مواد آلی در عمل با محدودیت‌های زیادی مانند مقاومت مکانیکی ضعیف، فرآیند آماده‌سازی پیچیده و کم‌سازگاری با محیط زیست مواجه هستند [۳۰]. در مقابل، مواد معدنی به‌دلیل پایداری مکانیکی و شیمیایی عالی تحت شرایط سخت، مطلوب‌تر هستند. با وجود تلاش‌های بسیاری که صورت گرفته، هنوز هم دستیابی به یک غشای معدنی با فلاکس عبوری بالا و هم‌زمان راندمان جداسازی بالا دشوار است. اخیراً، بسیاری از مطالعات نشان داده‌اند که ظرفیت‌های عالی جذب یا نگهداشت آب، در تخریب‌ناپذیری یا کاهش سرعت تخریب مواد جداساز آب از روغن و چربی، نقش مهمی ایفا می‌کنند. در حقیقت مورفولوژی میکروسکوپی ظریف سطح، تأثیر زیادی بر ظرفیت حبس آب داشته که مورد دومی نیز مستقیماً تأثیر زیادی بر مقاومت تخریب‌ناپذیری سطح ماده در مقابل چربی و روغن دارد [۳۱]. در هر حال نباید فراموش کرد این نوع جداسازی بر اساس سازوکار جداسازی فازی بوده که آب و چربی (روغن) کاملاً در فازهای مختلف قرار داشته و همیشه یک مرز مشترک واضح بین آنها وجود دارد. امولسیون‌ها خارج از موضوع تحقیق حاضر هستند. در این تحقیق یک مش ۵ میکرونی با روش ساده‌ی هیدروترمال تحت پوشش نانو ساختار اکسید تنگستن قرار گرفته‌است. مش خاصیت آب‌دوستی خوبی در هوا از خود نشان داده در حالی که هنگامی که در زیر آب قرار گرفت خاصیت چربی (روغن)‌گریزی مطلوبی از خود بروز داد. این خواص ترشوندگی احتمال بالای کاربرد در جداسازی آب و روغن را مطرح کرد. به‌عنوان یک مشاهده آب می‌توانست به‌صورت یکنواخت از مش عبور کند در حالی که از عبور روغن یا هیدروکربن ممانعت می‌شد.

در میان روش‌های مختلفی که برای حل معضل پساب‌های نفتی - روغنی پیشنهاد شده‌اند، استفاده از مواد با قابلیت ترشوندگی خاص برای جداسازی آب - هیدروکربن از توجه زیادی برخوردار بوده و به‌طور گسترده‌ای توسعه یافته است. اولین مش با سطح فوق‌آب‌گریز و فوق‌روغن‌دوست که برای جداسازی مخلوط‌های روغن-آب استفاده شد ایده جدیدی برای استفاده از ویژگی ترشوندگی مواد در تصفیه آب‌های آلوده ارائه کرد [۱۹-۱۴]. مشخص شد که بسیاری از مواد، خاصیت خاص ترشوندگی بسته به ماهیت خود داشته و با انگیزه‌ی موارد کاربرد گسترده‌تر، مواد بیشتر و بیشتری طراحی و سنتز شده تا ترکیب خاصی از ویژگی‌های خاص ترشوندگی نظیر فوق‌آب‌دوستی و فوق‌روغن‌گریزی حاصل شود [۲۰ و ۲۱]. اکثر این مواد هیدروژل آلی و پلیمرهایی مانند پلی‌آکریل‌آمید بوده که برای اولین بار به‌عنوان مواد آب‌دوست معرفی شدند. اما یک نقطه ضعف اصلی این نوع مواد این بود که همان‌طور که فرآیند آب‌دهی ادامه می‌یافت، هیدروژل نرم و به‌راحتی توسط جریان مایع جارو شده و بدین ترتیب خاصیت آب‌دوستی مش از بین می‌رفت. پس از این تجربه، مواد معدنی و خاصیت آب‌دوستی آنان مورد توجه قرار گرفت. اکسیدهای فلزی، به‌عنوان مثال، مش مسی‌ای که با نانوسیم  $Cu(OH)_2$  به‌روش اکسیداسیون سطحی پوشش داده‌شد، ساخته‌شد [۲۲]. خاصیت آب‌دوستی چنین موادی براساس ساختار نانومقیاس و آب‌دوست حاصل شده‌است. در مقایسه با هیدروژل آلی، مش‌های پوشش‌داده‌شده با اکسید فلزی معدنی هیچ تغییر شکلی حین جذب و دفع آب نشان ندادند. پس در نتیجه گروه اخیر از هیدروژل‌های پلیمری قوی‌تر بوده مش‌های مقاوم‌تری در مواجهه با جریان مایع تولید نمودند. پس از چندین چرخه جداسازی، مش همچنان می‌توانست خاصیت آب‌دوستی خود را حفظ کند. پس از آن مواد جدید و جدیدتر با پتانسیل ترشوندگی خاص خود مانند گرافن نیز برای جداسازی آب-

## بخش آزمایشگاهی

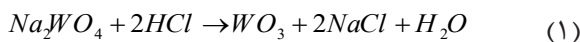
## مواد

سدیم تنگستات هیدراته (سیگما-آلدریج - CAS 10213-10-2)، کلریدریک اسید (سیگما-آلدریج - CAS 7647-01-0)، اکسالیک اسید هیدراته (سیگما-آلدریج - CAS 6153-56-6)، آب مقطر یون‌زدایی‌شده، اتانول، استن و مش دولایه ۵ میکرون استیل ضدزنگ و هگزان نرمال همگی تجارتي استفاده شدند.

