



## Research Paper

## Separation of Oil-Water Emulsion with High Efficiency Using Mixed Matrix Microfiltration Modified Membrane

Mahya Samari<sup>1</sup>, Sirius Zinadini<sup>2\*</sup>, Aliakbar Zinatizadeh<sup>3</sup>, Mohammad Jafarzadeh<sup>4</sup>, and Foad Gholami<sup>5</sup>

<sup>1</sup>M.Sc. Student, Water and Wastewater Research Center (WWRC), Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran

<sup>2</sup>Assoc. Professor, Water and Wastewater Research Center (WWRC), Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran

<sup>3</sup>Professor, Water and Wastewater Research Center (WWRC), Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran

<sup>4</sup>Assoc. Professor, Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran

<sup>5</sup>Ph.D. Scholar, Water and Wastewater Research Center (WWRC), Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran

### Article information

**Received:** April 21, 2021

**Revised:** May 28, 2021

**Accepted:** June 04, 2021

### Keywords:

Oil Effluent

Metformin

Microfiltration

Silicate Mesoporous

FSM-16

\*Corresponding author:

[sirus.zeinaddini@razi.ac.ir](mailto:sirus.zeinaddini@razi.ac.ir)



### Abstract

FSM-16 mesoporous silica modified with metformin (FSM-16-Met) is known as a suitable additive for membrane modification in order to obtain a modified membrane with anti-fouling capability for highly efficient oily wastewater treatment. In this research, the production of polyether sulfone microfiltration membranes was done using an efficient modification process. The modified membrane with FSM-16-Met nanoparticles showed excellent fouling resistance, while maintaining a high net water transfer efficiency of more than 150 kg/m<sup>2</sup>.h without significant oil infiltration. The optimal modified membrane PES/FSM-16-Met had a high net water flux of 156.07 kg/m<sup>2</sup>.h and a low contact angle compared with the unmodified membrane (respectively 79.8 and 46.25 for the unmodified and was the modified optimum). Also, the flux recovery ratio is more than 97% and the ability to resist clogging is  $R_{ir} = 79.58$  and  $R_{ir} = 2.13\%$ , respectively, for unmodified and modified membranes during filtration at different concentrations of oily feed (300 and 500 mg/l). It was one of the features obtained in this study. Overall, this work provides insight into efficient polymer membrane modifications with very low oil cake layer formation on the membrane surface, which shows great potential for industrial-scale oily wastewater treatment in the future.

© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open-access article distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



### Introduction

With the rapid expansion of various manufacturing industries such as dairy,

petrochemical, and oil and gas, there is a lot of attention to the highly efficient separation of oily emulsions. Generally, oily contaminants in water



are soluble hydrocarbons or fatty glycerides, and may exist in oil-water mixtures as free-floating oils, volatile oil droplets, and stable emulsions. To solve this problem, various technologies have been developed for purification including coagulation, and centrifugation. However, they have limitations due to high energy consumption, process complexity, and low separation efficiency. They do not provide the necessary efficiency, especially for micro-emulsions with stable droplets  $<50 \mu\text{m}$ . To sustainably treat wastewater from oil pollution, membrane separation technology has been proven promising with advantages such as low energy consumption and suitable space, low cost, and high efficiency with flexibility, and scalability. To date, oil-water emulsions have been separated using membranes with conventional microfiltration pore sizes ( $0.1\text{-}10 \mu\text{m}$ ). Different methods have produced modified membranes with high water permeability to address the problem of membrane fouling as the primary practice. Wettability is an inherent property of a solid surface determined by the synergistic effect of surface chemistry and surface geometry. Knowing that oil and water have surface tensions that tend to stick to different solids, designing functional membranes with special wettability is an effective way to achieve efficient separation of oil-water emulsion. The separation of water by a filtration process is due to the presence of a hydration layer on the surface of the membrane, which reduces the adhesion of oil to the surface. FSM-16-Met can be used as a multifunctional platform in microfiltration membranes using polyethersulfone (PES) polymer. The FSM-16-Met is an improved mesoporous silica with OH- and NH- functional groups, for it is biocompatible. However, there are no reports on using FSM-16-Met as an antifouling agent and a platform for membrane modification. Therefore, in this research, various characteristics were examined to evaluate the prepared membranes. PES polymer membranes modified with FSM-16-Met were used in different concentrations of oil (300 and 500 mg/l) and compared with the unmodified membrane.

### Material and Methods

1 g of FSM-16 and 0.6 g of 3-chloropropyltrimethoxysilane (2.99 mM) were subjected to reflux conditions with 50 ml of dry toluene for 24 hours. The resulting powder is chlorinated FSM-16 (FSM-16-Cl). In another reflux, 1 g (5.86 mM) of metformin and 0.25 g

(6.12 mM) of soda were dissolved in 30 ml of acetonitrile, and then 1 g of potassium iodide and 1 g of FSM-16-Cl were also added. Finally, the final powder was presented as FSM-16-Met. Microfiltration plate membranes based on FSM-16-Met were fabricated using the phase inversion method ( $150 \mu\text{m}$ ). A closed-end system equipped with a nitrogen cylinder was used to characterize the separation performance of the constructed micro filter. The modified microfiltration membranes were evaluated for their oil separation ability. A repeated three-stage experiment was designed. First, 60 min of filtered distilled water, then 90 min of simulated oily wastewater were tested in different concentrations (300 and 500 mg/l), then 60 min of distilled water was filtered again.

### Results

Fig. 1 shows the tendency of water to spread on the surface of the membrane. The addition of hydrophilic nanoparticle to the membrane structure improves the hydrophilicity of the membrane. Due to the low viscosity of the membrane template solution (0.1 wt%), the rapid phase inversion in the membrane formation causes the rapid migration of nanoparticles to the membrane surface, which makes the surface of the modified membrane more hydrophilic than the unmodified membrane. At higher loadings (M3, M4 and M5), the higher viscosity of the template solution does not allow easy migration towards the membrane surface.

