

تقدیر و تشکر

نخستین سپاس و ستایش از آن خداوندی است که بنده کوچکش را در دریای بیکران اندیشه، قطره ای ساخت تا وسعت آن را از دریچه اندیشه های ناب آموزگارانی بزرگ به تماشا نشیند. لذا اکنون که در سایه سار بنده نوازی هایش پایان نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود لازم می دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به جا آورم که اگر دست یاریگرشان نبود، هرگز این پایان نامه به انجام نمی رسید.

از استاد با کمالات و شایسته جناب آقای دکتر غلامرضا باکری که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند، از استاد بزرگوار جناب آقای دکتر مصطفی رحیم نژاد که زحمت مشاوره این پایان نامه را متقبل شدند و از اساتید فرزانه جناب آقای پروفیسور جهانشاهی و جناب آقای دکتر طالب نیا که زحمت داوری این پایان نامه را متقبل شدند؛ از جناب آقای دکتر حسنی نژاد، جناب آقای صادقی، سرکار خانم زمانی به خاطر کمک های ارزنده، از خانواده عزیزم به پاس قدردانی از قلبی آکنده از عشق و معرفت که محیطی سرشار از سلامت و امنیت و آرامش و آسایش برای من فراهم آورده اند، از دوستان عزیزم، خانم شبنم لطفی و خانم سرور نعیمی فرد که همواره دوست و مشاور خوبی برای من بوده اند، کمال تشکر و قدردانی را دارم. باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

تقدیم به:

پدر عزیزم

تکیه گاه محکم من

که با قلبی به بزرگی دریا و روحی به وسعت آسمان ها راه تمام زندگی من بوده

مادر عزیزم

که شوق زیبایی نفس کشیدن

و روح مهربان هستی ام بوده

رنگ شادی هایم شد و لحظه ها را با تمام وجود از من دور کرد و

عمری خستگی هایم را به جان خرید تا اکنون توانست طعم خوش

پیروزی را به من بچشانند

همسر عزیزم

که سایه مهربانیش سایه سار زندگیم است، او که اسوه صبر و تحمل بوده و مشکلات مسیر را برایم آسان نمود.

فهرست مطالب

فصل اول: کلیات

۱	۱-۱- تکنولوژی غشایی
۲	۲-۱- انواع غشاها
۳	۱-۲-۱- غشاهای همسانگرد
۳	۱-۱-۲-۱- غشاهای میکرومتخلخل
۴	۲-۱-۲-۱- غشاهای متراکم غیرمتخلخل
۵	۲-۲-۱- غشاهای غیر همسانگرد
۶	۳-۲-۱- غشاهای سرامیکی، فلزی و مایع
۷	۳-۱- فرآیندهای غشایی
۸	۱-۳-۱- غشاهای اولترافیلتراسیون
۱۰	۲-۳-۱- مشخصات غشاهای اولترافیلتراسیون
۱۱	۱-۲-۳-۱- گرفتگی غشا و پلاریزاسیون غلظتی
۱۲	۳-۳-۱- شست و شوی غشاهای اولترافیلتراسیون
۱۲	۱-۳-۳-۱- به گردش در آوردن محلول شست و شو مناسب برای شست و شوی غشا
۱۳	۲-۳-۳-۱- شست و شوی معکوس
۱۶	۴-۱-۳-۱- مواد غشاهای اولترافیلتراسیون
۱۶	۴-۱- غشا و ماژول های غشایی
۲۱	۱-۴-۱- غشاهای الیاف توخالی
۲۴	۵-۱- پساب های نفتی
۲۴	۱-۵-۱- روش های سنتی تصفیه پساب
۲۵	۲-۵-۱- تصفیه پساب های نفتی با استفاده از تکنولوژی های غشایی
۲۶	۱-۲-۵-۱- فرآیندهای اولترافیلتراسیون مورد استفاده برای تصفیه پساب نفتی
۲۸	۲-۲-۵-۱- فرآیندهای اسمز معکوس مورد استفاده برای تصفیه پساب های نفتی
۲۹	۶-۱- تاثیر پارامترهای عملیاتی بر روی عملکرد غشا
۲۹	۱-۶-۱- فشار تراغشایی
۲۹	۲-۶-۱- درجه حرارت خوراک
۲۹	۳-۶-۱- سرعت جریان عرضی
۳۰	۷-۱- گرفتگی غشاها