## آماده‌سازی مش با پوشش تنگستن اکساید

مش فولادی فوق‌الذکر به‌عنوان زیرساخت به‌صورت متوالی با آب دیونیزه و استن شستشو داده شده و در دمای اتاق خشک شد. سپس مش به قطعات  $10 \text{ cm}^2$  برش‌زده شد طوری‌که بتوان آن‌را به‌صورت عمود بر جداره داخلی اتوکلاو، به‌صورت ایستاده درون ظرف واکنش نگاه‌داشت. مقدار  $0.25 \text{ mol}$  سدیم تنگستات هیدراته ابتدا در  $25 \text{ mL}$  آب دیونیزه حل‌شده سپس محلول کلریدریک اسید  $2 \text{ M}$  به‌صورت قطره‌قطره به آن اضافه‌شد تا  $\text{pH}$  محلول به ۳ برسد. سپس حجم محلول تا  $250 \text{ mL}$  به‌اندازه حجم اتوکلاو رقیق شد و  $3/15 \text{ g}$  اگزالیک اسید به آن حین هم‌زدن اضافه‌شد تا سوسپانسیون کلوئیدی پایدار از تنگستن اکساید به‌دست‌آید. این سوسپانسیون به‌عنوان محلول واکنش در فرآیند هیدروترمال استفاده‌شد. مش استیل همان‌طور که آماده شد در سوسپانسیون کلوئیدی تنگستن اکساید

فرو برده شده پس از بستن درب اتوکلاو فشار بالا، به آن تنظیم شده روی دمای  $180^\circ \text{C}$  منتقل شده و به‌مدت  $3 \text{ h}$  در آن دمای ثابت باقی ماند. پس از پایان واکنش و خنک شدن به دمای محیط، درب اتوکلاو باز‌شده، مش از درون ظرف بیرون کشیده شد و با آب دیونیزه و اتانول شستشو گردید. در نهایت مش برای تعیین مشخصات بیشتر در دمای اتاق خشک شد. واکنش صورت‌گرفته به‌قرار زیر است:



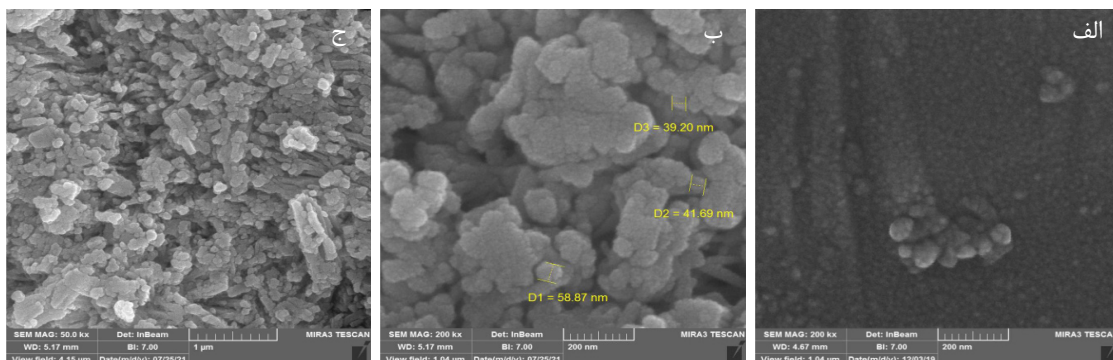
## بحث و بررسی نتایج

## تصویربرداری FE-SEM

تصاویر SEM مش خام و فیلتر ساخته شده که نشانگر اندازه و شکل نانوساختار تشکیل‌شده بر روی مش استیل ضدزنگ می‌باشد در شکل ۱ نشان داده شده است.

## اندازه‌گیری زاویه تماس

مشخصه ترشوندگی مش خام و مش پوشش‌داده شده به روش هیدروترمال و متعاقب آن کلسینه‌شده، با اندازه‌گیری زاویه تماس قطره هیدروکربن بر روی آن مش در زیر آب<sup>۱</sup> مورد بررسی قرار گرفت. قطره هگزان به‌کمک سرنگ  $5 \mu\text{L}$  در زیر سطح مش پوشش‌دار به‌آهستگی آزادشد تا به‌کمک نیروی شناوری صعود کرده و زیر سطح مش متوقف شود.



