



Cleaning of Emulsified and Weathered Oil Using Polymeric Adsorbers

M. Shahzamani*, R. Jahanabadi, R. Reihani

Assistant Professor of Polymer Engineering, Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR)

Email: m.shahzamani@acecr.ac.ir

Abstract

The global use of crude oil has increased during the last decades, leading to an extensive release of oil into the environment. Thus, the cleaning of oil contaminated water and its derivatives has attracted great attention. Oils that are spilled into the ocean are gradually subjected to various physical, chemical and biological conditions over time. These processes called weathering. The relative importance of the weathering processes depends on the environmental conditions, the physical, chemical, location and time of oil spillage. Weathering causes a continuous change in the nature of oil which is redistributed to other parts of the environment. The change in the oil properties makes its adsorption difficult. The usual and common methods of separation presented very low efficiency to separate it from the water expanded in it. This phenomenon caused environmental pollution in these areas. In this article, adsorbents capable of absorbing emulsion oils and weathering have been studied and evaluated. Studies presented that superhydrophobic foams were very effective for separating oil that have weathered on the surface of the water over time and turned into an emulsion state.

Received: 25 February 2024

Accepted: 28 August 2024

Page Number: 38-52

Keywords:

Oil Emulsion,
Adsorption,
Weathering,
Oil Adsorber,
Adsorption

Please Cite this Article Using:

Shahzamani, M., Jahanabadi, R., & Reihani, R. (2025). Cleaning of Emulsified and Weathered Oil Using Polymeric Adsorbers. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(140), 38-52, [In Persian].



جذب نفت از امولسیون‌های نفتی و آلودگی‌های نفتی دچار هوازده‌گی به کمک جاذب‌های سطحی پلیمری

مهناز شاه‌زمانی*، ربابه جهان‌آبادی، ریحانه ریحانی

استادیار مهندسی پلیمر، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان

پیام‌نگار: m.shahzamani@acecr.ac.ir

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۰۶
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۰۷
شماره صفحات: ۳۸ تا ۵۲

کلیدواژه‌ها:

جاذب،
جذب نفت،
جاذب نفت،
آلودگی‌های نفتی،
هوازده‌گی،
امولسیون نفت

هم‌زمان با افزایش تقاضای نفت، پاک‌سازی آب‌های آلوده به نفت و مشتقات آن، از اهمیت بالایی برخوردار شده است. نفتی که در اقیانوس ریخته می‌شود، به تدریج و به مرور زمان تحت شرایط مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی قرار می‌گیرد. این فرایندها در مجموع، به عنوان هوازده‌گی شناخته می‌شوند. هوازده‌گی باعث تغییر مداوم ماهیت نفت و توزیع مجدد آن به قسمت‌های دیگر محیط می‌شود. به دلیل تغییر ماهیت نفت، امکان پاک‌سازی محیط آبی آلوده شده، به کمک روش‌های متداول جداسازی، به دشواری و با کارایی بسیار پایین انجام می‌شود. در این مقاله، جاذب‌ها و ساختارهایی که از قابلیت جذب امولسیون‌های نفتی و آلودگی‌های دچار هوازده‌گی برخوردارند، مطالعه و ارزیابی شده است. علاوه بر ارائه سازوکار جذب و حذف آلودگی‌های نفتی مزبور، مشخصه‌های تأثیرگذار بر افزایش میزان بازیابی نفت نیز، شامل عوامل ساختاری و محیطی بررسی می‌شود. مطالعات نشان می‌دهد که انواعی از فوم‌های فوق آب‌گریز پلیمری برای جداسازی مخلوط آب و نفت که در طول زمان در سطح آب دچار پدیده هوازده‌گی شده و به حالت امولسیونی تبدیل شده است، بسیار مؤثر است.

* اصفهان، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، گروه توسعه و فراروش مواد پلیمری
استناد به مقاله:

شاه‌زمانی، مهناز، جهان‌آبادی، ربابه، و ریحانی، ریحانه. (۱۴۰۴). جذب نفت از امولسیون‌های نفتی و آلودگی‌های نفتی دچار هوازده‌گی به کمک جاذب‌های سطحی پلیمری، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۴۰)، ۳۸-۵۲.

۱. مقدمه

با افزایش تقاضای نفت، پاک‌سازی آب‌های آلوده به نفت و مشتقات آن به یک چالش بزرگ در سراسر جهان تبدیل شده است [۴-۱۱]. نفتی که به اقیانوس می‌ریزد، به تدریج تحت فرایندهای مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی قرار می‌گیرد. این فرایندها در مجموع، به عنوان هوازدهی شناخته می‌شوند [۷-۵]. اهمیت نسبی هریک از فرایندهای موجود در پدیده هوازدهی به شرایط محیطی محل نشت، محل و زمان ریختن نفت، ترکیبات فیزیکی و شیمیایی و مدت زمان نشت نفت بستگی دارد [۸، ۶]. هوازدهی باعث تغییر مداوم ماهیت نفت و توزیع مجدد آن به قسمت‌های دیگر محیط می‌شود. گسترش، پراکندگی، تبخیر، انحلال، امولسیون شدن، فرورفتن در آب، رسوب گذاری و تجزیه زیستی، برخی از فرایندهای مربوط به پدیده هوازدهی نفت است [۹-۱۱]. امولسیون شدن از راه تشکیل امولسیون‌های نفت در آب و یا آب در نفت براساس غلظت‌های اختلاط نسبی با انرژی موج و تلاطم دریا رخ می‌دهد. امولسیون‌های پایدار متشکل از ۶۰ تا ۸۰٪ آب که درون لایه‌های نفت گران‌رو قرار می‌گیرد و موجب افزایش ۲ تا ۵ برابری حجم منطقه آلوده و افزایش ۱۰۰۰ برابری گران‌روی نفت می‌شود، چالشی بزرگ در فناوری پاک‌سازی آلودگی‌های نفتی به‌شمار می‌رود [۱۶-۱۲]. این امولسیون‌های قهوه‌ای مایل به قرمز، برای ماه‌ها یا سال‌ها در آب باقی می‌ماند و در نتیجه، بر میزان پراکندگی و سایر فرایندهای هوازدهی تأثیر می‌گذارد. امولسیون‌های ناپایدار که حداکثر ۲۰ تا ۴۰ درصد آب دارد، طی ۲۴ ساعت تا چند روز با حفظ رنگ اصلی نفت تخریب می‌شود [۱۷].