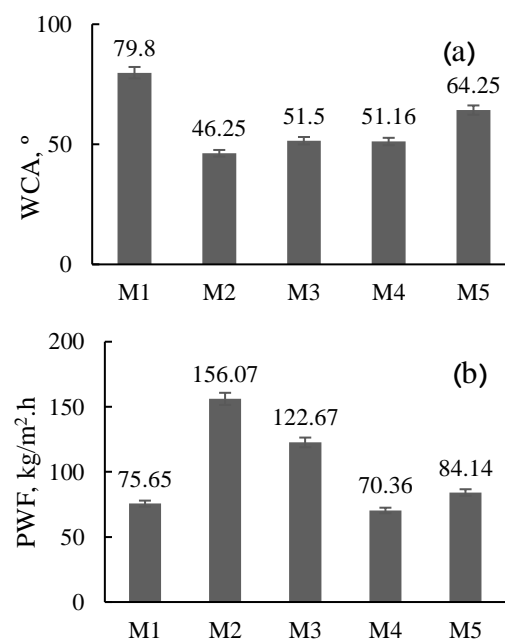


Fig. 1 The prepared membranes a) water contact angle and b) pure water flux

In order to accurately evaluate the hydrophilicity and improve the porosity, in the prepared membranes, the results of pure water flux (PWF) are shown in Figure (2-b). The significant improvement of M2 flux can be related to the wettability property of M2 surface (Figure 2-a) where it allows the membrane to form a layer of water molecules on the membrane surface. This can be explained in two ways: First, during the formation of the hydration layer on the membrane surface, water molecules have more chances to pass through the membrane. In the next step, oily clogging agents are withdrawn and can play an important role as an inhibitor of the formation of an oily layer on the surface of the membrane. Porosity is an important parameter in membrane characteristics and plays an essential role in the amount of PWF of the membrane. This part of the study will focus on the effect of the porous nanoparticle added to the membrane structure on the membrane porosity. Porosity measurement results are shown in Table 1.

Table 1 The prepared membranes porosity and FRR

Parameter, %	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>5</sub>
Porosity	61.62	86.34	58.11	72.81	75.84
FRR	20.42	97.87	24.04	45.02	62.13

As can be seen from the data, there is a positive and significant correlation between the porosity of the membrane and the number of nanoparticles added to the membrane. Recent developments in membrane processes require membrane reusability and a high flux recovery ratio (FRR). For this evaluation, the membranes were tested with 1000 mg/l dry milk solution as an excellent clogging agent in three repeated steps. There was a significant difference between the results obtained from different membranes under the same conditions. The best results are related to M2 (0.1 wt%) in terms of PWF for the first and third stages of the graph. What is essential from this graph is the difference in PWF for the first and third stages. Based on the

data obtained, M2 shows the highest FRR, where the optimal percentage of loaded nanoparticles can be verified. An atomic force microscope was used to examine the membrane's surface. As can be seen, the M1 membrane showed high surface roughness. Also, the surface roughness was reduced for the modified membranes. M2 showed the best surface improvement due to the optimal FSM-16-Met loading. FSM-16-Met mixed with polymer reduces membrane surface roughness during phase inversion. In this case, by improving the smoothness of the membrane surface, the oil may not be able to be trapped in the low elevations of the membrane surface, so the performance of the membrane is improved, especially in the types of clogging (Figure 5). Based on the obtained data, the significant flux reduction of the second stage of the experiment is directly related to the larger size of the foulants (emulsified oil droplets). Also, the concentration polarization near the membrane surface and the possibility of oil layer formation and clogging of the optimally modified membrane, M2, showed a significant ratio of flux recovery (comparison of the first and third stages) with the electrostatic repulsion between the membrane surface and the negatively charged oily plumes.

### Conclusions

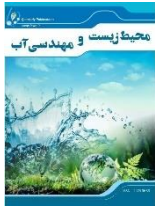
The membranes modified by FSM-16-Met with the combination of different percentages of nanoparticles were used for the treatment of simulated oily wastewater, and the optimal dispersion of nanoparticles (0.1 wt%) prevented the clogging of the pores in the membrane structure and improved the anti-clogging performance of the membrane.

### Data Availability

The data used in this research are presented in the paper.

### Conflicts of interest

The author of this paper declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط زیست و مهندسی آب

Homepage: [www.jewe.ir](http://www.jewe.ir)

مقاله پژوهشی

## جداسازی امولسیون آب و روغن با عملکرد بالا به وسیله غشاهای زمینه مخلوط میکروفیلتراسیون اصلاح شده

محیا ثمری<sup>۱</sup>، سیروس زین الدینی<sup>۲\*</sup>، علی اکبر زینتی زاده<sup>۳</sup>، محمد جعفرزاده<sup>۴</sup> و فواد غلامی<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران  
<sup>۲</sup> دانشیار، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران  
<sup>۳</sup> استاد، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران  
<sup>۴</sup> دانشیار، گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران  
<sup>۵</sup> دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله

تاریخ دریافت: [۱۴۰۰/۰۲/۰۱]

تاریخ بازنگری: [۱۴۰۰/۰۳/۰۷]

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۰/۰۳/۱۴]

### واژه‌های کلیدی:

پساب روغنی

متفورمین

میان حفره سیلیکاتی

میکروفیلتراسیون

FSM-16

\*نویسنده مسئول:

[sirus.zeinaddini@razi.ac.ir](mailto:sirus.zeinaddini@razi.ac.ir)

سیلیکای میان حفره FSM-16 اصلاح شده با متفورمین (FSM-16-Met) به عنوان افزودنی مناسب جهت اصلاح غشا به منظور دستیابی به غشای اصلاح شده با قابلیت ضد گرفتگی برای تصفیه فاضلاب روغنی بسیار کارآمد شناخته می شود. در این پژوهش، ساخت غشاهای میکروفیلتراسیون پلی اتر سولفون با استفاده از یک فرایند اصلاح کارآمد انجام شد. غشای اصلاح شده با بهره مندی از نانوذرات FSM-16-Met، مقاومت عالی در برابر گرفتگی را نشان داد، در حالی که بازده انتقال آب خالص بالا، بیش از  $150 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ ، را بدون نفوذ قابل توجه روغن حفظ نمود. غشای اصلاح شده بهینه PES/FSM-16-Met دارای شار آب خالص بالا در حد  $156/07 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$  و زاویه تماس کم در مقایسه با غشای اصلاح نشده (به ترتیب  $79/8$  و  $46/25^\circ$  برای غشاهای اصلاح نشده و بهینه اصلاح شده) بود. همچنین، نسبت بازیابی شار بیش از  $97\%$  و توانایی مقاومت در برابر گرفتگی به ترتیب  $Rir = 79.58$  و  $Rir = 2/13$  برای غشاهای اصلاح نشده و اصلاح شده در حین فیلتراسیون در غلظت‌های مختلف خوراک روغنی ( $300$  و  $500 \text{ mg/l}$ ) یکی از ویژگی‌های به دست آمده در این مطالعه بود. به طور کلی، این کار بینشی در مورد اصلاحات غشاهای پلیمری کارآمد با تشکیل لایه کیک روغنی بسیار کم روی سطح غشا فراهم می کند، که پتانسیل زیادی برای تصفیه فاضلاب روغنی در مقیاس صنعتی در آینده نشان می دهد.