شکل ۱ الف) مش استیل ضدزنگ خام ب) سایز نانوساختار تشکیل شده بر روی مش استیل ضدزنگ ج) ریخت‌شناسی<sup>۲</sup> نانوساختار تشکیل شده بر روی مش استیل ضدزنگ

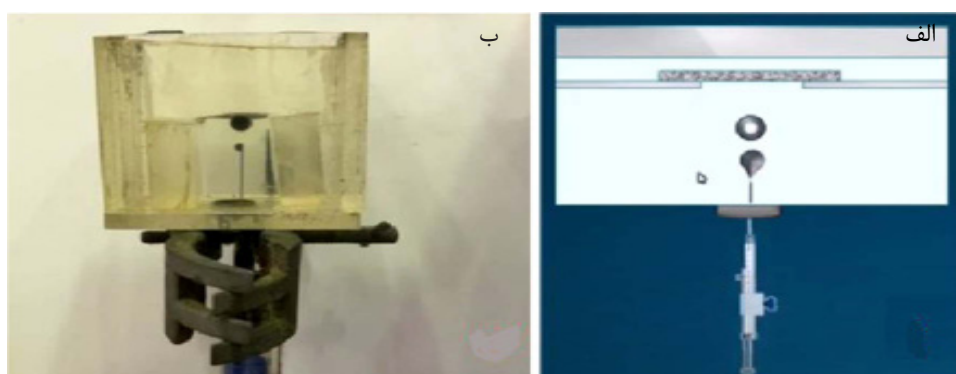
1. Underwater Contact Angle
2. Morphology

آزمایشگاهی موجود، امکان اندازه‌گیری زاویه تماس دینامیک (یا زاویه لغزش) موجود نبود، صرفاً زاویه تماس استاتیک اندازه‌گیری شد. روی هر مش میانگین زاویه‌تماس برای سه قطره در نقاط مختلف روی سطح مش اندازه‌گیری و محاسبه‌شده که اعداد مربوطه در **جدول ۱** گزارش شده‌است.

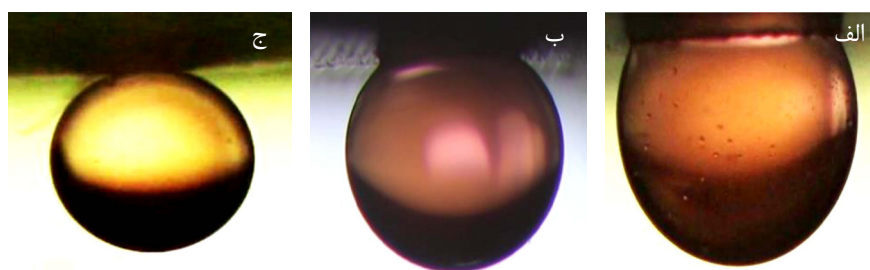
#### آنالیز EDS

در آنالیز EDS (طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس) نمونه فیلتر دارای شدت جریان بالا که در **شکل ۴** نشان داده‌شده، نقشه توزیع تقریباً یکنواخت نانوذرات تنگستن و نیز نمودار EDS مربوطه قابل ملاحظه است. در طیف نشان‌داده‌شده عناصر تنگستن و اکسیژن قابل مشاهده است.

زاویه تماس در محل تماس توسط دوربین دیجیتال عکس‌برداری شده و به کمک نرم‌افزار ImageJ به‌طور میانگین محاسبه شد. و این رویه در قسمت‌های مختلف سطح فیلتر تکرار شد. سامانه نشان داده شده در **شکل ۲** برای اندازه‌گیری زاویه تماس هگزان روی مش در زیر آب مورد استفاده قرار گرفت. در **شکل ۳** زاویه تماس هگزان در زیر آب روی مش استیل ضدزنگ خام و نیز مش پوشش‌دار نشان‌داده شده‌است. همان‌طور که از این شکل پیداست زاویه تماس هیدروکربن روی مش خام خیلی کوچکتر از زاویه روی فیلتری است که فلاکس عبوردهی گزینشی بسیار بالایی دارد. در مورد فیلتری که فلاکس عبوردهی گزینشی پایینی دارد، این زاویه تماس، بینابین است. از آنجاکه با تجهیزات



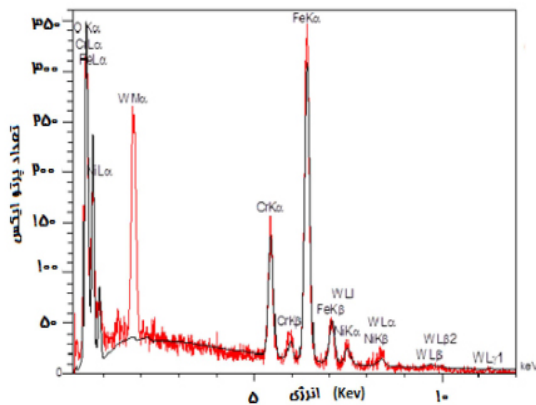
**شکل ۲** سامانه آزمایشگاهی اندازه‌گیری زاویه تماس زیر آب (الف) شماتیک، (ب) ساخته‌شده