۳۰	۱-۷-۱- ماهیت کاهش فلاکس در فرآیندهای غشایی
۳۰	۱-۱-۷-۱- پلاریزاسیون غلظتی
۳۱	۲-۱-۷-۱- گرفتگی غشا
۳۲	۱-۲-۱-۷-۱- انواع گرفتگی
۳۳	۲-۲-۱-۷-۱- مدل های گوناگون گرفتگی
۳۴	۳-۲-۱-۷-۱- عوامل موثر بر گرفتگی غشا
۳۶	۳-۱-۷-۱- رسوبات
۳۷	۲-۷-۱- پدیده کاهش فلاکس
۳۷	۳-۷-۱- شست و شوی غشاها
۳۷	۱-۳-۷-۱- تعریف و اهداف
۳۸	۲-۳-۷-۱- شست و شوی فیزیکی
۳۸	۳-۳-۷-۱- شست و شوی شیمیایی
۳۹	۴-۳-۷-۱- شست و شوی فیزیکی - شیمیایی
۳۹	۵-۳-۷-۱- شست و شوی بیولوژیکی
فصل دوم: مروری بر مطالعات انجام شده	
۴۰	۱-۲- بکارگیری غشاهای اولترافیلتراسیون نانوکامپوزیتی لوله ای برای تصفیه پساب های نفتی
۴۰	۱-۱-۲- اولترافیلتراسیون جریان متقاطع
۴۱	۲-۱-۲- شست و شوی غشاهای گرفته
۴۳	۲-۲- بکارگیری غشا پلی سولفون برای اولترافیلتراسیون امولسیون پایدار نفت در آب
۴۳	۱-۲-۲- تهیه غشا
۴۳	۲-۲-۲- تهیه خوراک
۴۴	۳-۲-۲- آزمایش اولترافیلتراسیون
۴۵	۴-۲-۲- بهینه سازی فشار تراغشایی و عملکرد غشاهای مختلف
۴۵	۵-۲-۲- تاثیر pH
۴۸	۶-۲-۲- شست و شوی غشاهای اولترافیلتراسیون پلی سولفون
۴۸	۳-۲- تصفیه پساب نفتی با استفاده از غشاهای اولترافیلتراسیون لوله ای مرکب
۴۸	۱-۳-۲- تهیه غشا
۴۹	۲-۳-۲- اولترافیلتراسیون جریان متقاطع
۴۹	۳-۳-۲- آزمایش های آب خالص

۵۰	۴-۳-۲- آزمایش های پساب میادین نفتی
۵۱	۵-۳-۲- شست و شوی غشاهای لوله ای مرکب PVDF
۵۲	۴-۲- تصفیه پساب نفتی فرآیندهای پالایشی با استفاده از سیستم میکروفیلتراسیون غشایی
۵۲	۱-۴-۲- نوع غشا و خوراک مورد استفاده
۵۲	۲-۴-۲- عملکرد غشا تحت شرایط بهینه
۵۶	۵-۲- کاربرد فرآیند فیلتراسیون غشایی در تصفیه پساب نفتی واحد پالایش نفت
۵۶	۱-۵-۲- عملکرد غشا پلی سولفون در تصفیه پساب های نفتی پالایشگاه نفت
۵۷	۲-۵-۲- بررسی پارامترهای عملیاتی بر روی فلاکس عبوری، پس دهی و مقاومت گرفتگی
۵۷	۱-۲-۵-۲- تاثیر فشار عملیاتی
۵۹	۲-۲-۵-۲- تاثیر سرعت جریان عرضی
۵۹	۳-۲-۵-۲- تاثیر درجه حرارت خوراک
۶۲	۳-۵-۲- عملکرد غشا پلی سولفون تحت شرایط بهینه
۶۳	۶-۲- استفاده از غشا الیاف توخالی PVDF برای تصفیه پساب پالایشگاهی
۶۳	۱-۶-۲- اندازه گیری های پس دهی و فلاکس عبوری پساب نفتی
۶۵	۲-۶-۲- تخلخل و آب دوستی غشاهای PVDF
۶۵	۳-۶-۲- تاثیر خصوصیات سطح غشا بر روی فلاکس و پس دهی
۶۶	۷-۲- تصفیه پساب های نفتی با استفاده از نانوغشای متخلخل پیوندی
۶۷	۱-۷-۲- روند فرآیند اولترافیلتراسیون جریان متقاطع
۶۸	۲-۷-۲- فلاکس عبوری از غشا در مقادیر متفاوت PAC
۷۰	۸-۲- عملکرد فرآیند اولترافیلتراسیون صنعتی برای تصفیه پساب های نفتی
۷۱	۹-۲- تصفیه پساب های روغنی با استفاده از غشاهای مرکب SZP/PSF
۷۱	۱-۹-۲- تاثیر فشار عملیاتی
۷۲	۲-۹-۲- تاثیر زمان عملیاتی
۷۳	۳-۹-۲- پس دهی روغن
۷۴	۱۰-۲- تاثیر غلظت افزودنی ها بر روی خصوصیات و عملکرد غشاهای اولترافیلتراسیون PVDF برای تصفیه پساب های نفتی
۷۵	۱-۱۰-۲- مورفولوژی غشاهای PVDF
۷۹	۱۱-۲- جداسازی امولسیون روغن- آب با استفاده از غشاهای اولترافیلتراسیون پلی اترسولفون اصلاح شده
۷۹	۱-۱۱-۲- عملکرد جداسازی غشا برای امولسیون روغن در آب