در فناوری‌هایی مانند جمع‌آوری مکانیکی، کف‌گیری نفت از روی سطح و احتراق انتخابی، تمرکز اصلی جداسازی بر تصفیه مخلوط‌های امتزاج‌ناپذیر نفت و آب است [۲۲-۱۸] که این روش‌ها علاوه بر مصرف انرژی بالا، می‌توانند باعث ایجاد آلودگی ثانویه شوند. هم‌چنین از این روش‌ها نمی‌توان برای جدا کردن امولسیون‌هایی که ذرات آن‌ها با مواد فعال سطحی پوشیده شده است، استفاده کرد [۲۵-۲۰ و ۲۳].

استفاده از جاذب‌هایی مانند: ورقه الیاف، آلومینا، سیلیس، ژئولیت، خاک رس، پشم، خاک اره، آلومینا فسفات، پلی‌استایرن، پلی‌پروپیلن و ژل‌های آلی به‌عنوان روش بالقوه برای از بین بردن نشت نفت و

حلال‌های آلی در نظر گرفته شده است. این جاذب‌ها، کاستی‌هایی از قبیل: ظرفیت جذب پایین، تولید ضایعات سمی، ویژگی شناوری ضعیف و راندمان کم بازیابی (استفاده مجدد از جاذب) دارد [۲۷-۲۵ و ۳]. پژوهش‌های مختلفی به منظور بررسی روش‌های گونه‌گون جداسازی نفت از امولسیون‌های پایدار نفتی انجام شده است [۳۳-۲۸ و ۴]. یکی از این روش‌ها، استفاده از ساختارهای متخلخل آلی و پلیمری است که در این مقاله بدان پرداخته می‌شود.

۲. جداسازی نفت از آب با مواد متخلخل دارای ساختار سه‌بعدی فوق آب‌گریز / فوق روغن‌دوست

مواد جاذب و جداکننده با ترشوندگی سطحی منحصربه‌فرد، گزینه مناسبی به منظور تصفیه پساب‌های نفتی است [۳۴]. مواد متخلخل سه‌بعدی^۱ (3D-PM) با خاصیت فوق آب‌گریز-فوق روغن‌دوست آب را دفع می‌کنند، در عین حال می‌توانند در تماس با نفت و هم‌چنین، عبور نفت از ساختار خود به جدایش نفت از آب کمک کنند. اما با این حال، ساخت ساده و آسان مواد فوق مرطوب یا آب‌گریز-که از هر دو ویژگی سطحی قوی و قابل تنظیم برخوردار باشد- هنوز یک چالش است [۳۴]. در حال حاضر، دو روش معمول برای تهیه مواد متخلخل سه‌بعدی فوقی آب‌گریز به‌کار می‌رود:

(الف) استفاده از ساختارهایی با منافذ ذاتی، از قبیل: اسفنج‌های تجاری (پلی‌یورتان^۲، ملامین^۳، پلی‌متیل متاکریلات^۴ و غیره) و دستیابی به فوق آب‌گریزی با روش‌های اصلاح سطح؛ مانند: عملیات حرارتی، پوشش به روش غوطه‌وری^۵، غوطه‌وری محلول^۶ و رسوب بخار^۷ [۲۷، ۳۵].

(ب) استفاده از مواد شیمیایی و پلیمری مختلف، کامپوزیت‌های پلیمری و گرافن به‌عنوان پیش‌ماده برای ساخت ساختارهای متخلخل آب‌گریز سه‌بعدی با روش‌هایی مانند: ایجاد فوم، خشک‌کن انجمادی یا الکتروریسی [۲۲].

مواد متخلخل سه‌بعدی پایه پلیمری مانند اسفنج‌ها [۴۲-۳۶] و اپروژل‌ها [۴۶-۴۳] که دارای ساختار شبکه تودرتو هستند، به دلیل

1. Three Dimensional Porous Materials (3D-PM)
2. Polyurethane
3. Melamine
4. Polymethyle Mathacrylate (PMMA)
5. Dip-Coating
6. Solution Immersion
7. Vapor Deposition

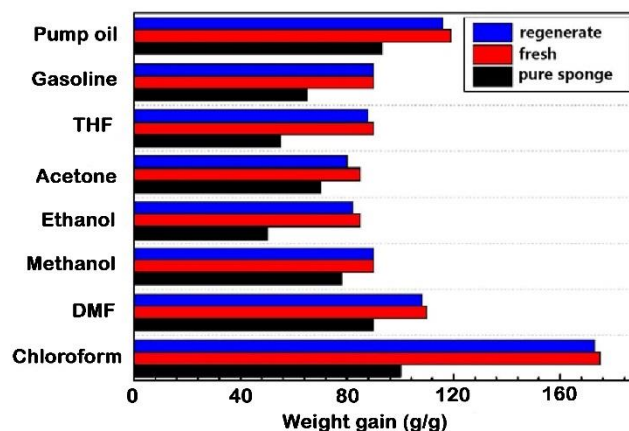
ژو^۱ و همکاران، اسفنج ملامین فوق آب‌گریز را با روشی آسان، کم‌هزینه، سازگار با محیط زیست و بدون استفاده از حلال آلی به وسیله هگزاگونال بورنیتريد^۲ (hBN) پوشش دادند. این اسفنج فوق آب‌گریز (با زاویه تماس بزرگ‌تر از ۱۵۰°) قابلیت عالی برای جذب نفت و حلال‌های آلی، شامل: گزینش‌پذیری خوب، ظرفیت جذب بالا (تا ۱۷۵g/g) و قابلیت بازیابی فوق‌العاده (پس از ۳۰ دوره جذب/فشرده‌سازی، مقدار افت جذب کمتر از ۲۰٪ است) نشان می‌دهد. به نظر ژو و همکاران، این روشی سازگار با محیط زیست، از لحاظ هزینه مقرون به صرفه و تولید آن مقیاس‌پذیر^۳ است [۵۴].

نتایج نشان می‌دهد که آب‌گریزی ذاتی hBN به همراه زبری نانومقیاس hBN ایجاد شده در ساختار متخلخل اسفنج، موجب فوق آب‌گریزی و فوق نفت‌دوستی اسفنج پوشش داده شده با hBN می‌شود. قابلیت اسفنج در جذب حلال‌های آلی و نفت به چگالی و گرانروی مایع نیز بستگی دارد و مقدار جذبی در محدوده ۱۷۵-۷۵ برابر وزن اولیه برای آن گزارش شده است (شکل (۱) [۵۴]).