**شکل ۳** زاویه تماس هگزان در زیر آب (الف) روی مش استیل ضدزنگ خام، (ب) روی فیلتر دارای شدت جریان پایین، (ج) روی فیلتر دارای شدت جریان بالا

**جدول ۱** مقایسه‌ای زوایای تماس هگزان روی فیلتر در زیر آب

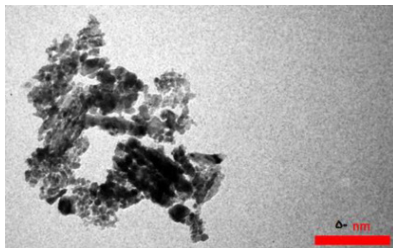
ردیف	نوع مش	زاویه تماس در زیر آب (°)
۱	مش خام	۸۴/۲±۶
۲	مش با فلاکس عبوردهی پایین	۱۱۷/۳±۷
۳	مش با فلاکس عبوردهی بالا	۵±۱۲۹



توزیع ذرات تنگستن اکساید در نمونه

شکل ۴ آنالیز فیلتر ساخته شده الف) نقشه توزیع نانوذرات اکسید تنگستن، ب) طیف EDS فیلتر

بدین ترتیب ارزیابی شد که فیلتر ساخته شده، در محلول قلیایی و اسیدی NaOH و HCl یک مولار، هر یک به مدت ۲۴ h غوطه‌ور نگه داشته شد، مجدداً زاویه تماس هگزان روی فیلتر در زیر آب پس از هر دوره ۲۴ h اندازه‌گیری شد که هیچ‌یک تغییر محسوسی نداشت.



شکل ۵ تصویر TEM از نانوذره‌ی اکسید تنگستن تشکیل شده بر روی مش استیل ضدزنگ

### نتیجه‌گیری

در این مقاله به بررسی تاثیر پوشش لایه‌ای نازک از نانوذرات اکسید تنگستن بر رفتار ترشوندگی مش استیل ضدزنگ پرداخته شده تغییر رفتار آن به روغن (نفت)‌گریزی در زیر آب به وضوح ملاحظه شد. مش استیل ضدزنگ به‌سادگی توسط فرآیند هیدروترمال و به‌دنبال آن برشته‌سازی، دارای پوششی شد که هنگامی که در آب فروبرده می‌شود، فاز هیدروکربوری را از خود دفع می‌نماید. تعیین مشخصات و آنالیز پوشش سطح مش نشان داد که زبری سطحی نانوساختار سلسله‌ای تشکیل شده

لازم به‌ذکر است آنالیز مذکور صرفاً برآوردی نسبی و سرانگشتی از ترکیب درصد عناصر حاضر در حوالی ناحیه کوچک نمونه‌برداری شده را نشان می‌دهد. مسلماً درصدهای حاصله، لزوماً برابر با نسبت مولی اولیه اجزای حاضر در نمودار نیستند. نتایج مشابهی در پژوهشی دیگر در مورد سنتز هیدروترمال اکسید تنگستن گزارش شده است [۳۲]. عدم حضور سدیم در نمودار EDS نشانگر تبدیل کامل تنگستات سدیم به اکسید تنگستن در واکنش هیدروترمال فوق‌الذکر است. همچنین در شکل ۴ آنالیز فیلتر ساخته شده، به‌عبارتی نقشه توزیع نانوذرات اکسید تنگستن و طیف EDS فیلتر نشان داده شده است. در تصویر TEM که در شکل ۵ نشان داده شده مورفولوژی نانوساختار پوشش ایجاد شده بر روی مش استیل ضدزنگ و تجمع آن نانوذرات بدون جهت رشد مشخص به‌وضوح نشان داده شده است.

### پایداری مکانیکی و شیمیایی

پایداری مکانیکی فیلتر ساخته شده با اندازه‌گیری زاویه تماس قطره هگزان روی فیلتر در زیر آب، پس از آنکه فیلتر به مدت ۱۰ h در حمام اولتراسونیک قرار داده شده بود ارزیابی شد. لازم به‌ذکر است زاویه تماس در زیر آب، تغییر محسوسی نداشت و فیلتر ساخته شده رفتار آب‌دوست و در زیر آب، نفت (روغن‌گریز) خود را بدون هیچ تغییری حفظ کرد. مقاومت شیمیایی نمونه مش پوشش داده شده نیز

شیمیایی بسیار پایدار و مقاوم بوده و می‌تواند رفتار ترشوندگی خود را ناشی از لایه‌ی آب‌دوستی که روی آن مش اعمال شد به‌خوبی حفظ نماید.