۸۱	۲-۱۱-۲- شست و شوی غشاهای اولترافیلتراسیون PES/Pluronic F۱۲۷ مورد استفاده برای تصفیه پساب های نفتی
۸۳	۲-۱۲- استفاده از افزودنی پرکلرات لیتیم به عنوان افزودنی برای تهیه غشاهای الیاف توخالی PVDF
۸۳	۲-۱۳- تصفیه پساب های نفتی با استفاده از سیستم های ترکیبی غشایی
۸۴	۲-۱۴- استفاده از غشاهای آب دوست پلی اترسولفون جهت جداسازی پساب نفتی پالایشگاه نفت
۸۵	۲-۱۴-۱- تهیه غشا
۸۵	۲-۱۴-۲- بررسی آب دوستی و مورفولوژی سطح غشاها
۸۶	۲-۱۴-۳- فلاکس عبوری آب خالص و میزان پس دهی
۸۸	۲-۱۵- تصفیه پساب نفتی با استفاده از اولترافیلتراسیون جریان عرضی غشاهای پلی سولفون
۹۰	۲-۱۶- عملکرد غشا پلی اترسولفون در تصفیه پساب های نفتی
فصل سوم: مواد و روش ها	
۹۲	۳-۱- مواد و روش ها
۹۲	۳-۱-۱- مواد
۹۲	۳-۱-۲- مشخصات غشاها
۹۳	۳-۱-۳- مشخصات ماژول غشایی
۹۴	۳-۲- روش های انجام آزمایش
۹۴	۳-۲-۱- اندازه گیری اندازه حفره و تخلخل غشاهای الیاف توخالی
۹۴	۳-۲-۱-۱- تخلخل غشا
۹۵	۳-۲-۱-۲- شعاع متوسط حفره
۹۵	۳-۲-۲- آزمایش های پساب نفتی
۹۶	۳-۲-۲-۱- تهیه پساب نفتی
۹۷	۳-۳- آنالیز جریان عبوری از غشا با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری
۹۷	۳-۳-۱- اساس کار دستگاه اسپکتروفتومتر
۹۹	۳-۳-۲- قانون Lambert و Beer
۱۰۰	۳-۳-۳- مسیر نور
۱۰۱	۳-۳-۴- نور ماوراء بنفش
۱۰۱	۳-۳-۵- استفاده از اسپکتروفتومتر
۱۰۲	۳-۳-۶- آماده به کار شدن دستگاه
۱۰۲	۳-۳-۷- روش خواندن جذب در دستگاه های اسپکتروفتومتری تک پرتویی

۱۰۴	۸-۳-۳- تعیین غلظت گازوییل موجود در جریان عبوری از غشا
۱۰۴	۹-۳-۳- نکات مهم در استفاده از کووت ها
۱۰۵	۱۰-۳-۳- رسم منحنی کالیبراسیون
۱۰۷	۴-۳-۴- بازیابی فلاکس
۱۰۸	۵-۳-۴- مقاومت ناشی از گرفتگی

فصل چهارم: نتایج آزمایش ها و تحلیل ها

۱۰۹	۱-۴-۱- فلاکس آب خالص عبوری
۱۱۰	۱-۴-۱-۱- آزمایش های اولترافیلتراسیون
۱۱۲	۲-۴-۲- نتایج آزمایش ها و بحث
۱۱۳	۳-۴-۳- بررسی پارامترهای عملیاتی بر روی فلاکس عبوری و پس دهی
۱۱۴	۱-۴-۳-۱- تاثیر فشار عملیاتی بر فلاکس عبوری
۱۲۱	۲-۴-۳-۲- تاثیر غلظت خوراک بر فلاکس عبوری
۱۲۸	۳-۴-۳-۳- تغییرات فلاکس غشاهای مختلف بر حسب سرعت جریان عرضی خوراک
۱۳۳	۴-۴-۳-۴- تاثیر سرعت جریان عرضی خوراک بر گرفتگی
۱۳۳	۵-۴-۳-۴- تاثیر سرعت جریان عرضی خوراک بر روی پس دهی ذرات نفت
۱۳۶	۴-۴-۴- شست و شوی غشاهای گرفته
۱۳۷	۱-۴-۴-۱- روند شست و شوی غشاهای الیاف توخالی پلی اتر سولفون
۱۳۸	۲-۴-۴-۲- بازیابی فلاکس غشا پس از شست و شوی غشاهای الیاف توخالی پلی اتر سولفون
۱۴۰	۵-۴-۴-۵- اندازه گیری مقاومت ناشی از گرفتگی
۱۴۱	۱-۴-۵-۴- مقاومت ذاتی غشا
۱۴۱	۲-۴-۵-۴- مقاومت گرفتگی
۱۴۳	۶-۴-۴-۶- مقایسه تحقیقات انجام شده در زمینه تصفیه پساب های نفتی با پژوهش حاضر

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۱۴۵	۱-۵-۱- نتیجه گیری
۱۴۷	۲-۵-۲- پیشنهادات
۱۴۷	۱-۵-۲-۱- بررسی تاثیر درجه حرارت خوراک بر روی عملکرد غشاها
۱۴۷	۲-۵-۲-۲- بررسی عملکرد مراحل شست و شوی غشا در تصفیه پساب های نفتی
۱۴۷	۳-۵-۲-۳- درصد پس دهی COD