اسفنج پوشش داده شده با hBN راندمان بالایی در جداسازی امولسیون تولوئن در آب دارد و برای جداسازی امولسیون‌های نفت در آب نیز قابل استفاده است. میزان جذب این اسفنج نسبت به سایر اسفنج‌هایی که اخیراً مطالعه شده‌اند، از طرف ژو و همکاران مقایسه و در جدول (۱) بیان شده است.

ساختار بسیار متخلخل، قابلیت جذب، راهگاه‌های طولانی نفوذ و ساختار حفره‌ها قابل تنظیم، وزن کم، سهولت فرایندپذیری، مقاومت در برابر خوردگی، پایداری شیمیایی و گروه‌های عاملی فراوان روی سطح که با مواد مختلف به راحتی قابل اصلاح هستند، به عنوان جایگزین امیدوارکننده برای جداسازی مؤثر نفت/آب جلب توجه کرده‌اند [۲۰، ۴۷، ۴۸]. هم‌چنین، انعطاف‌پذیری عالی پلیمرها موجب کشسانی بالای 3D-PM شده است. این مواد می‌توانند تحت فشار مشخصی فشرده شد، دوباره به حالت اولیه برگردد تا نفت جذب شده با فشرده‌سازی، تخلیه و فرایند جداسازی انجام شود [۴۹].

بر اساس پژوهش‌های انجام شده در این زمینه، جداسازی امولسیون‌های نفتی از آب، از جداسازی مخلوط‌های امتزاج‌ناپذیر نفت/آب مشکل‌تر است [۵۰]. تاکنون، محققان بیشترین توجه خود را به تولید جاذب‌هایی با قابلیت جذب نفت تازه متمرکز کرده‌اند. از این رو، توسعه مواد مقرون به صرفه، سازگار با محیط زیست، قابل بازیافت/استفاده مجدد و فناوری‌های جداسازی آسان و مؤثر با قابلیت جداسازی امولسیون‌های نفت در آب، با تقاضای بیشتری روبه‌رو شده است [۱۹]. از سوی دیگر، اکثر فوم‌های تجاری موجود آبدوست یا آب‌گریز ضعیف هستند که استفاده عملی آن‌ها برای پاک‌سازی و بازیابی، نشأت نفت را محدود می‌کند. بنابراین، اصلاح سطح فوم به منظور کاهش ترشوندگی با آب و افزایش آب‌گریزی برای دستیابی به یک جاذب فوق آب‌گریز و فوق نفت‌دوست ضروری است [۵۱-۵۳].



شکل ۱. قابلیت جذب اسفنج خالص (مشکی)، اسفنج پوشش داده شده با hBN (قرمز) و اسفنج پوشش داده شده با hBN بازیابی شده (آبی) [۵۴].

Figure 1. Adsorbency of pure foam (black), coated sponges with hBN (red), recycled coated sponge with hBN [54].

1. Zhou

2. Hexagonal Boron Nitride (hBN)

3. Scalable Production Methodology

جدول ۱. مقایسه مواد جاذب مختلف [۵۴].

Table 1. Different oil absorber material comparison [54].

Absorber	Absorbent	Absorption (g/g)	Production cost	Method	Residual recycling and absorbability (%)
Nitrogen rich carbon aerogel	Oil and organic solvent	5-16	low	Pyrolysis at high temperature (700°C), Organic solvent	61.2%, 100
Polyurethane sponge coated with CNT/PDMS	oils	25-15	low	Organic solvent	-
Cellulose nanofibers aerogel	Oils and organic solvent	5-25	high	Complex, organic solvent	5, 60%
Graphene sponge	Oils and organic solvent	23-35	low	Polymer, H ₂ SO ₄ , HCL	100, 75%
micro-wrinkled reduced GO	Oils	40-80	low	Complex, acid, alkaline	20, 98%
Melamine graphene sponge	Diesel oil	99	high	Complex, H ₂ SO ₄ , hydrazine hydrate	-
Fire resistant superlight sponge	Oils and organic solvent	55-145	low	Organic solvent, Ni	5, 70%
Pyrolysis modified melamine sponge	Oils and organic solvent	90-200	high	High pyrolysis temperature	-
Graphene sponge (thiourea as a reducing agent)	Oils and organic solvent	60-160	high	Complex, hydrothermal	5, 93%
Monolithic macroporous carbon material	Oils and organic solvent	87-276	low	High temperature (500°C)	5, 98%
hBN coated sponge	Oils and organic solvent	90-175	low	Water, ultrasonic	30, 80%

۲۴ و ۷۲ ساعت هوازدگی به ترتیب ۰/۴±۲۶/۵ و ۰/۴±۱۳/۷، ۱۱±۲۳۳/۳ سانتی‌پوز اندازه‌گیری شده است.

جذب نفت خام تازه و هوازده اسفنج GB بین ۸۵ تا ۹۵ برابر وزن اولیه اسفنج است؛ در صورتی که مقادیر آن برای نمونه تجاری به‌طور قابل توجهی پایین‌تر و بین ۱۰ تا ۱۵ برابر وزن اولیه آن به‌دست آمده است [۲۶].

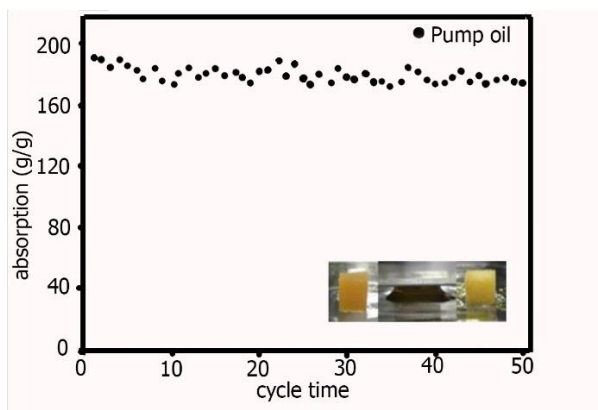
بررسی قابلیت جذب اسفنج GB و یک نمونه تجاری جاذب برای زمان‌های مختلف هوازدگی و همچنین، در دماهای ۲۵، ۴ و ۲-°C نشان داد که با افزایش زمان هوازدگی و کاهش دما، سرعت جذب هر دو نمونه به دلیل افزایش گرانروی نفت کاهش می‌یابد. تحرک آهسته‌تر نفت هوازده درون ماتریس جاذب، موجب افزایش زمان جذب و کاهش سرعت جذب می‌شود. همچنین، ظرفیت جذب هر دو جاذب در زمان‌های مختلف به ترتیب زیر است:

Weathered (72h) > Weathered (24h) > Weathered-control (0h)

در پژوهشی دیگر شیوا^۱ و همکاران، جذب نفت خام را با فوم تهیه‌شده بر پایه گرافن^۲ (GB) بررسی کردند. آنان فوم ملامین را با گرافن اکسید، به‌روش غوطه‌وری پوشش دادند. مساحت سطح، چگالی و تخلخل فوم حاصل به ترتیب ۲۳۵m²/g، ۰/۰۱g/cm³ و ۹۹/۱۲٪ گزارش شده است. فوم GB با خواص فوق‌آب‌گریزی و فوق‌نفت‌دوستی با مقدار جذب ۸۵-۹۵ برابر وزن خود، جاذب مؤثری برای نفت خام به‌شمار می‌رود و قابلیت استفاده مجدد آن نیز خوب گزارش شده است. قابلیت جذب نفت خام این فوم تقریباً ۴-۵ برابر بیشتر از نمونه‌های تجاری و فوم‌های جاذبی است که قبلاً گزارش شده است. در این پژوهش، تأثیر شاخص‌های محیطی شامل: زمان هوازدگی، دما و لرزش (شبیه‌سازی امواج) بر جذب نفت به‌وسیله جاذب نیز بررسی شد. میانگین گرانروی نفت خام پس از ۰،

1. Shiu
2. Graphene Based Foam (GB)

تهیه‌شدهٔ آب‌گریزی بالا (زاویهٔ تماس $168 \pm 5^\circ$)، چگالی بسیار پایین (5 mg/cm^3)، تخلخل بالا، انعطاف‌پذیری و قابلیت فشرده‌گی عالی دارد و قابلیت جذب آن بسته‌به نوع نفت 133g/g - 248 است. مشاهده‌شد که شکل اصلی و ظرفیت جذب بالای SMS-200 بدون افت قابل توجهی در خواص آن، حتی بعد از 50 چرخهٔ جذب- فشردن حفظ‌شده‌است و 86% از ظرفیت جذب اولیهٔ این ماده باقی‌می‌ماند. کاهش جزئی میزان جذب ناشی از برهم‌کنش بین روغن پمپ گران‌رو و ساختار اسفنج است که موجب به‌دام‌افتادن نفت داخل اسفنج می‌شود. هم‌چنین، آن‌ها به‌منظور بررسی اثر امواج دریا بر مقدار جذب نفت با اسفنج، از همزن مغناطیسی به‌منظور شبیه‌سازی شرایط اختلاط هگزان نرمال و آب به‌وسیلهٔ امواج استفاده‌کردند. براساس نتایج (شکل ۲)، SMS-200 با حفظ قابلیت جذب انتخابی خود، عملکرد فوق‌العاده‌ای برای حذف کامل نفت در آب نشان‌می‌دهد. هم‌چنین، بازیابی نفت و قابلیت بازاستفاده از جذب نیز به‌سهولت انجام‌می‌شود [۵۵].



شکل ۲. جذب روغن پمپ از مخلوط آب و روغن در شرایط اختلاط با همزن مغناطیسی به‌وسیلهٔ SMS-200 [۵۵].

Figure 2. Pump oil adsorption from oil/water mixture in mixing with magnetic mixer by SMS-200 [55].

در پژوهشی دیگر، وانگ و همکاران برای تهیهٔ اسفنج فوق آب‌گریز و فوق روغن‌دوست ملامین، پوشش پلی‌دوپامین^۳ (PDA) با ساختار نانو/ میکرو را با روش پلیمریزاسیون (بسپارش) درجا در محلول دوپامین بر روی سطح ملامین به‌طور مستقیم، ایجاد و در ادامه آن را در دمای اتاق با دودکانثیول^۴ (DDT) اصلاح کردند. زاویهٔ تماس آب با اسفنج اصلاح‌شده با DDT، 158° اندازه‌گیری شده‌است که

گران‌روی نفت هوازده، پس از 72 ساعت در دمای 2°C - بالاتر از گران‌روی نفت در سایر شرایط است. با این وجود، اسفنج GB در مقایسه با نمونهٔ تجاری بیشترین قابلیت جذب را نشان‌می‌دهد. به دلیل گران‌روی بالا، نیروی چسبندگی زیادی بین نفت و جاذب‌ها وجود دارد و موجب جذب مقدار زیادی نفت روی سطح مادهٔ جاذب می‌شود. اسفنج GB سریع‌تر از نمونهٔ تجاری اشباع‌می‌شود و اثر هوازگی، دما و خصوصیات نفت خام بر ظرفیت جذب صفحات تجاری نیز بیشتر از اسفنج GB است. تکان دادن و اختلاط امواج نیز سبب افزایش سرعت جذب، کاهش زمان مورد نیاز برای اشباع شدن و افزایش مقدار نفت جذب‌شده بر سطح مواد، می‌شود [۲۶].

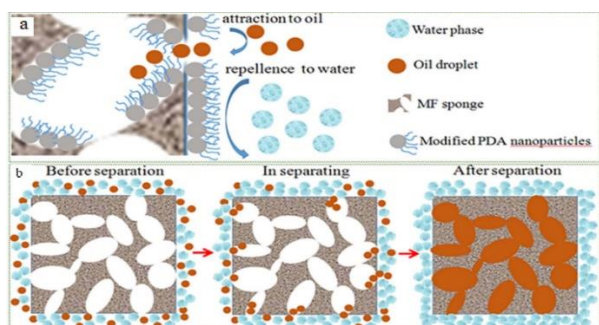
قابلیت بازیابی اسفنج به‌صورت میزان نفت جذب‌شده در چند دورهٔ زمانی مشخص، نسبت به وزن اسفنج خشک و تمیز تعریف‌می‌شود. رفتار جذب قابل بازیابی برای تمام نفت‌های خام هوازده مشابه است. از چرخهٔ دوم به بعد، ظرفیت جذب اشباع در مقایسه با چرخهٔ اول، به‌طور چشم‌گیری کاهش‌می‌یابد. این کاهش در ظرفیت جذب نفت، به دلیل نفت باقی‌ماندهٔ داخل منافذ جاذب است که باعث کاهش تخلخل جاذب پس از چرخهٔ اول می‌شود. پس از چرخهٔ دوم، ظرفیت جذب اشباع اسفنج GB ثابت باقی‌می‌ماند و بیش از 65 برابر وزن آن است. اسفنج در 10 چرخه بازیابی خوبی نشان‌می‌دهد. کاهش قابل توجه ظرفیت جذب نفت نمونهٔ تجاری نیز، احتمالاً به دلیل نفت باقی‌مانده داخل منافذ آن است. براساس نتایج، اسفنج GB عملکرد جذب بسیار پایدار نشان‌می‌دهد و قابلیت استفادهٔ مجدد خوبی برای جذب نفت در محیط‌های مختلف دارد. نتایج مطالعهٔ شیو و همکاران نشان داد که رفتار جذب اسفنج GB و ظرفیت جذب نفت خام آن در شرایط مختلف محیطی در مقایسه با نمونهٔ تجاری، نسبتاً پایدار است. نمونهٔ تجاری نیز کمترین بازده جذب نفت را نسبت به سایر نمونه‌های جاذب نشان‌می‌دهد. در این پژوهش، تولید مواد جدید به‌منظور جایگزینی با جاذب‌های متداول پیشنهاد می‌شود [۲۶].