برروی سطح مش، افزایش یافته و این، یکی از عوامل روغن‌گریزی در زیر آب می‌باشد. عامل دیگر انرژی سطحی پایین سطح مش پوشش‌دار شده و بالاخره آب‌دوستی آن است. مش پوشش‌دار از نظر مکانیکی و

## مراجع

- [1]. Matijasevic, B., and Banhart, J. (2006). Improvement of aluminium foam technology by tailoring of blowing agent. *Scripta Materialia*, 54(4), 503-508, Matijasevic, B., & Banhart, J. (2006). Improvement of aluminium foam technology by tailoring of blowing agent. *Scripta Materialia*, 54(4), 503-508.
- [2]. Goodarzi, F., & Zendehboudi, S. (2019). A comprehensive review on emulsions and emulsion stability in chemical and energy industries, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(1): 281-309, doi.org/10.1002/cjce.23336.
- [3]. Issaka, S. A., Nour, A. H., & Yunus, R. M. (2015). Review on the fundamental aspects of petroleum oil emulsions and techniques of demulsification, *Journal of Petroleum and Environmental Biotechnology*, 6(2): 1, x.doi.org/10.4172/2157-7463.1000214.
- [4]. Zolfaghari, R., Fakhru'l-Razi, A., Abdullah, L. C., Elnashaie, S. S., and Pendashteh, A. (2016). Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry, *Separation and Purification Technology*, 170, 377-407, doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.026.
- [5]. Daniel-David, D., Le Follotec, A., Pezron, I., Dalmazzone, C., Noik, C., Barre, L., and Komunjer, L. (2008). Destabilisation of water-in-crude oil emulsions by silicone copolymer demulsifiers, *Oil and Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, 63(1): 165-173, doi.org/10.2516/ogst:2008002.
- [6]. Abdulredha, M. M., Aslina, H. S., and Luqman, C. A. (2020). Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 3403-3428, doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.11.014.
- [7]. Liu, J., Li, X., Jia, W., Li, Z., Zhao, Y., & Ren, S. (2015). Demulsification of crude oil-in-water emulsions driven by graphene oxide nanosheets, *Energy & Fuels*, 29(7), 4644-4653, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00966.
- [8]. Kang, W., Yin, X., Yang, H., Zhao, Y., Huang, Z., Hou, X., ... & Aidarova, S. (2018). Demulsification performance, behavior and mechanism of different demulsifiers on the light crude oil emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 545, 197-204, doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.02.055.
- [9]. Yi, M., Huang, J., & Wang, L. (2017). Research on crude oil demulsification using the combined method of ultrasound and chemical demulsifier, *Journal of Chemistry*, 2017(1): 9147926, doi.org/10.1155/2017/9147926.
- [10]. Osuji, L. C., and Onojake, C. M. (2004). Trace heavy metals associated with crude oil: A case study of Ebocha-8 Oil-spill-polluted site in Niger Delta, Nigeria, *Chemistry & biodiversity*, 1(11), 1708-1715.
- [11]. Nordvik, A. B., Simmons, J. L., Biting, K. R., Lewis, A., and Strøm-Kristiansen, T. (1996). Oil and water separation in marine oil spill clean-up operations, *Spill Science & Technology Bulletin*, 3(3): 107-122, doi.org/10.1016/S1353-2561(96)00021-7.
- [12]. Gossen, L. P., and Velichkina, L. M. (2006). Environmental problems of the oil-and-gas industry. *Petroleum Chemistry*, 46, 67-72.
- [13]. Liang, H. W., Guan, Q. F., Chen, L. F., Zhu, Z., Zhang, W. J., and Yu, S. H. (2012). Macroscopic-scale template synthesis of robust carbonaceous nanofiber hydrogels and aerogels and their applications, *Angewandte Chemie International Edition*, 51(21): 5101-5105, doi.org/10.1002/anie.201200710.
- [14]. Cao, Y., Chen, Y., Liu, N., Lin, X., Feng, L., and Wei, Y. (2014). Mussel-inspired chemistry and Stöber method for highly stabilized water-in-oil emulsions separation, *Journal of Materials Chemistry A*, 2(48): 20439-20443, doi.org/10.1039/C4TA05075D.
- [15]. Lee, C. H., Johnson, N., Drelich, J., and Yap, Y. K. (2011). The performance of superhydrophobic and superoleophilic carbon nanotube meshes in water-oil filtration. *Carbon*, 49(2), 669-676, doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.016.
- [16]. Li, H., Wang, X., Song, Y., Liu, Y., Li, Q., Jiang, L., & Zhu, D. (2001). Super-"amphiphobic" aligned carbon nanotube films. *Angewandte Chemie*, 113(9): 1793-1796.
- [17]. Yuan, J., Liu, X., Akbulut, O., Hu, J., Suib, S. L., Kong, J., and Stellacci, F. (2008). Superwetting nanowire membranes for selective absorption. *Nature nanotechnology*, 3(6): 332-336, doi: 10.1038/nnano.2008.136.
- [18]. Cao, Y., Zhang, X., Tao, L., Li, K., Xue, Z., Feng, L., & Wei, Y. (2013). Mussel-inspired chemistry and michael addition reaction for efficient oil/water separation. *ACS applied materials & interfaces*, 5(10), 4438-4442,

doi.org/10.1021/am4008598.