### ۱- مقدمه

به طور کلی، آلاینده‌های روغنی موجود در آب، هیدروکربن‌های محلول یا گلیسیریدهای چرب هستند و ممکن است در مخلوط‌های روغن-آب به صورت روغن‌های

با گسترش سریع صنایع تولیدی مختلف از جمله صنایع لبنی، صنایع پتروشیمی و صنایع نفت و گاز، توجه زیادی به جداسازی بسیار کارآمد امولسیون‌های روغنی وجود دارد.



استفاده از پلیمر غشایی با شار و خاصیت ضد گرفتگی مناسب را تولید کردند. در این مطالعه، پلیمر ماهیت ذاتی آب‌دوستی فراهم می‌کند که شار بالا (۴۶۱ l/m.h.bar) و نسبت بازیابی شار بالا (۹۳٪) را ارائه می‌دهد، که به دلیل وجود گروه‌های عاملی مناسب در پلیمر پلی اورتان است، که چسبندگی روغن به غشا را کاهش می‌دهد.

FSM-16-Met می‌تواند به‌عنوان یک پلتفرم چندکاره در غشای میکروفیلتراسیون با استفاده از پلیمر پلی اتروسولفون (PES)<sup>۱</sup> استفاده شود. FSM-16-Met نوعی سیلیکاتی مزوپروس بهبود یافته است و دارای گروه‌های عاملی -OH و -NH برای زیستی‌سازی است. با این حال، هیچ گزارشی در مورد استفاده از FSM-16-Met به‌عنوان عامل ضدگرفتگی و همچنین یک پلتفرم برای اصلاح غشا وجود ندارد. بنابراین، در این پژوهش برای ارزیابی غشاهای آماده‌شده، ویژگی‌های مختلف (مقاومت در برابر گرفتگی، خصوصیات سطح و جداسازی پساب روغنی) مورد بررسی قرار گرفت. غشاهای پلیمری PES اصلاح‌شده با FSM-16-Met نیز در غلظت‌های مختلف روغن (۳۰۰ و ۵۰۰ mg/l) استفاده و با غشای اصلاح‌نشده مقایسه شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

پلیاترسولفون خریداری‌شده از شرکت BASF آلمان (= MW= 58000 g/mol, ultrason E6020P) به‌عنوان پلیمر اصلی و دی متیل استامید به‌عنوان حلال و پلی وینیل پیرولیدون با وزن مولکولی ۲۵۰۰۰ g/mol به‌عنوان حفره‌ساز از شرکت Merck آلمان تهیه شدند. در این مطالعه آب مقطر مورد استفاده قرار گرفت. ستریمید - سی (CTAB)، تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، ۳-کلروپروپیل تری میتوکسی سیلان، متانول، دیکرومتان، سود، پتاسیم یدید، استونیتریل و متفورمین هیدروکلراید با خلوص ۹۹٪ از شرکت Sigma Aldrich آمریکا تهیه شدند.

### ۲-۲- ساخت و اصلاح مزوپروس سیلیکاتی - FSM-16

مقدار ۱ g FSM-16 و ۰/۶ g ۳-کلروپروپیل تری میتوکسی سیلان (۲/۹۹ mM) با ۵۰ ml تولوئن خشک به مدت ۲۴ hr تحت شرایط رفلکس قرار گرفتند. پودر

شناور آزاد، قطرات روغن فرار و امولسیون‌های پایدار وجود داشته باشند (Dubansky et al. 2013). برای حل این مشکل، فناوری‌های مختلفی برای تصفیه ایجاد شده است که شامل: انعقاد (Rasouli et al. 2017) و سانتریفیوژ می‌باشد. با این حال، بسیاری از آن‌ها از به دلیل مصرف انرژی زیاد (انعقاد و سانتریفیوژ)، پیچیدگی فرآیند و بازده تفکیک کم محدودیت‌هایی دارند و کارآمدی لازم را، به‌ویژه برای میکرو امولسیون با پایداری سطح اندازه قطرات  $> 50 \mu\text{m}$  (Munirasu et al. 2016) ایفا نمی‌کنند. به‌منظور تصفیه پایدار پساب از آلودگی‌های روغنی، ثابت شده است که فناوری جداسازی غشایی، با مزایایی مانند مصرف انرژی کم و فضای مناسب، هزینه کم، بازده بالا با انعطاف‌پذیری و مقیاس‌پذیری، امیدوارکننده است (Kalla. 2020).

تا به امروز، جداسازی امولسیون‌های روغن-آب با استفاده از غشاهایی با اندازه حفرات متعارف میکروفیلتراسیون (۱۰-۱۰۰ μm) انجام شده است. برای پرداختن به مسئله گرفتگی غشاها به‌عنوان عمل اصلی، غشاهای اصلاح‌شده با توانایی نفوذ آب بالا با روش‌های مختلف تولید شده‌اند (Li et al. 2019; Pirsaneh et al. 2018). ترشوندگی، خاصیت ذاتی یک سطح جامد است که توسط اثر هم‌افزایی شیمی سطح و ساختار هندسی سطح تعیین می‌شود. با دانستن اینکه روغن و آب دارای تنش‌های سطحی هستند که تمایل به چسبیدن به جامدات مختلف دارند، طراحی غشاهای کاربردی با خاصیت ترشوندگی ویژه یک راه مؤثر برای دستیابی به جداسازی کارآمد امولسیون روغن و آب است. جدایی آب توسط یک فرآیند فیلتراسیون به دلیل وجود یک لایه هیدراسیون در سطح غشا است که باعث کاهش چسبندگی روغن به سطح یا کاهش آن به صفر می‌شود (Zhu et al. 2017).

(Lee et al. 2019) با استفاده از روش مستقیم غشای پلیمری اسمز اصلاح کردند و در این کار، غشای پلیمری اصلاح‌شده نتایج خوبی را ارائه داد. به دلیل وجود عوامل آب‌دوست در سطح غشا، غشا اصلاح‌شده دارای زاویه تماس کمتری نسبت به غشای اصلاح‌نشده است، که نوید شار بالا (۱۲/۵۴ l/m<sup>2</sup>.h) را می‌دهد. وجود یک لایه پلیمری در سطح غشا، یک لایه مولکولی آب در سطح ایجاد می‌کند که باعث ایجاد خاصیت ضد گرفتگی و نسبت بازیابی شار بالا (۹۷٪) می‌شود. (Sun et al. 2019) غشا پلی وینیلیدن فلوراید، با

<sup>1</sup>Polyethersulfone

(Switzerland)، تصاویر سطح مقطع غشایی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (AFM) (فیلیپس - XL30، هلند) مورد ارزیابی قرار گرفتند.