مراجع

١٤٨

مراجع

فهرست شکل ها

۳	شکل ۱-۱: شماتیکی از فرآیند جداسازی غشایی.
۴	شکل ۲-۱: غشا میکرومتخلخل همسانگرد.
۵	شکل ۳-۱: غشا متراکم غیرمتخلخل (متقارن).
۶	شکل ۴-۱: نمونه هایی از غشاهای سرامیکی.
۷	شکل ۵-۱: نمونه ای از غشا فلزی.
۸	شکل ۶-۱: اندازه متوسط حفره در فرآیندهای اولترافیلتراسیون، میکروفیلتراسیون و اسمز معکوس و فیلتراسیون مرسوم.
۱۰	شکل ۷-۱: روند پیشرفت غشاهای اولترافیلتراسیون.
۱۲	شکل ۸-۱: گرفتگی سطح غشا.
۱۵	شکل ۹-۱: شست و شوی معکوس ماژول های غشایی.
۱۷	شکل ۱۰-۱: نمونه ای از غشا الیاف توخالی.
۱۷	شکل ۱۱-۱: نمونه ای از ماژول غشایی.
۱۸	شکل ۱۲-۱: دو نمونه از ماژول های الیاف توخالی مورد استفاده برای فرآیندهای اسمز معکوس.
۲۱	شکل ۱۳-۱: شماتیکی از انواع غشاهای الیاف توخالی.
۲۳	شکل ۱۴-۱: شماتیکی از رشته ساز دودهانه (twin-orifice spinneret) که در ریسندگی تر غشاهای الیاف توخالی مورد استفاده قرار می گیرد.
۲۳	شکل ۱۵-۱: شماتیکی کامل از سیستم ریسندگی تر غشاهای الیاف توخالی.
۲۷	شکل ۱۶-۱: شماتیکی از سیستم اولترافیلتراسیون.
۲۸	شکل ۱۷-۱: شماتیکی از فرآیند اسمز معکوس.
۳۴	شکل ۱۸-۱: مکانیسم های گرفتگی غشاهای متخلخل.
۳۹	شکل ۱۹-۱: تاثیر عوامل شست و شو بر روی بازیابی فلاکس.
۴۱	شکل ۱-۲: شماتیکی از پروسه اولترافیلتراسیون جریان متقاطع.
۴۲	شکل ۲-۲: تصاویر SEM پس از شست و شوی معکوس غشاها.
۴۵	شکل ۳-۲: شماتیکی از تجهیزات آزمایشگاهی اولترافیلتراسیون.
۴۷	شکل ۴-۲: وابستگی فلاکس عبوری با زمان، برای PH های مختلف خوراک.
۴۹	شکل ۵-۲: فرآیند اولترافیلتراسیون جریان متقاطع.
۵۰	شکل ۶-۲: تاثیر فشار تراغشایی بر روی فلاکس غشا (درجه حرارت ۳۰ درجه سانتیگراد و سرعت جریان متقاطع ۷ متر بر ثانیه).

۵۱	شکل ۲-۷: تغییرات فلاکس عبوری با زمان.
۵۳	شکل ۲-۸: تغییرات فلاکس عبوری بر حسب زمان.
۵۴	شکل ۲-۹: تصویر SEM برش مقطعی غشا، در پایان فیلتراسیون خوراک (خوراک پساب خروجی از واحد API پالایشگاه تهران).
۵۵	شکل ۲-۱۰: توزیع اندازه ذرات در پساب خروجی از واحد API پالایشگاه تهران.
۵۵	شکل ۲-۱۱: تغییرات پس دهی بر حسب زمان (برای پساب خروجی از واحد API پالایشگاه
۵۸	شکل ۲-۱۲: الف) تغییرات فلاکس نسبی، ب) تغییرات گرفتگی نسبی، ج) تغییرات درصد پس دهی بر حسب سرعت جریان عرضی.
۶۰	شکل ۲-۱۳: الف) تغییرات فلاکس نسبی، ب) تغییرات گرفتگی نسبی، ج) تغییرات پس دهی، بر حسب سرعت جریان عرضی.
۶۱	شکل ۲-۱۴: الف) تغییرات فلاکس نسبی، ب) تغییرات گرفتگی نسبی، ج) تغییرات پس دهی، بر حسب دمای خوراک در فشارهای مختلف.
۶۲	شکل ۲-۱۵: تغییرات فلاکس تراوشی و پس دهی با زمان در طی ۸ ساعت.
۶۳	شکل ۲-۱۶: درصد کاهش فلاکس تراوشی با زمان (در طی ۸ ساعت).
۶۴	شکل ۲-۱۷: شماتیکی از فرآیند اولترافیلتراسیون غوطه ور.
۶۶	شکل ۲-۱۸: فلاکس عبوری آب خالص (J_w)، فلاکس عبوری برای پساب پالایشگاهی (J_R)، پس دهی (R) و نسبت $\frac{J_R}{J_w}$ برای غشاهای مرکب $TiO_2/PVDF/LiCl$ به عنوان تابعی از غلظت TiO_2 .
۶۸	شکل ۲-۱۹: شماتیکی از سیستم اولترافیلتراسیون جریان متقاطع در مقیاس آزمایشگاهی.
۶۹	شکل ۲-۲۰: مکانیسم کربن فعال پودری شکل برای جذب برخی قطرات نفت.
۷۰	شکل ۲-۲۱: تاثیر زمان فیلتراسیون بر روی فلاکس عبوری در غلظت های گوناگون PAC.
۷۲	شکل ۲-۲۲: تغییرات فلاکس عبوری بر حسب زمان عملیاتی در فشارهای عملیاتی مختلف.
۷۳	شکل ۲-۲۳: تغییرات فلاکس عبوری بر حسب زمان عملیاتی در غلظت های مختلف پساب روغنی.
۷۶	شکل ۲-۲۴: تصاویر FESEM سطح مقطع الیاف (a) PT-۱۶، (b) PT-۱۹، (c) PT-۲۲.
۷۸	شکل ۲-۲۵: تصاویر FESEM سطح مقطع الیاف، (a) PTL-۰۰، (b) PTL-۵، (c) PTL-۱۰، (d) PTL-۱۵ و (e) PTL-۲۰.
۷۹	شکل ۲-۲۶: شماتیکی از فرآیند شست و شو با آب خالص.
۸۰	شکل ۲-۲۷: فلاکس بر حسب زمان برای غشاهای PES/Pluronic F۱۲۷ در حین فرآیند اولترافیلتراسیون. فرآیند اولترافیلتراسیون
۸۲	شکل ۲-۲۸: فلاکس وابسته به زمان برای غشاهای PES/Pluronic F۱۲۷ در حین فرآیند اولتراسیون