- [19]. Aulin, C., Netrval, J., Wågberg, L., & Lindström, T. (2010). Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. *Soft Matter*, 6(14): 3298-3305, doi.org/10.1039/C001939A.
- [20]. Jin, M., Wang, J., Yao, X., Liao, M., Zhao, Y., and Jiang, L. (2011). Underwater oil capture by a three-dimensional network architected organosilane surface, *Advanced Materials*, 25(23): 2861-2864, doi:10.1002/adma.201101048.
- [21]. Liu, M., Zheng, Y., Zhai, J., and Jiang, L. (2010). Bioinspired super-antiwetting interfaces with special liquid-solid adhesion. *Accounts of chemical research*, 43(3): 368-377, doi.org/10.1021/ar900205g.
- [22]. Zhang, F., Zhang, W. B., Shi, Z., Wang, D., Jin, J., and Jiang, L. (2013). Nanowire-haired inorganic membranes with superhydrophilicity and underwater ultralow adhesive superoleophobicity for high-efficiency oil/water separation, *Adv. Mater.*, 25(30): 4192-4198.
- [23]. Crick, C. R., Gibbins, J. A., & Parkin, I. P. (2013). Superhydrophobic polymer-coated copper-mesh; membranes for highly efficient oil-water separation, *Journal of Materials Chemistry A*, 1(19): 5943-5948, doi.org/10.1039/C3TA10636E.
- [24]. Jinlong, S., Shuai, H., Yao, L., Xiangwei, B., Aritra, G., Ranjan, G., and Wenji, X. (2014). Self-driven one-step oil removal from oil spill on water via selective-wettability steel mesh, doi.org/10.1021/am505254j.
- [25]. Li, H., Yin, Y., Zhu, L., Xiong, Y., Li, X., Guo, T., ... & Xue, Q. (2019). A hierarchical structured steel mesh decorated with metal organic framework/graphene oxide for high-efficient oil/water separation, *Journal of hazardous materials*, 373, 725-732, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.009.
- [26]. Li, X., Zhang, W., Liu, N., Qu, R., Wei, Y., & Feng, L. (2018). Superwetting copper meshes based on self-organized robust CuO nanorods: efficient water purification for in situ oil removal and visible light photodegradation, *Nanoscale*, 10(9), 4561-4569, doi.org/10.1039/C7NR09201F.
- [27]. Deng, W., Long, M., Miao, X., Wen, N., & Deng, W. (2017). Eco-friendly preparation of robust superhydrophobic Cu(OH)<sub>2</sub> coating for self-cleaning, oil-water separation and oil sorption. *Surface and coatings technology*, 325, 14-21, doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.040.
- [28]. Manna, U., & Lynn, D. M. (2015). Synthetic surfaces with robust and tunable underwater superoleophobicity. *Advanced Functional Materials*, 25(11): 1672-1681, doi.org/10.1002/adfm.201403735.
- [29]. Liu, Y., Yin, J., Fu, Y., Zhao, P., Zhang, Y., He, B., & He, P. (2020). Underwater superoleophobic APTES-SiO<sub>2</sub>/PVA organohydrogel for low-temperature tolerant, self-healing, recoverable oil/water separation mesh, *Chemical Engineering Journal*, 382, 122925, doi.org/10.1016/j.cej.2019.122925.
- [30]. Chen, X., Chen, D., Li, N., Xu, Q., Li, H., He, J., and Lu, J. (2019). Durable and stable MnMoO<sub>4</sub>-coated copper mesh for highly efficient oil-in-water emulsion separation and photodegradation of organic contaminants, *ACS applied materials & interfaces*, 11(26): 23789-23797, doi.org/10.1021/acsami.9b07091.
- [31]. Yu, Z., Yun, F.F., Gong, Z., Yao, Q., Dou, S., Liu, K., Jiang, L. and Wang, X. (2017). A novel reusable superhydrophilic NiO/Ni mesh produced by a facile fabrication method for superior oil/water separation. *Journal of materials chemistry A*, 5(22), 10821-10826, doi.org/10.1039/C7TA01987D.
- [32]. Ahmadian, H., Tehrani, F. S., and Aliannezhadi, M. (2019). Hydrothermal synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> nanostructures: effects of capping agent and pH. *Materials Research Express*, 6(10): 105024, doi:10.1088/2053-1591/ab3826.