## ۲-۵- اندازه‌گیری تخلخل

تخلخل غشا ( $\varepsilon$ ) با استفاده از روش‌های وزن سنجی تعیین شد. یک قطعه ( $2 \times 2$  cm) از غشا، ابتدا وزن و به مدت ۲۴ hr در آب مقطر غوطه‌ور، و پس از این مرحله دوباره وزن شد. در این حالت، با در نظر گرفتن رابطه (۱) می‌توان تخلخل غشا را به‌دست آورد.

$$\varepsilon = \frac{\omega_1 - \omega_2}{A \times L \times dW} \quad (1)$$

که،  $\omega_1$  و  $\omega_2$  وزن غشا بعد و قبل از غوطه‌وری در آب،  $A$  به سطح مؤثر غشا،  $L$  ضخامت غشا و  $dW$  چگالی آب ( $g/cm^3$ ) است (Gholami et al. 2017).

## ۲-۶- سیستم غشایی و بررسی عملکرد آن

به‌منظور مشخص کردن عملکرد جداسازی میکروفیلتر ساخته‌شده، از یک سیستم انتها بسته مجهز به سیلندر نیتروژن (به‌عنوان نیروی پیش راننده خوراک غشا) طراحی شده است. این ستاپ شامل ۱۵۰ ml حجم فیلتراسیون، ساخته‌شده از فولاد ضدزنگ و  $12/56$  cm<sup>2</sup> مساحت داخلی بود. هر غشا در ابتدا ۱۵ min تحت فشار ۳ bar قرار گرفت و سپس به فشار ۲ bar کاهش یافت، پس از رسیدن به شرایط پایا، شار عبوری ثبت شد. شار آب خالص غشایی که براساس رابطه (۲) به‌دست‌آمد.

$$J_{w,1} = \frac{V}{A \Delta t} \quad (2)$$

که،  $J_{w,1}$  شار آب خالص غشایی ( $kg/m^2 \cdot hr$ )،  $V$  جرم آب عبور کرده ( $kg$ )،  $A$  و  $\Delta T$  سطح مؤثر غشا فیلتراسیون ( $m^2$ ) و زمان فیلتراسیون ( $hr$ ) می‌باشد.

در مرحله بعدی، ستاپ غشایی دوباره پر شد (پساب روغنی/شیرخشک به‌عنوان خوراک) و شار برای آب مقطر محاسبه شد. پس دهی غشا را می‌توان براساس غلظت (روغن یا شیر خشک) در خوراک ورودی و محلول خروجی که طبق روش رفلاکس بسته COD، طبق رابطه (۳) به‌دست آورد.

$$R\% = \left(1 - \frac{C_P}{C_F}\right) \times 100 \quad (3)$$

که،  $C_P$  و  $C_F$  به‌ترتیب غلظت محلول خروجی و خوراک ورودی هستند. پس از فیلتراسیون خوراک، غشا شسته و ۱۰ min در آب مقطر نگهداری شد. سپس آب مقطر، دوباره

به‌دست‌آمده توسط متانول و دی کلرومتان شسته و در دمای  $80^\circ C$  به مدت ۱۰ hr خشک شد و در نهایت پودر به‌دست‌آمده FSM-16 کلردار شده است (FSM-16-Cl). در یک رفلاکس دیگر ۱ g ( $5/86$  mM) متفورمین و  $0/25$  ( $6/12$  mM) سود در ۳۰ ml استونیتریل حل و سپس ۱ g پتاسیم یدید و ۱ g FSM-16-Cl نیز اضافه شد. پس از آن، محلول به‌دست‌آمده به مدت ۱۶ hr در دمای اتاق تحت رفلاکس قرار گرفت و سرانجام پودر نهایی به‌عنوان FSM-16-Met ارائه شد (Hashemi-Uderji et al. 2019).

## ۲-۳- ساخت غشای میکروفیلتراسیون

غشاهای صفحه‌ای میکروفیلتراسیون مبتنی بر FSM-16-Met با توجه به روش وارونگی فاز ساخته شدند. مطابق جدول (۱)، محلول‌های قالبی غشا تهیه شد و سپس با استفاده از هم زدن مداوم ( $400$  rpm، ۲۴ hr) با هم مخلوط شدند. سپس جهت همگنی بهتر و از بین بردن حباب‌های هوای احتمالی محلول‌های دست آمده، از ۲۰ min التراسونیک استفاده شد.

جدول ۱- ترکیب درصد وزنی محلول‌های قالبی غشاها

Table 1 Weight percentage composition of the membrane fabrication

Membrane type	PES	PVP	DMAc	FSM-16-Met
M <sub>1</sub>	12.0	1.0	87	-
M <sub>2</sub>	12.0	1.0	86.9	0.1
M <sub>3</sub>	12.0	1.0	86.7	0.3
M <sub>4</sub>	12.0	1.0	86.5	0.5
M <sub>5</sub>	12.0	1.0	86.0	1.0

پس از آن، با استفاده از یک فیلم کش و صفحات شیشه‌ای تمیز، غشاها را با ضخامت  $150 \mu m$ ، بدون هیچ‌گونه تبخیری، در حمام آب مقطر غوطه‌ور کرده تا غشای پلیمری تشکیل شود. در مرحله بعد، غشاهای ساخته‌شده به آب مقطر تازه منتقل شدند تا اطمینان حاصل شود که وارونگی فاز به‌طور کامل انجام شده است (۲۴ hr). در پایان به‌منظور خشک‌کردن، غشاهای ساخته‌شده در کاغذ صافی نگهداری شدند (۲۴ hr).

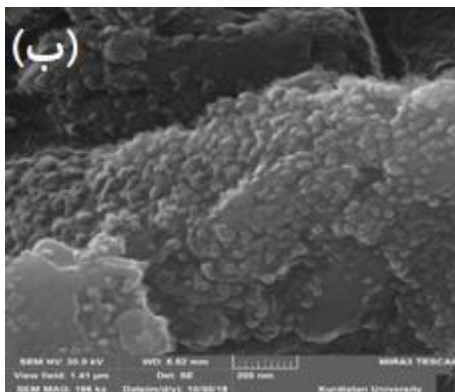
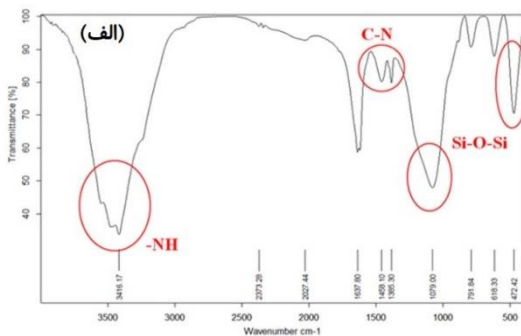
## ۲-۴- شناسایی غشاها

در این مطالعه، برای بررسی خصوصیات غشاهای ساخته‌شده از آب‌دوستی (زاویه تماس XCA-50)، میکروسکوپ نیروی اتمی (SEM) برای تعیین زبری غشا (Nanosurf®) Mobile S scanning probe-optical microscope،

شکل کلی نانوذره اصلاح شده به صورت یکنواخت است (Hashemi-Uderji et al. 2019).