در پژوهشی دیگر ژانگ^۱ و همکاران، ملامین فوق آب‌گریز^۲ (SMS) را با روش پیرولیز در دمای پایین و بدون اصلاح شیمیایی تهیه کردند. در این کار، برای جلوگیری از کربونیزه شدن اسفنج ملامین، پیرولیز در دمای پایین (200°C) انجام شده‌است. SMS

3. Polydopamine (PDP)
 4. Dodecanethiol

1. Zhang
 2. Superhydrophobic Melamine Sponge (SMS)

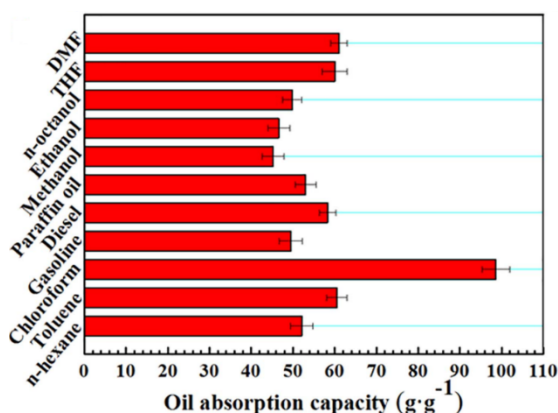
و ساختار نانوذرات توده‌ای شده PDA بر روی ساختمان اسفنج، ناحیه تماس وسیعی برای قطرات نفت به وجود می‌آورد که امکان جذب و ذخیره این قطرات به درون حفره‌های اسفنج را فراهم می‌کند. نیروهای بین مولکولی مابین قطرات نفت درون آب و همچنین، پوشش PDA اصلاح شده با DDT، عامل جداسازی نفت از امولسیون است. بنابراین، از این اسفنج می‌توان به‌طور بالقوه در پاک‌سازی قطرات میکرونی نفت از امولسیون‌های نفت موجود در آب، استفاده کرد [۴۷].



شکل ۴. (a) سازوکار جداسازی امولسیون با اسفنج اصلاح شده، (b) تصویر طرحواره‌ای از روند جداسازی امولسیون [۴۷].

Figure 4. (a) Smulsion adsorption mechanism by modified foam, (b) Scheme od emulsion adsorption [47].

ظرفیت جذب اسفنج فوق آب‌گریز برای روغن‌های مختلف و حلال‌های آلی شناور بر روی سطح آب ۹۸/۶-۴۵/۲ وزن اولیه اندازه‌گیری شده است (شکل (۵)) [۴۷].

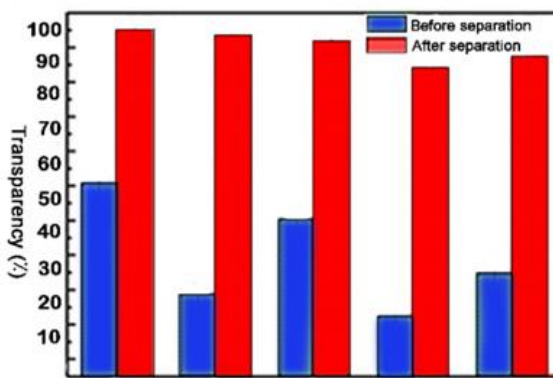


شکل ۵. ظرفیت جذب اسفنج‌های ملامین فوق آب‌گریز برای انواع مختلف نفت و حلال‌های آلی [۴۷].

Figure 5. Adsorption capacity of superhydrophobic melamine foam for different oil and organic solvent [47].

نشان‌دهنده تبدیل سطح آب‌دوست ملامین به سطحی فوق آب‌گریز است. خاصیت فوق آب‌گریزی و فوق روغن‌دوستی اسفنج تهیه شده به ساختار میکرو/نانو و انرژی سطحی پایین آن نسبت داده شده است. زبری در ابعاد میکرو یا نانومتری از عملکرد دوگانه ذرات PDA و ساختار ماکرومتخلخل ذاتی اسفنج حاصل می‌شود [۴۷].

اسفنج اصلاح شده به دلیل ترشوندگی انتخابی که دارد، می‌تواند قطرات ریز نفت را از امولسیون‌های نفت/آب جمع کند. اثر فوم اصلاح شده در جداسازی امولسیون‌های هگزان نرمال، تولوئن، کلروفرم، بنزین و گازوئیل در آب بررسی شد. شفافیت محلول‌های امولسیون پس از جداسازی نفت به وسیله اسفنج با اسپکتروسکوپی UV مطالعه شد. شفافیت امولسیون‌ها پس از جداسازی هگزان نرمال، تولوئن، کلروفرم، بنزین و گازوئیل به ترتیب ۹۳/۸٪، ۹۲/۷٪، ۹۱/۵٪، ۸۴/۲٪ و ۷۶/۶٪ گزارش شده است که این افزایش شفافیت امولسیون‌ها پس از جداسازی نفت و مشتقات نفتی قابل توجه است (شکل (۳)). برای امولسیون‌های تشکیل شده از بنزین و گازوئیل، راندمان جداسازی پایین‌تری مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل ترکیبات شیمیایی پیچیده آن‌ها باشد [۴۷].



شکل ۳. شفافیت امولسیون‌های مختلف قبل و بعد از جداسازی [۴۷].