۸۲	شکل ۲-۲۹: زاویه تماس آب برای غشاهای مرکب PES/Pluronic F1۲۷ بر حسب غلظت های گوناگون
۸۳	شکل ۲-۳۰: شماتیکی از فرآیند شست و شوی غشا با استفاده از محلول SDS
۸۷	شکل ۲-۳۱: تصویر FESEM از A) سطح مقطع عرضی از لایه رویی غشا اصلاح شده و B ₁) سطح خارجی غشا اولیه و B ₂) سطح خارجی غشا اصلاح شده.
۸۷	شکل ۲-۳۲: نمودار فلاکس آب خالص بر حسب فشار عرضی برای دو نمونه اولیه و اصلاح شده.
۸۸	شکل ۲-۳۳: میزان پس دهی نفت/روغن با گذشت زمان.
۸۹	شکل ۲-۳۴: شماتیکی از سیستم اولترافیلتراسیون جریان متقاطع/عرضی.
۹۴	شکل ۳-۱: تصویر مازول غشایی.
۹۷	شکل ۳-۲: نمونه ای از پساب سنتز شده پایا.
۱۰۲	شکل ۳-۳: دستگاه اسپکتروفتومتری مورد استفاده برای آنالیز جریان عبوری از غشا.
۱۰۳	شکل ۳-۴: شماتیکی از دستگاه اسپکتروفتومتر.
۱۰۶	شکل ۳-۵: نتایج طیف دستگاه اسپکتروفتومتری برای تعیین طول موج مورد استفاده برای آنالیز نمونه های مجهول.
۱۰۶	شکل ۳-۶: منحنی کالیبراسیون نمونه های استاندارد برای تعیین غلظت نمونه های مجهول.
۱۱۲	شکل ۴-۱: شماتیکی از فرآیند اولترافیلتراسیون جریان متقاطع.
۱۱۳	شکل ۴-۲: نمایی از مقطع عرضی مازول الباف توخالی.
۱۱۶	شکل ۴-۳: تغییرات فلاکس عبوری به عنوان تابعی از سرعت جریان عرضی در فشارهای متفاوت برای غشا M ₁ در غلظت (الف) ۳۰۰، (ب) ۶۰۰ و (ج) ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر.
۱۱۷	شکل ۴-۴: تغییرات فلاکس عبوری به عنوان تابعی از سرعت جریان عرضی در فشارهای متفاوت برای غشا M ₂ در غلظت (الف) ۳۰۰، (ب) ۶۰۰ و (ج) ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر.
۱۱۹	شکل ۴-۵: تغییرات فلاکس عبوری به عنوان تابعی از سرعت جریان عرضی در فشارهای متفاوت برای غشا M ₃ در غلظت (الف) ۳۰۰، (ب) ۶۰۰ و (ج) ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر.
۱۲۰	شکل ۴-۶: تغییرات فلاکس عبوری به عنوان تابعی از سرعت جریان عرضی در فشارهای متفاوت برای غشا M ₄ در غلظت (الف) ۳۰۰، (ب) ۶۰۰ و (ج) ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر.
۱۲۳	شکل ۴-۷: تغییرات فلاکس در غلظت های مختلف خوراک برای غشا M ₁ در فشارهای مختلف: (الف) فشار ۱ bar، (ب) فشار ۲ bar، (ج) فشار ۳ bar.
۱۲۴	شکل ۴-۸: تغییرات فلاکس در غلظت های مختلف خوراک برای غشا M ₂ در فشارهای مختلف: (الف) فشار ۱ bar، (ب) فشار ۲ bar، (ج) فشار ۳ bar.
۱۲۶	شکل ۴-۹: تغییرات فلاکس در غلظت های مختلف خوراک برای غشا M ₃ در فشارهای مختلف: (الف) فشار ۱ bar، (ب) فشار ۲ bar، (ج) فشار ۳ bar.

۱۲۷	شکل ۴-۱۰: تغییرات فلاکس در غلظت های مختلف خوراک برای غشا M_4 در فشارهای مختلف: (الف) فشار ۱ bar، (ب) فشار ۲ bar، (ج) فشار ۳ bar.
۱۲۸	شکل ۴-۱۱: تغییرات فلاکس در غلظت های مختلف غشا M_5 در فشار ۱ bar.
۱۳۲	شکل ۴-۱۲: تغییرات فلاکس غشاهای مختلف با تغییرات سرعت جریان عرضی خوراک.
۱۳۵	شکل ۴-۱۳: تغییرات پس دهی غشاهای مختلف با تغییرات سرعت جریان عرضی خوراک.
۱۳۶	شکل ۴-۱۴: نمونه ای از جریان عبوری از غشا.
۱۳۸	شکل ۴-۱۵: شماتیکی از (الف) مسیر جریان شست و شو در شست و شوی معکوس و مستقیم و (ب) مسیر جریان شست و شو در شست و شوی معکوس.
۱۴۰	شکل ۴-۱۶: میزان بازیابی فلاکس برای هر غشا پس از هر آزمایش.
۱۴۱	شکل ۴-۱۷: مقاومت ذاتی غشاهای مختلف در فشارهای گوناگون.
۱۴۲	شکل ۴-۱۸: مقاومت گرفتگی ایجاد شده بر روی سطح و دیواره غشاها پس از انجام هر آزمایش.