### ۳-۲- شار عبوری و آب دوستی غشایی

زاویه تماس آب (WCA)<sup>۲</sup> به زاویه بین قطره آب و سطح غشا معروف است. شکل (۲-الف) تمایل آب برای گسترش روی سطح غشا را نشان می دهد. همان طور که از داده ها به دست می آید، افزودن نانوذره آب دوست به پیکره غشا، میزان آب دوستی غشا بهبود بخشیده می شود. طبق نتایج، ۱/۰ wt% نانوذره بارگذاری شده حداقل زاویه تماس را نشان داد. به دلیل گرانیوی کم محلول قالبی غشایی (۱/۰ wt%) وارونگی سریع فاز در تشکیل غشا باعث مهاجرت سریع نانوذره به سطح غشا شده که این امر باعث می شود سطح غشای اصلاح شده آب دوست تر از غشای بدون اصلاح باشد. در بارگذاری های بالاتر، (M3، M4 و M5)، گرانیوی بیشتر محلول قالبی، اجازه مهاجرت آسان به سمت سطح غشا را نمی دهد. به طوری که علیرغم بارگذاری بیشتر نانوذره آب دوست، آب دوستی سطح در حال کم شدن است (Zangeneh et al. 2019).



شکل ۱- الف) طیف FT-IR و ب) تصویر SEM نانوذرات FSM-16-Met  
Fig. 1 a) FT-IR spectra and b) FE-SEM images of the FSM-16-Met

فیلتر شد. برای ارزیابی نسبت بازیابی شار عبوری غشا، و قابلیت بازیابی غشا توسط رابطه (۴) برای همه غشاها محاسبه شد.

$$FRR = \left( \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \right) \times 100 \quad (4)$$

مقدار FRR بالاتر، نشان دهنده توانایی خودپاک کنندگی و ضد گرفتگی بالاتر می باشد. در این بخش از مطالعه، از شیرخشک ۱۰۰۰ mg/l به عنوان محلول پروتئین شبیه سازی شده به عنوان عامل گرفتگی خوب برای غشا، استفاده شد. مقاومت غشایی در برابر گرفتگی و عامل گرفتگی، مقاومت برگشت پذیر (رابطه ۵) و مقاومت برگشت ناپذیر (رابطه ۶) را می توان محاسبه کرد.

$$R_p(\%) = \left( \frac{j_{w2} - j_p}{j_{w1}} \right) \times 100 \quad (5)$$

$$R_{ir}(\%) = \left( \frac{j_{w1} - j_{w2}}{j_{w1}} \right) \times 100 \quad (6)$$

### ۳-۲- عملکرد غشا در جداسازی روغن-آب

غشاهای میکروفیلتراسیون اصلاح شده از نظر توانایی جداسازی روغن بررسی شد. در این مورد، یک آزمایش سه مرحله ای مکرر طراحی شد. ابتدا ۶۰ min آب مقطر فیلتر شده، سپس ۹۰ min پساب روغنی شبیه سازی شده در غلظت های مختلف (۳۰۰ و ۵۰۰ mg/l) مورد آزمایش قرار گرفتند، پس از آن، غشاها شسته و به مدت ۱۵ min در آب مقطر نگهداری شدند و سپس دوباره ۶۰ min آب مقطر فیلتر شد (Gholami et al. 2018).

### ۳- یافته ها و بحث

#### ۳-۱- خصوصیات FSM-16-Met

طیف FT-IR نانوذره اصلاح شده در شکل (۱-الف) نشان داده شده است. همان طور که در نمودار مشاهده می شود، طیف  $1385-1079 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به باند کششی Si-O-Si است و  $970 \text{ cm}^{-1}$  به عنوان وجود گروه عاملی Si-OH نسبت داده می شود. علاوه بر این، یک طیف در  $3416 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است که به وجود عامل N-H کششی نسبت داده می شود. همچنین  $1458 \text{ cm}^{-1}$  و  $1637 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند کششی C=N و C-N هستند. تصاویر SEM از FSM-16 اصلاح شده در شکل (۱-ب) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، اندازه متوسط نانوذره اصلاح شده در محدوده مواد مزوپروس است. علاوه بر این،

<sup>2</sup>Water contact angle

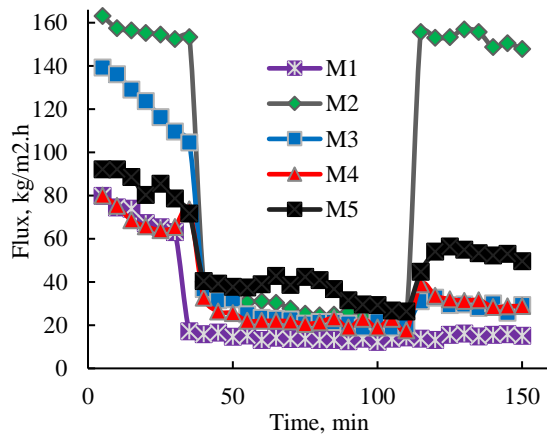
<sup>1</sup>Fourier-transform infrared spectroscopy

مشاهده می‌شود، بین تخلخل غشا و مقدار نانوذره اضافه‌شده به غشا، همبستگی مثبت و قابل توجهی وجود دارد. M2 برخلاف کم‌ترین مقدار نانوذره اضافه‌شده، بیش‌ترین تخلخل را نسبت به غشای اصلاح‌نشده و سایر غشاهای اصلاح‌شده نشان داد که این ممکن است مربوط به پراکندگی کاملاً نانوذره در پیکره غشاهای زمینه مخلوط باشد، که تخلخل یکنواخت ایجاد می‌کند.