Figure 3. Tranparency of various emulsions before and after adsorption [47].

سازوکار و فرایند جذب امولسیون با اسفنج اصلاح شده در شکل (۴) آمده است. در جداسازی امولسیون‌های نفت در آب، اسفنج‌های ملامین فوق آب‌گریز و فوق نفت‌دوست اصلاح شده با PDA/DDT فوق آب‌گریز می‌شود و در تماس با امولسیون، قطرات پراکنده نفت را جذب و فاز پیوسته آب را دفع می‌کنند. ماکرو حفره‌های ذاتی اسفنج

نفت - آب تبدیل شده‌اند. لیو و همکاران^۲ در این زمینه تحقیقات جامعی انجام داده‌اند. در مطالعه آنان، نمونه‌های رایج ائروژل‌های آب‌دوست - چربی‌گریز، چربی‌دوست - آب‌گریز، ترکیبات آمفی‌فیل (آب‌دوست و چربی‌دوست) و قابلیت ترشوندگی آن‌ها بررسی و برتری‌ها و کاستی‌های انواع ائروژل‌های بر پایه نانوالیاف برای جداسازی و راه‌حل‌های بالقوه ارائه شده‌است. این بررسی، شامل: مروری بر ائروژل‌های مبتنی بر نانوالیاف، روش‌های تهیه، اصول جداسازی و چشم‌اندازی بر رویکرد مطالعات و نوآوری‌های آینده است [۵۹].

هان و همکاران^۳ فیلترهای بر پایه گرافن اصلاح شده حاوی ورقه‌های گرافن دارای بار مثبت، منفی و بدون بار را به عنوان راه‌کاری برای جداسازی امولسیون‌های نفتی بررسی کرده‌اند. بر اساس مطالعات آنان، ساختار متخلخل به دست آمده از ترشوندگی منحصربه‌فرد برخوردار است و قابلیت جداسازی امولسیون‌های پیچیده را با راندمان ۹۹/۸٪ دارد. علاوه بر این، امکان استفاده مجدد از آن نیز، وجود خواهد داشت [۶۰].

یو و همکاران^۴ با الهام از ساختار مولکولی سخت و بی‌همتای سلولز که از گروه‌های هیدروکسیل فراوانی برخوردار است، ائروژل‌های سلولزی فوق آب‌دوست و فوق روغن‌گریز در زیر آب^۵ را پیشنهاد کردند که از راه ایجاد پیوندهای عرضی به سهولت و بدون هیچ‌گونه تغییری در سطح آن‌ها تهیه شد. از این رو، با ایجاد ریزساختار فوق متخلخل و ترشوندگی سطح منحصربه‌فرد، عملکرد جداسازی ائروژل‌های سلولزی برای امولسیون‌های نفت در آب (O/W)، آب در نفت (W/O) و نفت خام بررسی شد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که ائروژل‌های سلولزی کارایی فوق‌العاده‌ای - برای جداسازی امولسیون‌های نفت خام/آب با محدوده شار جریان از ۷۸۱۵ L/m²h تا ۲۶۶۴۸ بر اساس محتوای آب - نشان می‌دهند. هم‌چنین، انعطاف‌پذیری و چقرمگی ساختار سخت و شبکه متخلخل ائروژل‌ها به گونه‌ای است که پس از گذشت ۶۰ دوره در زیر آب، تنها تغییر شکل اندکی (۰/۱۵٪) نشان می‌دهد. از این رو، جاذب‌های سلولزی پیشنهادی گزینه مناسبی به منظور جداسازی نفت از امولسیون‌های نفت و آب به شمار می‌رود [۳۴].

نفت جذب شده با اسفنج را می‌توان با اعمال فشار مکانیکی جمع‌آوری کرد. این اسفنج‌ها را می‌توان حداقل ۶۰ بار بدون کاهش قابل توجه قابلیت جذب، استفاده کرد. علاوه بر این، می‌توان با کمک پمپ خلأ مقادیر زیادی از آلودگی‌های نفت روی سطح آب را به طور مداوم با اسفنج جدا و جمع‌آوری کرد. اسفنج مورد نظر، به دلیل آب‌گریزی بالا، چگالی بسیار پایین، تخلخل زیاد و پایداری مکانیکی و کشسانی عالی، قابلیت فوق‌العاده‌ای برای حذف قطره‌های نفت در امولسیون نفت در آب و هم‌چنین، لایه‌های نفت از آب دارد [۴۷].

ژانگ^۱ و همکاران، اثر امواج را بر امولسیون شدن نفت و جذب آن با جاذب‌های اسفنجی شکل پروپیلن، نانوپروپیلن و ملامین بررسی کردند. امولسیون شدن نفت نشت شده در مدت زمانی کوتاه رخ می‌دهد. با برخورد مداوم امواج، مقدار آب لایه نفت، به تدریج افزایش می‌یابد و گرانروی نفت امولسیون شده پس از ۱۵ دقیقه افزایش می‌یابد. با مقایسه میزان جذب هر ۳ جاذب، مشخص شد که خاصیت جذب پلی‌پروپیلن با امولسیون شدن نفت، ۴۶/۳۹٪ نسبت به نفت در حالت اولیه (نفتی که به صورت لایه بر روی آب قرار گرفته است) کاهش می‌یابد. به دلیل قابلیت اندک جذب نفت امولسیون به وسیله پلی‌پروپیلن، این ماده برای تصفیه نفت امولسیون شده مناسب نیست. نفت امولسیون شده در حالت‌های مختلف با نانوپلی پروپیلن سازگاری عالی دارد و نانوپلی پروپیلن خاصیت جذب خود را حفظ می‌کند. حداقل مقدار جذب نفت امولسیون با نانوپلی پروپیلن ۲۲/۹۸g/g و مقدار جذب در اثر برخورد با امواج ۲۱/۵۷٪ کاهش می‌یابد. مقدار جذب نفت با اسفنج ملامین آب‌گریز در پنجمین یا ششمین برخورد موج در ۸۲g/g ثابت می‌شود که نشان‌دهنده ویژگی جذب خوب این ماده است. در این کار، مشاهده شده است که فوم آب‌گریز ملامین خاصیت جذبی قوی در نفت امولسیون شده دارد و انجام پژوهش‌های بیشتر در این زمینه توصیه شده است [۵۶].