فهرست جداول

۲۰	جدول ۱-۱: بررسی عملکرد و خصوصیات غشاهای مختلف.
۳۶	جدول ۲-۱: نمونه هایی از رسوبات و حالت هایی از گرفتگی مواد در جداسازی های مایع - جامد
۴۲	جدول ۱-۲: بهبود فلاکس عبوری برای غشاهای شسته شده.
۴۷	جدول ۲-۲: تاثیر PH بر روی درصد پس دهی نفت.
۶۵	جدول ۳-۲: خصوصیات غشاهای الیاف توخالی PVDF ساخته شده.
۶۸	جدول ۴-۲: مشخصات کربن فعال پودری شکل (PAC).
۷۳	جدول ۵-۲: نتایج آنالیز نمونه های آب (غلظت روغن موجود در خوراک ۸۰ میلی گرم بر لیتر)
۷۴	جدول ۶-۲: غلظت غشاهای $TiO_2/PVDF/LiCl$.
۷۸	جدول ۷-۲: خصوصیات غشاهای الیاف توخالی.
۸۵	جدول ۸-۲: فرمولاسیون محلول پلیمری.
۸۶	جدول ۹-۲: نتایج اندازه گیری زاویه تماس.
۸۹	جدول ۱۰-۲: عملکرد غشاهای مختلف.
۹۳	جدول ۱-۳: مشخصات غشاهای مورد استفاده.
۱۱۱	جدول ۱-۴: مشخصات آزمایش های انجام شده برای هر غشا.
۱۴۳	جدول ۲-۴: مقایسه نتایج این پژوهش با سایر پژوهش های انجام شده در زمینه تصفیه پساب- های نفتی

۱-۱- تکنولوژی غشایی

پیشرفت های کنونی در صنایع شیمیایی و صنایع مشابه، به سمت افزایش سرعت انجام فرآیندها و کاهش مصرف انرژی معطوف شده است. یکی از فرآیندهای مهم و پرکاربرد در چنین صنایعی، جداسازی مواد مختلف می باشد. برای انجام فرآیندهای صنعتی اغلب باید اجزای ماده خام اولیه از هم جدا شده و محصول بدست آمده از این فرآیندها نیز تفکیک و تخلیص شود. تکنولوژی های غشایی یکی از مهم ترین پیشرفت های قرن حاضر بشمار می رود. در طی بیست و چند سال اخیر تکنولوژی های غشایی در زمینه میکروفیلتراسیون پیشرفت بسیار چشمگیری داشته اند. یکی از مهم ترین ویژگی های برجسته غشاها، قابلیت کنترل سرعت جریان عبوری گونه های شیمیایی می باشد. در اوایل دهه ۱۹۶۰ میلادی، غشاها به دلایل متعددی اعم از ناپایابودن، کندبودن، گزینش ناپذیر بودن و هزینه بالا چندان قابل توجه فرآیندهای جداسازی نبوده اند. محققان قرن هیجده مطالعات کاربردی مختلفی بر روی پدیده های غشایی انجام داده اند. با گذشت زمان، در اوایل قرن بیستم فرآیندهای غشایی میکروفیلتراسیون با پلیمرهایی مانند استات سلولز توسعه یافت. در اواخر جنگ جهانی دوم، غشاها کاربرد قابل توجهی در تصفیه آب آشامیدنی پیدا نمودند. با پیشرفت فرآیندهای گوناگون، فرآیند جداسازی غشایی کاربرد وسیعی پیدا کرده است به گونه ای که در طی ۳۰ سال اخیر فرآیندهای جداسازی غشایی روشی معمول و کاربردی بشمار می روند. بنابراین روش های جداسازی غشایی نمودی صنعتی پیدا کرده اند. در فاصله زمانی ۱۹۶۰ تا ۱۹۸۰، تغییرات قابل توجهی در فرآیندهای غشایی روی داده است. به منظور ساخت غشاهایی با عملکرد بالا، مطابق با روش Loeb-Sourirajan روش های دیگر تشکیل غشا شامل پلیمریزاسیون سطحی^۱، پوشش و قالب گیری مرکب چندلایه توسعه یافته است. با استفاده از این روش ها غشاهای گزینش پذیر با ضخامت ۰/۱ میکرومتر یا کمتر، توسط شرکت های متعدد ساخته شده است. اخیرا پیشرفت های زیادی در زمینه بهبود پایداری غشاها صورت گرفته است. ساخت غشاهای اولترافیلتراسیون، میکروفیلتراسیون، اسمز معکوس و الکترودیالیز توسط شرکت های زیادی در سراسر جهان صورت می گیرد [۱]. بسیاری از

^۱ interfacial polymerization

فرآیندهای جدید مانند پیل های سوختی، غشاهای تبادل یونی، تصفیه و گاززدایی، جذب هیدروژن در فلزات، دستگاه های حمل و نقل بر اساس فرآیندهای غشایی^۱، غشاهای شبه مایع الکتروستاتیکی^۲، راکتورهای غشایی و تقطیر غشایی در حال توسعه و پیشرفت می باشند. با توجه به نوع فرآیند می توان فرآیندهای غشایی را به صورت های ناپیوسته، پیوسته و چندمرحله ای انجام داد [۲]. فرآیندهای جداسازی غشایی با توجه به دارا بودن مزایای گوناگون، جایگزین مناسبی برای روش های فیلتراسیون و سیستم های تصفیه شیمیایی بشمار می روند. جایگزینی فرآیندهای مرسوم با فرآیندهای غشایی منجر به بهبود کیفیت محصولات، افزایش بازده فرآیند و امکان گسترش فرآیند در شرایط گوناگون عملیاتی می گردد. در عصر حاضر، فرآیند غشایی به فرآیندی موفق در صنایع مختلف تبدیل شده است [۳].