جدول ۲- تخلخل و نسبت بازیابی شار غشاهای سنتز شده

Table 2 The prepared membranes porosity and FRR

Parameter, %	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>5</sub>
Porosity	61.62	86.34	58.11	72.81	75.84
FRR	20.42	97.87	24.04	45.02	62.13



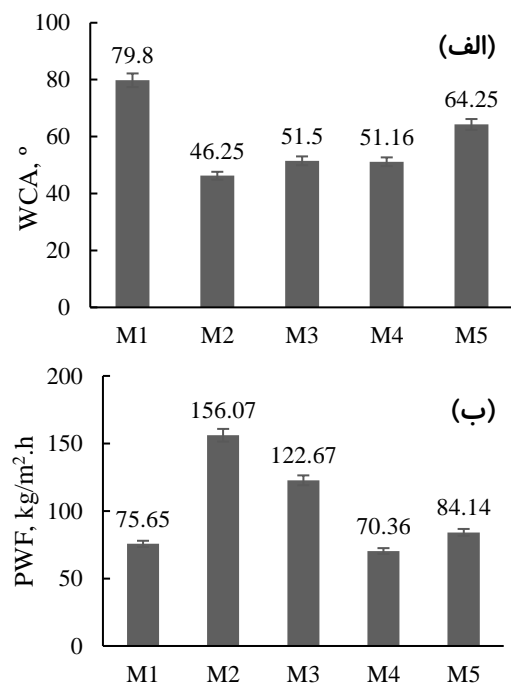
شکل ۳- آنالیز سه دوره‌ای: آب مقطر، محلول شیر خشک ۱۰۰۰ mg/l و آب مقطر

Fig. 3 Three frequent analyze: distilled water, 1000 mg/l milk powder solution, and distilled water

#### ۳-۴- رفتارشناسی گرفتگی در غشاها

تحولات اخیر در فرآیندهای غشایی، نیاز به قابلیت استفاده مجدد غشا و نسبت بازیابی شار (FRR) بالا است. به‌منظور این ارزیابی، غشاها توسط محلول شیرخشک ۱۰۰۰ mg/l، به‌عنوان عامل گرفتگی خوب در سه مرحله مکرر آزمایش شدند و داده‌ها در شکل (۳) قابل‌مقایسه هستند. بین نتایج به‌دست‌آمده از غشاهای مختلف در شرایط مشابه تفاوت معنی‌داری وجود داشت. این می‌تواند مربوط به حضور نانوذرات FSM-16-Met باشد. بهترین نتایج مربوط به M2 (۱/۰۱ wt%) از نظر PWF برای مرحله اول و سوم نمودار است. آنچه از این نمودار مهم است، تفاوت در PWF برای مرحله اول و سوم است. برای غشاهای M1، M3 و M4

به‌منظور ارزیابی دقیق آب‌دوستی و بهبود تخلخل، در غشاهای آماده‌شده، نتایج شار عبوری آب خالص (PWF)<sup>۱</sup> در شکل (۲-ب) نشان داده‌شده است. براساس داده‌ها، M2 بالاترین PWF را در مقایسه با دیگران نشان داد. بهبود قابل‌توجه شار عبوری M2 می‌تواند مربوط به خاصیت ترشوندگی سطح M2 باشد (شکل ۲-الف) جایی که اجازه می‌دهد غشا یک لایه از مولکول‌های آب در سطح غشا ایجاد کند. این را می‌توان به دو روش توضیح داد: اولاً، در طول تشکیل لایه هیدراسیون روی سطح غشا، مولکول‌های آب شانس بیشتری برای عبور از غشا دارند. در مرحله بعد، عوامل گرفتگی روغنی پس‌زده می‌شوند و می‌توانند به‌عنوان مهارکننده تشکیل لایه روغنی بر روی سطح غشا نقش مهمی داشته باشند (Abdi et al. 2018).



شکل ۲- الف) زاویه تماس آب و ب) شار عبوری آب خالص غشاهای سنتز شده

Fig. 2 The prepared membranes a) water contact angle and b) pure water flux

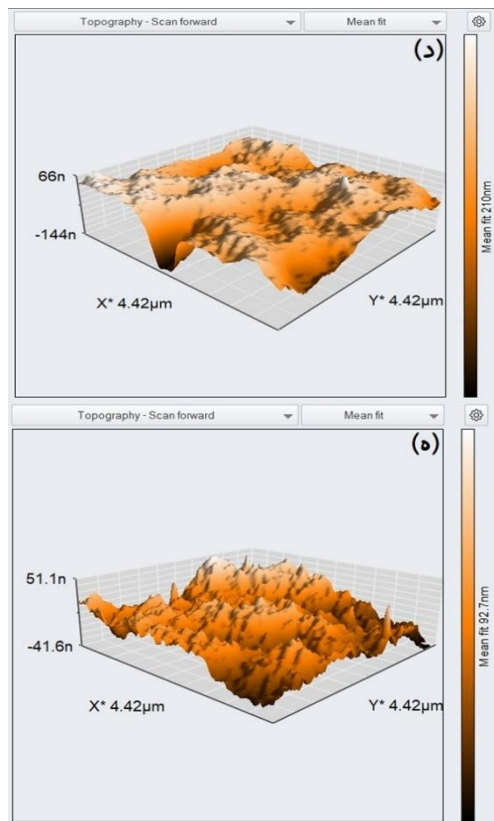
#### ۳-۳- تحلیل ریخت‌شناسی غشاها

تخلخل پارامتر مهمی در مشخصات غشایی است و نقشی اساسی در میزان PWF غشا دارد. این بخش از مطالعه، بر روی تأثیر نانوذره متخلخل اضافه‌شده به پیکره غشا، بر تخلخل غشا تمرکز خواهد کرد. نتایج اندازه‌گیری تخلخل در جدول (۲) نشان داده‌شده است. همان‌طور که از داده‌ها

<sup>2</sup>Flux Recovery Ratio

<sup>1</sup>Pure Water Flux





شکل ۴- تصاویر AFM غشاهای سنتز شده: الف- M<sub>1</sub>، ب- M<sub>2</sub>،

ج- M<sub>3</sub>، د- M<sub>4</sub> و ه- M<sub>5</sub>

Fig. 4 AFM images of membranes prepared: a) M<sub>1</sub>, b) M<sub>2</sub>, c) M<sub>3</sub>, d) M<sub>4</sub>, and e) M<sub>5</sub>