ائروژل‌ها به دلیل ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی و متخلخل، سطح ویژه بالا، چگالی کم و خواص جذب عالی، بسیار طرفدار پیدا کرده‌اند. در این میان، ائروژل‌های بر پایه گرافن [۵۷] و هم‌چنین، نانوالیاف (تولید شده با الکتروریسی) [۵۸] که برای جداسازی نفت از آب نیز به کار می‌رود، به یکی از زمینه‌های نوظهور برای تصفیه امولسیون‌های

2. Liu et al.
 3. Han et al.
 4. Yu et al.
 5. Underwater Super Oleophobic Structure

1. Zhang

نفت خام دارای گران‌روی بالا به دلیل سیالیت کم، نفوذ آن به مواد جاذب متخلخل معمولی بسیار سخت انجام می‌شود. گوان و همکاران^۱ [۶۱] اثرات شدت نور خورشید و ساختار منافذ را بر کاهش گران‌روی و سرعت جذب نفت خام در آبروژل زیست‌تخریب‌پذیر مطالعه کرده‌اند. راندمان جداسازی این آبروژل‌ها برای امولسیون‌های نفت در آب به ۹۹٪ می‌رسد. علاوه بر آن، امکان تجزیه آن‌ها در عرض ۳۰ روز بدون ایجاد آلودگی زیست‌محیطی، آن‌ها را به گزینه مناسبی برای این منظور تبدیل کرده‌است [۶۱].

چائو^۲ و همکاران [۶۲] به کمک اکسید گرافن کاهش یافته حرارتی^۳، لایه‌ای آب‌گریز بر اسفنجی چوبی - که قابلیت فشرده شدن داشته باشد - ایجاد کردند. در پژوهش آنان، از راه فرایند تبدیل نور به گرما به کمک تابش نور خورشید در مدت زمانی اندک، دما افزایش و در پی آن گران‌روی نفت خام به منظور جذب بهتر کاهش یافته‌است. جاذب ساخته شده با چگالی 0.8 g/cm^3 و جذبی حدود ۷ برابر وزن خود، ظرفیت جذب و جداسازی رضایت‌بخشی برای روغن‌های سبک و سنگین نشان داد [۶۲].

۳. غلظت آلودگی‌های نفتی

نفت نشت کرده در دریا، تحت تأثیر شاخص‌هایی از قبیل: گستردش^۴، هوازدگی، تبخیر، دما، موج‌زدگی^۵ و تخریب بیولوژیکی قرار می‌گیرد. زمانی که نفت نشت کرده بر روی سطح اقیانوس به سرعت جمع‌آوری نشود، این فرایندهای محیطی، جرم و خواص نفت را تغییر می‌دهند؛ برای مثال، ضخامت لایه نفت به دلیل پراکندگی کاهش می‌یابد. چگالی و گران‌روی نفت به دلیل هوازدگی کاهش می‌یابد. ترکیب نفت به دلیل فوتولیز^۶ و تخریب زیستی تغییر می‌کند [۲۶]. به‌طور کلی، امولسیون‌های W/O پایدار شده، دارای حداقل ۳ درصد وزنی آلاینده (آسفالتن‌ها^۷ و رزین‌ها) به‌فرم امولسیون‌های پایدار هستند. هنگامی که مقدار آلاینده بیش از این مقدار شود، انرژی و تلاطم اقیانوس برای تشکیل امولسیون کافی خواهد بود. در حالت کلی، چگالی امولسیون‌های W/O می‌تواند در محدوده 0.8 g/ml تا 1.03 g/ml تغییر کند و هم‌چنین، گران‌روی از چند صد cp تا یکصد هزار cp تغییر خواهد کرد [۶۳].

1. Guan et al.
2. Chao et al.
3. Thermally Reduced Graphene Oxide
4. Spreading
5. Wave Mixing
6. Photolysis
7. Asphaltenes

۴. عوامل مؤثر بر راندمان بازیابی نفت و انتخاب جاذب

مشخصه‌های تأثیرگذار بر افزایش میزان بازیابی و حذف آلودگی نفتی به صورت زیر دسته‌بندی می‌شود:

۴-۱ گران‌روی

مطالعات نشان داده‌است که جاذب‌ها به منظور جذب نفت مایع با گران‌روی کمتر، کارایی بیشتری دارند؛ اما از سوی دیگر، گران‌روی بیشتر مانع از نشت نفت جذب‌شده با مواد جاذب در فرایند حذف و جمع‌آوری می‌شود. بسترهای با قطر منافذ بزرگ‌تر، دارای ظرفیت جذب بالاتری برای نفت‌های با گران‌روی بالا است [۲۲].

۴-۲ زبری سطح

مطالعات نشان داده‌است که افزایش زبری سطح می‌تواند توانایی جذب نفت را در بستر افزایش دهد. بسترهایی با ساختار لایه‌ای نازک و زبری بالا تمایل بیشتری به ایجاد یک زاویه تماس بالا با آب (به‌عنوان مثال آب‌گریز) و زاویه تماس کم با نفت (به‌عنوان مثال روغن دوست) دارند [۲۲].

۴-۳ کشش سطحی بحرانی جاذب

کشش سطحی بحرانی جاذب‌ها بالاترین میزان کشش سطحی است که در آن مقدار، یک مایع سطح جامد را کاملاً تر می‌کند. کاهش مقدار کشش سطحی بحرانی به معنی تمایل شدیدتر ماده برای دفع آب است. محققان به این نتیجه رسیده‌اند که موادی که درجه بالایی از آب‌گریزی نشان می‌دهند، به‌عنوان یک گزینه مناسب در جمع‌آوری نشت نفت جلب توجه می‌کنند [۲۲].

۴-۴ ضخامت لایه شناور

در صورت پراکنده شدن نفت، با گستردش نشتی روی سطح آب، یک لکه نفت، تشکیل و یک لایه ضخیم از نفت شناور روی آب ایجاد می‌شود. ضخامت این لایه از عوامل مؤثر بر راندمان جذب نفت است [۲۲].

۴-۵ ماندگاری نفت

نفت مایع پس از خیساندن جاذب، به حالت جامد یا نیمه‌جامد درمی‌آید. توانایی نگهداری نفت جذب‌شده برای یک جاذب خاص

سایش بر روی سنگ‌ها، تخریب و در طی چند ساعت از هم پاشیده‌شود. هنگام آسیب دیدن، محتویات بوم جاذب می‌تواند به محیط آزاد و به ترکیبات ثانویه آلوده تبدیل‌شود [۲۲].