۱-۲- انواع غشاها

غشا سطح نازکی است که گونه های شیمیایی در تماس با سطح را با توجه به اندازه حفرات موجود بر روی سطح از خود عبور می دهد. سطح غشا ممکن است همگن (ترکیب و ساختار غشا کاملاً یکنواخت باشد) و یا ناهمگن باشد. به عنوان مثال، حاوی مجراها^۳ با حفرات بزرگ یا شامل ساختار لایه لایه باشد. در بسیاری از مواقع می توان گفت که غشاها به عنوان یک فیلتر عمل می نمایند اما واژه فیلتر معمولاً محدود به ساختاری است که سوسپانسیون های خاص بزرگتر از ۱۰-۱ میکرومتر را جدا می سازد [۱]. در فرآیندهای غشایی، بخشی از جریان خوراک که از غشا عبور می نماید را جریان تراوش کرده^۴ و بخشی از جریان که نمی تواند از غشا عبور کند را جریان تغلیظ شده^۵ می نامند. در شکل ۱-۱، شماتیکی از فرآیند جداسازی غشایی نشان داده شده است. با توجه به اهداف جداسازی، هر کدام از این دو جریان را می توان به عنوان محصول مطلوب پذیرفت. روش های غشایی در جداسازی غلظت های پایین حل شونده از محلول بکار

^۱ membrane based transport devices

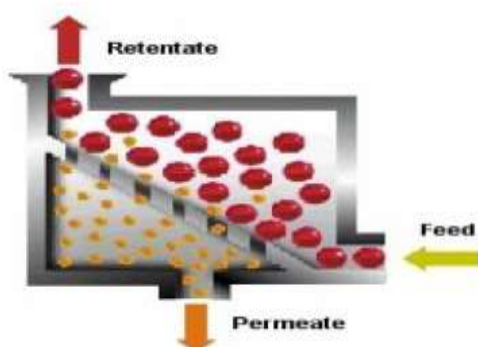
^۲ Electrostatic Pseudo-Liquid Membrane (ESPLIM)

^۳ holes

^۴ permeate

^۵ retentate

گرفته می شوند. نیرو محرکه لازم برای فرآیندهای غشایی می تواند به صورت اختلاف غلظت، فشار، دما و پتانسیل الکتریکی باشد. ساده ترین نوع غشاها بر اساس اختلاف اندازه ذرات عمل می نمایند که مشابه فیلترهای معمولی می باشند. غشاها از لحاظ اندازه منافذ، توزیع اندازه منافذ و نحوه جریان با فیلترها تفاوت دارند. عملکرد غشاها توسط فلاکس عبوری از غشا و گزینش پذیری تعیین می گردد [۳].



شکل ۱-۱: شماتیک از فرآیند جداسازی غشایی [۳].

انواع گوناگون غشاها به طور مختصر در زیر ارائه شده است.

۱-۲-۱-۱- غشاهای همسانگرد^۱

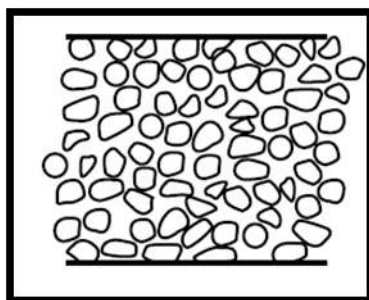
۱-۱-۲-۱-۱- غشاهای میکرومتخلخل

عملکرد و ساختار غشاهای میکرومتخلخل مشابه با فیلتر معمولی می باشد. این غشاها دارای ساختاری سفت و محکم^۲، با تخلخل بالا و حفراتی بهم پیوسته با توزیع تصادفی می باشند (مطابق شکل ۱-۲). در هر حال، حفره های غشاهای میکرومتخلخل با حفره های فیلتر معمولی (با حفره های بی نهایت کوچک) تفاوت دارند به گونه ای که قطر حفره های آن در حدود ۱۰-۰/۱ میکرومتر می باشد. تمامی ذرات بزرگتر از اندازه حفرات کاملاً توسط غشا پس زده می شوند. بنابراین جداسازی حل شونده ها توسط غشاهای میکروفیلتراسیون اساساً تابعی از توزیع اندازه حفره و اندازه مولکولی می باشد. در حالت کلی تنها مولکول

^۱ دارای خواص فیزیکی مشابه (isotropic)

^۲ rigid

هایی می توانند به طور موثر توسط غشاهای میکرومتخلخل جدا شوند که تفاوت قابل توجهی در اندازه آن وجود داشته باشد. می توان اشاره کرد که در فرآیندهای اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون از غشاهای میکرومتخلخل استفاده می گردد [۱].



شکل ۱-۲: غشا میکرومتخلخل همسانگرد [۱].

۱-۲-۱-۲- غشاهای متراکم غیرمتخلخل

غشا متراکم غیرمتخلخل شامل لایه غلیظ و متراکمی است که نفوذکننده ها تحت نیرو محرکه فشار، غلظت یا گرادیان پتانسیل الکتریکی از درون حفره های غشا عبور می کنند (مطابق شکل ۱-۳). جداسازی ترکیبات گوناگون یک مخلوط به سرعت انتقال نسبی آنها در داخل غشا مربوط می شود که با استفاده از نفوذ پذیری^۱ و انحلال پذیری آنها در ماده غشا مشخص می گردد. با تغییر غلظت نفوذکننده ها در غشا (به عبارتی انحلال پذیری) غشاهای متراکم غیرمتخلخل می توانند نفوذکننده های با اندازه مشابه را جدا کنند. اغلب غشاهای اسمز معکوس، تراوش تبخیری^۲ و جداسازی گاز، از غشاهای متراکم غیرمتخلخل برای انجام جداسازی استفاده می کنند. به منظور بهبود فلاکس، این غشاها معمولا ساختاری غیرهمسانگرد/نامتقارن دارند. [۱].