جدول ۳- پارامترهای زبری سطح غشاهای سنتز شده

Table 3 Membrane surface roughness parameters of the prepared membranes

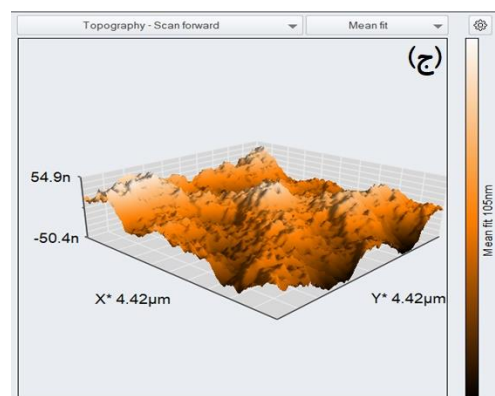
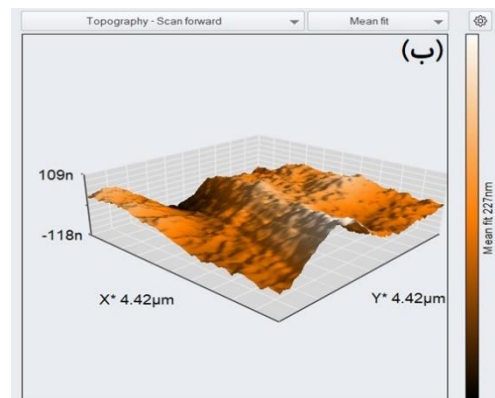
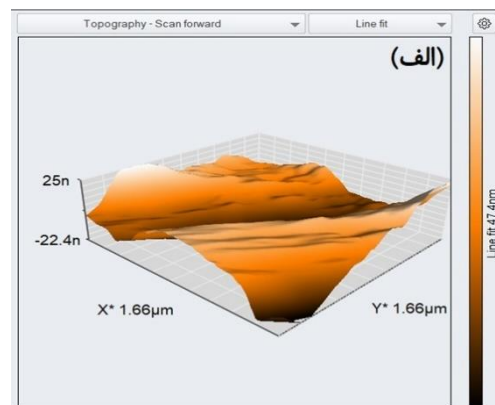
Membrane	S <sub>a</sub> (nm)	S <sub>q</sub> (nm)	S <sub>z</sub> (nm)
M1	8.279	9.761	50.369
M2	2.314	2.983	29.197
M3	2.381	2.987	30.308
M4	2.991	4.059	56.429
M5	2.333	2.987	43.326

همان‌طور که مشاهده می‌شود، غشای M<sub>1</sub>، زبری سطح بالایی را نشان داد. همچنین، برای غشاهای اصلاح‌شده، زبری سطح کاهش یافت. M<sub>2</sub> به دلیل مقدار بهینه بارگذاری FSM-16-Met، بهترین بهبود سطح را نشان داد. FSM-16-Met مخلوط شده با پلیمر، در هنگام وارونگی فاز، زبری سطح غشا را کاهش می‌دهد. در این حالت، با بهبود میزان صافی سطح غشا ممکن است روغن قادر به دام افتادن در پستی بلندی‌های سطح غشا نباشند، بنابراین عملکرد غشا به‌ویژه در انواع گرفتگی (شکل ۵)، بهبود می‌یابد.

کاهش شار در مرحله سوم قابل توجه است. این ممکن است مربوط به تجمع نانوذره FSM-16-Met در پیکره غشا باشد. به‌منظور ارزیابی دقیق، با استفاده از داده‌های شیرخشک، FRR محاسبه شد و داده‌ها را می‌توان در جدول (۲) مقایسه کرد. براساس داده‌های به‌دست‌آمده، M<sub>2</sub> بالاترین FRR را نشان می‌دهد که در آن درصد بهینه نانوذره بارگذاری شده، قابل اثبات است.

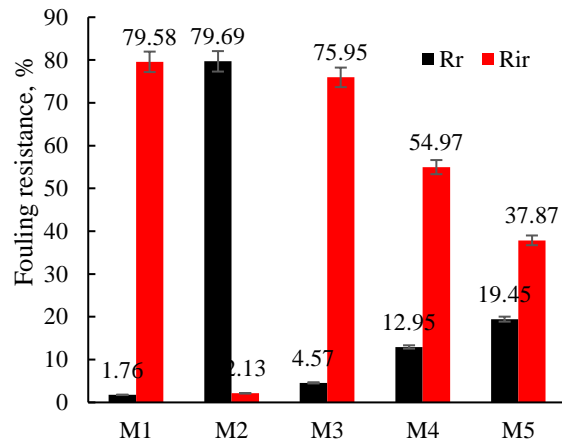
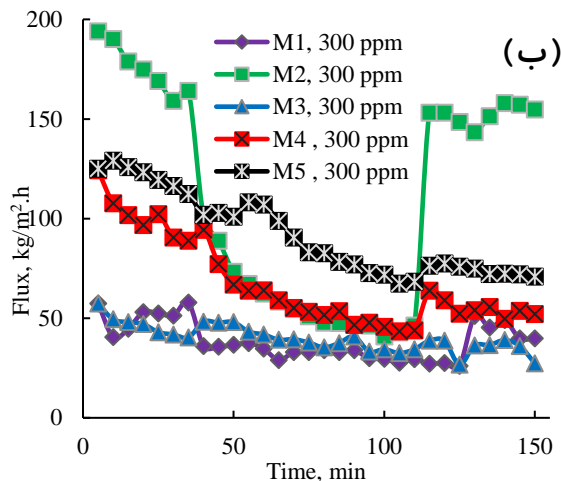
### ۳-۵- زبری سطح

به‌منظور بررسی سطح غشا، از میکروسکوپ نیروی اتمی، برای همه غشاهای آماده‌شده، توسط یک کاوشگر حرکت منطقه خاصی از سطح غشا (۴×۴ μm) را اسکن می‌کند، استفاده شد. نتایج در شکل (۴) و جدول (۳) نشان داده شده است.



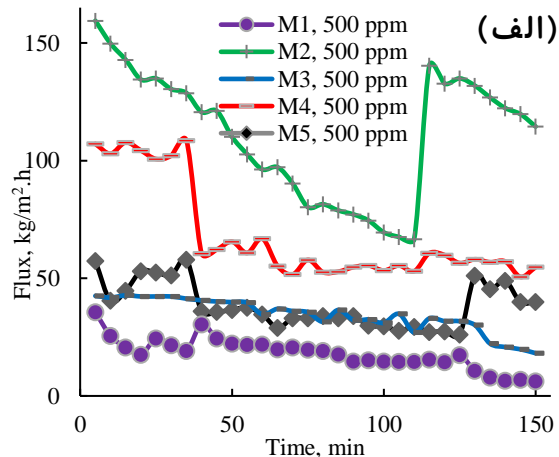
### ۳-۶- حذف روغن

نتایج حاصل از سه آزمایش مکرر برای پساب روغنی شبیه‌سازی شده در غلظت‌های مختلف در شکل (۶) نشان داده شده است. براساس داده‌های به دست آمده، کاهش شار قابل توجه مرحله دوم آزمایش، مستقیماً به اندازه بزرگ‌تر فولانت‌ها (قطرات امولسیون شده روغن) مربوط است. هم‌چنین پلاریزاسیون غلظتی نزدیک سطح غشا و امکان تشکیل لایه روغنی و گرفتگی غشای اصلاح شده بهینه، M2، نسبت قابل توجه بازبایی شار (مقایسه مرحله اول و سوم) را با دافعه الکترواستاتیک بین سطح غشا و فولانت‌های روغنی بار منفی نشان داد. علاوه بر این، در مقدار نانوذره اضافه شده بالاتر، به دلیل اثر جمع شدن در لایه زیرین غشا، افزودن نانو ذرات نمی‌تواند تأثیر مثبتی بر آب‌دوستی سطح غشا بگذارد.