# Investigation of Wettability Change of Stainless-Steel Mesh due to Coating with Tungsten Oxide Nanoparticles

Mohammad Nouri<sup>1</sup>, Mohammad Taghi Sadeghi\*<sup>1</sup> and AliMorad Rashidi<sup>1</sup>

1. PhD student, Department of Chemical, Oil and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

2. Nanotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (Iran), Tehran, Iran

sadeghi@iust.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2024.5290.3346

Received: October/30/2023

Accepted: February/21/2024

## Introduction

With the increase in offshore drilling for oil extraction, exploitation and transportation of oil and oil products, the risk of oil spills and oil wastes in the marine environment has increased significantly, on the other hand, easy, controllable and economical separation of associate water has become necessary with new technologies. Oil spills and oily waste water have a disastrous effect on the ecosystem and the environment, and the separation of oil-water mixtures/emulsions by traditional methods also requires the use of expensive chemicals. During the past few years, the development of special wetting materials for the separation of water and hydrocarbons has attracted a lot of attention from researchers. Many researchers have made materials with selective wettability that are hydrophobic/oleophilic or hydrophilic/oleophobic, which can be used to separate a selective phase from an oil-water mixture.

Crude oil is found along with gas and brine in the formation, and as the reservoir is drained, brine and gas are also produced with crude oil. During the well production, the number of wells producing brine increases steadily [1]. Emulsions encountered during crude oil processing are sometimes of a complex nature that can be classified as water in oil (W/O), oil in water (O/W) and finally water in oil in water (W/O/W). Among them, water-in-oil emulsion is dominant, and the portion of other emulsions, is a small amount [2]. The problems associate with the presence of emulsions in process facilities include but not

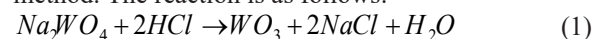
restricted to flow line pressure restriction, production reduction, pipeline corrosion, pump failure, poisoning of downstream refinery catalysts, and other problems related to the production equipment and the distillation tower overheads [3]. Therefore, there is a need to demulsify the crude oil before transferring or refining, to avoid economic losses and operational challenges [4]. Moreover demulsification process is often done using a suitable demulsifier.

## Materials and Methods

Among the various methods that have been proposed to solve the oil-oil wastewater problem, the use of materials with special wettability for water-hydrocarbon separation has received great attention and has been widely developed [5-7]. The first mesh with superhydrophobicity and superoleophilicity surface used to separate oil-water mixtures provided a new idea to use the wettability property of materials in oil-water separation.

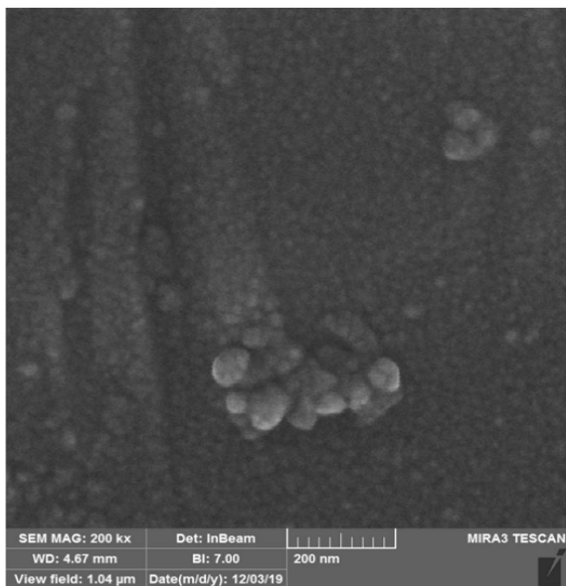
## Results and Discussion

In this research, a 5-micron mesh is coated with tungsten oxide nanostructure by a simple hydrothermal method. The reaction is as follows:

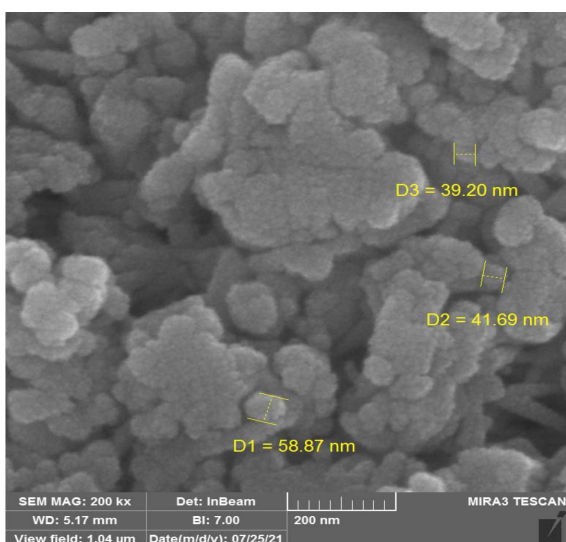


The mesh showed good hydrophilic properties in air, while when it was placed underwater, it showed good grease (oil) resistance properties. These wettability properties raised the possibility of application in water and oil separation. As an observation, water could pass

uniformly through the mesh, while oil or hydrocarbons were prevented from passing through the mesh. The SEM images of the raw mesh and the created filter are shown in [Figs 1 and 2](#) respectively.