^۱ diffusivity
^۲ pervaporation



شکل ۱-۳: غشا متراکم غیرمتخلخل (متقارن) [۱].

۱-۲-۲- غشاهای غیرهمسانگرد

فرآیندهای جداسازی غشایی بنا به دلایل اقتصادی در سرعت های انتقال بالا صورت می گیرند. از آنجایی که سرعت انتقال گونه های عبوری از غشا متناسب است با عکس ضخامت غشا، بنابراین غشا مورد استفاده برای انجام فرآیندها باید بسیار نازک باشد. با استفاده از تکنولوژی مرسوم ساخت لایه می توان لایه های مستحکم را به گونه ای ساخت که ضخامت آنها در حدود ۲۰ میکرومتر باشند. یکی از مهم ترین پیشرفت های فرآیندهای غشایی، توسعه روش های ساخت غشا در طی سی سال اخیر برای ساخت غشاهایی با ساختار غیرهمسانگرد می باشد. غشاهای غیرهمسانگرد شامل یک لایه سطحی بی نهایت نازک قرار گرفته بر روی زیرساخت متخلخل بسیار نازک می باشد. لایه سطحی و زیرساخت^۱ ممکن است طی یک عملیات واحد یا به صورت جداگانه تشکیل شوند. معمولاً لایه های غشاهای مرکب از پلیمرهای مختلفی تهیه می شوند که می توان خصوصیات جداسازی و سرعت های نفوذ در غشا را به وسیله لایه سطحی تعیین نمود. دلیل بالابودن فلاکس غشاهای غیرهمسانگرد، در تمامی فرآیندهای تجاری از این نوع غشا استفاده می شود [۱].

^۱ substrate

۳-۲-۱- غشاهای سرامیکی، فلزی و مایع

غشاهای سرامیکی نوع خاصی از غشاهای میکرومتخلخل می باشند که بدلیل مقاومت خوردگی و حرارتی در فرآیندهای اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون مورد استفاده قرار می گیرند [۱]. این غشاها شامل اکسیدهای آلومینیوم، زیرکونیوم، تیتانیوم و سیلیسیوم می باشند که علاوه بر مقاومت حرارتی و خوردگی بالا، دارای طول عمر بالا، مقاومت خوردگی و باکتریایی بالا، امکان تمیزکردن و کنترل مطلوب اندازه حفرات می باشند. در این غشاها از هیچ گونه مواد افزودنی استفاده نمی شود. در کنار تمامی مزایای موجود برای ساخت غشاهای سرامیکی، هزینه ساخت بالا و مشکل بودن انجام اصلاحات بر روی غشا نیز وجود دارد. نمونه ای از غشاهای سرامیکی در شکل ۴-۱ نشان داده شده است [۳،۴]. غشاهای فلزی مورد استفاده در آزمایشگاه های تحقیقاتی بیشتر از جنس فولاد ضدزنگ، سیلیس، آلومینیوم، نقره، نیکل و برخی از آلیاژها می باشند. غشاهای فلزی در برابر خوردگی مقاومت بالایی دارند [۳]. غشاهای فلزی متراکم^۱ به ویژه غشاهای پالادیم در زمینه جداسازی هیدروژن از مخلوط های گازی مورد استفاده قرار می گیرند [۱]. شکل ۵-۱ نمونه ای از غشاهای فلزی نشان داده شده است [۳].



شکل ۴-۱: نمونه هایی از غشاهای سرامیکی [۳،۴].

^۱ dense metal membranes



شکل ۱-۵: نمونه ای از غشا فلزی [۳].

۳-۱- فرآیندهای غشایی

میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس و الکترودیالیز از روش های پیشرفته جداسازی غشایی در مقیاس صنعتی می باشند. محدوده کاربرد این غشاهای با نیرو محرکه فشاری (میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس) در شکل ۱-۶ نشان داده شده است. اساسا شیوه جداسازی فرآیندهای اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون تقریبا مشابه است، بگونه ای که غربال مولکولی توسط حفره های بسیار ریز^۱ غشا صورت می گیرد. غشاهای میکروفیلتراسیون ذرات کلوییدی و باکتری های با قطر ۱۰-۰/۱ میکرومتر را تصفیه می کنند. غشاهای اولترافیلتراسیون می توانند مولکول های درشت حل شونده مانند پروتئین ها را از محلول ها جدا نمایند. مکانیسم جداسازی غشاهای اسمز معکوس کاملا متفاوت است. حفره های غشاهای اسمز معکوس بسیار کوچک (در حدود ۳-۵ درجه انگستر) می باشند در این نوع غشاهای حل شونده ها با حل شدن در مواد غشا، از میان غشا به گرادیان غلظت پایین تر نفوذ می کنند. جداسازی در غشا بدلیل اختلاف حلالیت و تحرک حل شونده های مختلف روی می دهد. فرآیند اسمز معکوس عمدتا در زمینه نمک زدایی از آب های زیرزمینی بدمزه یا آب دریا مورد استفاده قرار می گیرد. با وجود فرآیندهای تقریبا مشابه فرآیندهای اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس و میکروفیلتراسیون، تفاوت در

^۱ fine pores