شکل ۵- گرفتگی‌های برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر در غشاهای سنتز شده

Fig. 5 Membrane reversible and irreversible fouling resistance of the prepared membranes



شکل ۶- آنالیز سه دوره پی‌درپی، غشاهای سنتز شده در غلظت‌های: الف-۵۰۰ و ب-۳۰۰ mg/l از پساب

Fig. 6 The three frequent steps analysis of the prepared membranes in: a) 500 and b) 300 mg/l feed concentration

۳- عملکرد غشای اصلاح شده ثابت بسیار بالاتری در حذف روغن در هر دو غلظت ۳۰۰ و ۵۰۰ mg/l دارد.

### دسترسی به داده‌ها

داده‌های تولید و استفاده شده در این پژوهش در متن مقاله ارائه شده است.

### تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که، هیچ‌گونه تضاد منافی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

### ۴- نتیجه‌گیری

۱- غشاهای اصلاح شده توسط FSM-16-Met با ترکیب درصد مختلف نانوذره برای تصفیه پساب روغنی شبیه‌سازی شده استفاده شد.

۲- پراکندگی مطلوب نانوذرات (۱/۱ wt%) مانع از ایجاد گرفتگی منافذ در پیکره غشا شد و باعث ایجاد بهبود عملکرد ضد گرفتگی غشا شد ( $FRR = 97/87\%$ ,  $Sa = 2/314$  nm,  $Rir = 2/13$ ).

### References

Abdi, G., Alizadeh, A., Zinadini, S. and Moradi, G. (2018). Removal of dye and heavy metal ion using a novel synthetic polyethersulfone nanofiltration membrane modified by

magnetic graphene oxide/metformin hybrid. J. Membr. Sci., 552, 326-335. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.02.018



- <sup>94</sup> Dubansky, B., Whitehead, A., Miller, J. T., Rice, C. D. and Galvez, F. (2013). Multitissue molecular, genomic, and developmental effects of the Deepwater Horizon oil spill on resident Gulf killifish (*Fundulus grandis*). *Environ. Sci. Technol.*, 47(10), 5074-5082. DOI: 10.1021/es400458p
- Gholami, F., Zinadini, S., Zinatizadeh, A., Abbasi, A. J. S. and Technology, P. (2018). TMU-5 metal-organic frameworks (MOFs) as a novel nanofiller for flux increment and fouling mitigation in PES ultrafiltration membrane. *Sep. Purif. Technol.*, 194, 272-280. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.11.054
- Gholami, F., Zinadini, S., Zinatizadeh, A., Noori, E. and Rafiee, E. (2017). Preparation and characterization of an antifouling polyethersulfone nanofiltration membrane blended with graphene oxide/Ag nanoparticles. *Int. J. Eng. Trans. A Basics.*, 30, 1425-1433. DOI: 10.5829/ije.2017.30.10a.02
- Hashemi-Uderji, S., Abdollahi-Alibeik, M. and Ranjbar-Karimi, R. (2019). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ FSM-16-SO<sub>3</sub>H as a novel magnetically recoverable nanostructured catalyst: preparation, characterization and catalytic application. *J. Porous Mater.*, 26(2), 467-480. DOI: 10.1007/s10934-018-0628-x
- Kalla, S. (2020). Use of membrane distillation for oily wastewater treatment—a review. *J. Environ. Chem. Eng.*, 104641. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104641
- Lee, W., Goh, P., Lau, W., Ong, C. and Ismail, A. (2019). Antifouling zwitterion embedded forward osmosis thin film composite membrane for highly concentrated oily wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.*, 214, 40-50. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.07.009
- Li, J.-H., Ni, X.-X., Zhang, D.-B., Zheng, H., Wang, J.-B. and Zhang, Q.-Q. (2018). Engineering a self-driven PVDF/PDA hybrid membranes based on membrane micro-reactor effect to achieve super-hydrophilicity, excellent antifouling properties and hemocompatibility. *Appl. Surf. Sci.*, 444, 672-690. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.03.034
- Munirasu, S., Haija, M. A. and Banat, F. (2016). Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment—A review. *Process Saf Environ Prot.*, 100, 183-202. DOI: 10.1016/j.psep.2016.01.010
- Pirsaheb, M., Farahani, M. H. D. A., Zinadini, S., Zinatizadeh, A. A., Rahimi, M. and Vatanpour, V. (2019). Fabrication of high-performance antibiofouling ultrafiltration membranes with potential application in membrane bioreactors (MBRs) comprising polyethersulfone (PES) and polycitrate-Alumoxane (PC-A). *Sep. Purif. Technol.*, 211, 618-627. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.10.041
- Rasouli, Y., Abbasi, M. and Hashemifard, S. A. (2017). Investigation of in-line coagulation-MF hybrid process for oily wastewater treatment by using novel ceramic membranes. *J. Clean. Prod.*, 161, 545-559. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.05.134
- Sun, Y., Lin, Y., Fang, L., Zhang, L., Cheng, L., Yoshioka, T. and Matsuyama, H. (2019). Facile development of poly (tetrafluoride ethylene-r-vinylpyrrolidone) modified PVDF membrane with comprehensive antifouling property for highly-efficient challenging oil-in-water emulsions separation. *J. Membr. Sci.*, 584, 161-172. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.04.071
- Zangeneh, H., Zinatizadeh, A. A., Zinadini, S., Feyzi, M. and Bahnemann, D. W. (2019). Preparation ultrafine L-Methionine (C, N, S triple doped)-TiO<sub>2</sub>-ZnO nanoparticles and their photocatalytic performance for fouling alleviation in PES nanocomposite membrane. *Compos. B. Eng.*, 176, 107158. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107158
- Zhu, Z., Zheng, S., Peng, S., Zhao, Y. and Tian, Y. (2017). Superlyophilic interfaces and their applications. *Adv. Mater.*, 29(45), 1703120. DOI: 10.1002/adma.201703120

### How to cite this paper:

Samari, M., Zinadini, S., Zinatizadeh, A., Jafarzadeh, M. and Gholami, F. (2022). Separation of oil-water emulsion with highly efficient mixed matrix microfiltration membrane modified by functionalized mesoporous. *Environ. Water Eng.*, 8(4), 940-950. DOI: 10.22034/jewe.2021.280714.1551