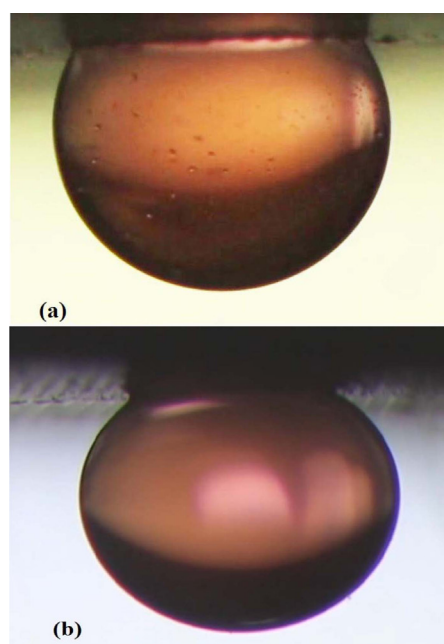
**Fig. 1** Raw stainless steel mesh.



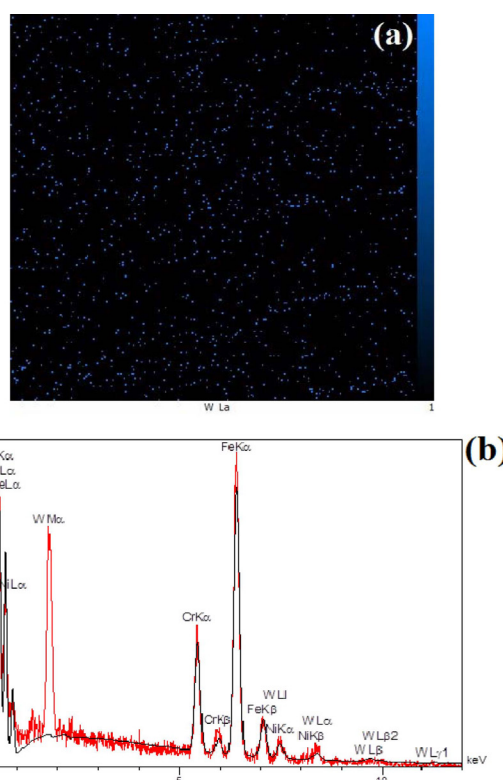
**Fig. 2** Created nanostructure on stainless steel mesh.

The wettability of the raw mesh and the hydrothermally coated one (after calcination) was investigated by measuring the static underwater contact angle. The difference is shown in [Fig. 3](#).

In the EDS analysis (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy) of the filter sample with high current intensity shown in [Fig. 4](#), the almost uniform distribution map of tungsten nanoparticles and the corresponding EDS diagram are noticeable. Tungsten and oxygen elements can be seen in the shown spectrum.



**Fig. 3** Underwater contact angle on a) raw mesh and b) created filter.



**Fig. 4** EDS analysis of created filter a) nanostructure  $WO_3$  distribution map and b) EDS spectrum.

### Conclusions

The mechanical stability of the fabricated filter was evaluated by measuring the underwater contact angle after the filter was placed in an ultrasonic bath for 10 hours. It should be mentioned that the contact angle did not change significantly, and the constructed filter

maintained its hydrophilic behavior and oil repellency without any change. The chemical resistance of the coated mesh sample was also evaluated in such a way that the manufactured filter was kept immersed in alkaline and acidic solutions of NaOH and HCl for 24 hours each, and again the underwater contact angle was measured after each 24-hour period. Again there was no noticeable change.

### References

1. Matijasevic, B., & Banhart, J. (2006). Improvement of aluminium foam technology by tailoring of blowing agent. *Scripta Materialia*, 54(4), 503-508, doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.10.045.
2. Zolfaghari, R., Fakhru'l-Razi, A., Abdullah, L. C., Elnashaie, S. S., and Pendashteh, A. (2016). Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. *Separation and Purification Technology*, 170, 377-407, doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.026.
3. Liu, J., Li, X., Jia, W., Li, Z., Zhao, Y., and Ren, S. (2015). Demulsification of crude oil-in-water emulsions driven by graphene oxide nanosheets. *Energy and Fuels*, 29(7), 4644-4653, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00966.
4. Yi, M., Huang, J., & Wang, L. (2017). Research on crude oil demulsification using the combined method of ultrasound and chemical demulsifier. *Journal of Chemistry*, (1), 9147926, doi.org/10.1155/2017/9147926.
5. Cao, Y., Chen, Y., Liu, N., Lin, X., Feng, L., & Wei, Y. (2014). Mussel-inspired chemistry and Stöber method for highly stabilized water-in-oil emulsions separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(48), 20439-20443, doi.org/10.1039/C4TA05075D.
6. Lee, C. H., Johnson, N., Drelich, J., & Yap, Y. K. (2011). The performance of superhydrophobic and superoleophilic carbon nanotube meshes in water-oil filtration. *Carbon*, 49(2), 669-676, doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.016.
7. Li, H., Wang, X., Song, Y., Liu, Y., Li, Q., Jiang, L., and Zhu, D. (2001). Super "amphiphobic" aligned carbon nanotube films. *Angewandte Chemie*, 113(9), 1793-1796, doi.org/10.1002/1521-3757(20010504)113:9<1793::AID-ANGE17930>3.0.CO;2-I.