۵. سازوکار جذب و حذف آلودگی

در ساخت مواد متخلخل فوق آب‌گریز، سه عامل انرژی سطح، ریخت‌شناسی سطح و تخلخل ساختار از اهمیت بالایی برخوردار است. به‌منظور آب‌گریز شدن بیهینه، میزان انرژی سطح مواد متخلخل لازم است در محدوده 30 mN/m (مانند انرژی سطح روغن) قرارگیرد. علاوه بر آن، برای اطمینان از فوق آب‌گریزی سطح نیز ضروری است به زبری میکرو/نانوذرات سطح نیز توجه زیادی شود. اندازه و ساختار منافذ مواد متخلخل نیز در انتخاب یک بستر مناسب برای جذب تأثیرگذار است. بستری با اندازه منافذ بزرگ می‌تواند به‌طور مؤثر نفت و آب را از جریان غیرقابل اختلاط جداکنند، درحالی‌که اندازه منافذ کوچک‌تر قادر به دفع قطرات آب پراکنده از امولسیون آب در نفت هستند [۲۰].

به‌منظور توصیف رفتارهای ترشوندگی یک سطح جامد از اندازه‌گیری زاویه تماس آب^۱ استفاده می‌شود:

برای یک سطح صاف آرمانی، WCA نتایج برهم‌کنش بین فازهای گاز، مایع و جامد را نشان می‌دهد (شکل ۸). WCA با معادله یانگ به‌دست می‌آید:

$$\cos \theta = (\gamma_{gs} - \gamma_{sl}) / \gamma_{gl}$$

که θ زاویه تماس اصلی، γ_{gl} ، γ_{sl} ، γ_{gs} به ترتیب انرژی سطح بین گاز-جامد، جامد-مایع و گاز-مایع است. زمانی که $\theta < 90^\circ$ ، سطح آب‌دوست و $\theta > 90^\circ$ سطح آب‌گریز است [۶۴]. در ادامه، سازوکارهای جذب نفت با جاذب، از دو دیدگاه میکروسکوپی و ماکروسکوپی بررسی می‌شود.

بسیار مهم است؛ زیرا از وقوع هرگونه نشست نفت در هنگام انتقال جاذب استفاده‌شده در دریای آزاد به مکان‌های مختلف عملیات پس از پاک‌سازی، جلوگیری می‌کند. ساختار تخلخل مواد جاذب نقش مهمی در تعیین نرخ ماندگاری نفت آن بازی می‌کند. تخلخل بالاتر باعث کاهش اثر جاذب‌ها در نگهداری نفت می‌شود [۲۲].

۴-۶ زاویه تماس

زاویه تماس یکی دیگر از عوامل مؤثر بر راندمان مواد جاذب است. مقادیر زاویه تماس، شاخص کافی از ویژگی‌های ترشوندگی سطح و توانایی آن در کنترل حرکت قطرات را فراهم می‌کند. زاویه تماس بالای آب و نفت، دفع‌کنندگی زیاد آب (فوق آب‌گریز) و میل ترکیبی به نفت (فوق روغن‌دوست) را نشان می‌دهد [۲۲].

۴-۷ دما

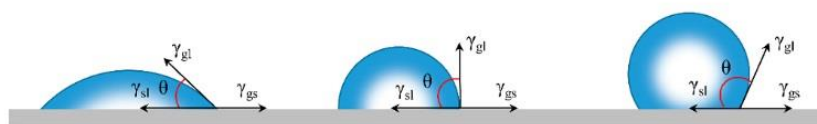
افزایش دما می‌تواند به‌طور مثبت بر جذب نفت به وسیله بستریهای مختلف تأثیر بگذارد [۲۲].

۴-۸ شناوری جاذب

جاذب‌های دارای بازده بالا لازم است تا در حالت اشباع با آب یا نفت نیز توانایی شناوری داشته باشند. اعتقاد بر این است که شناوری جاذب‌های متخلخل به تعداد سلول‌ها و حفره‌های باز آن بستگی دارد که در آن‌ها هرچه تعداد سلول‌های باز بیشتر باشد، شناوری بهتر است [۲۲].

۴-۹ استحکام

استحکام جاذب‌ها از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. بوم‌های جاذب، ممکن است به دلیل اثرات زیست‌محیطی مانند امواج یا



شکل ۶. نمایش طرحواره مدل یانگ. زاویه‌های تماس تشکیل‌شده با قطرات مایع روی سطح جامد همسان صاف (چپ)، سطح آب‌دوست (وسط) و سطح آب‌گریز (راست) [۶۴].

Figure 6. Schematic picture Young model. Contact angle on solid surface(left), hydrophil surface (middle); hydrophobic surface (right) [64].

1. Water Contact Angle (WCA)

۵-۱ دیدگاه میکروسکوپی

۵-۱-۱ زاویه تماس نفت و ترشوندگی در غیاب آب

برای جذب نفت به وسیلهٔ مواد جاذب، زاویهٔ تماس به‌عنوان یک مشخصهٔ اصلی مؤثر بر ظرفیت جذب در نظر گرفته می‌شود. در واقع، تصویری می‌شود که سطح مواد بدون حضور آب و در تماس مستقیم با هوای محیط است. علاوه بر این، مایع آزمایش در این حالت، به‌جای استفاده از مخلوط یا امولسیون‌های نفت/آب، تنها مادهٔ حاوی نفت خواهد بود. شکل (۶-ا) تصویر طرحوارهٔ نیروهای اصلی را نشان می‌دهد. در نقطهٔ تعادل، نتیجهٔ حاصل از سه بردار - که تنش‌های مختلف سطحی را نشان می‌دهند - باید برابر با صفر باشد. جامد متخلخلی با زاویهٔ تماس کمتر (کمتر از 90°) را در نظر بگیرید. برای جامد خالص، کشش سطحی بحرانی، σ_C بر اساس مجموعه‌ای سیال همسان، اما با کشش‌های سطحی مختلف، σ_L تعریف می‌شود. زاویهٔ تماس صفر درجه، قابلیت ترشدن کامل مایع بر سطح جامد را نشان می‌دهد. با استفاده از این مفهوم، می‌توان نتیجه گرفت که ترشوندگی یک سیال مشخص بر سطح جامد در کشش سطحی مایع، کمتر از میزان کشش سطحی بحرانی جامد ($\sigma_L < \sigma_C$) ایجاد می‌شود. اصلاحات شیمیایی برای بهبود آب‌گریزی مواد سبب افزایش زاویهٔ تماس آب و نفت می‌شود.

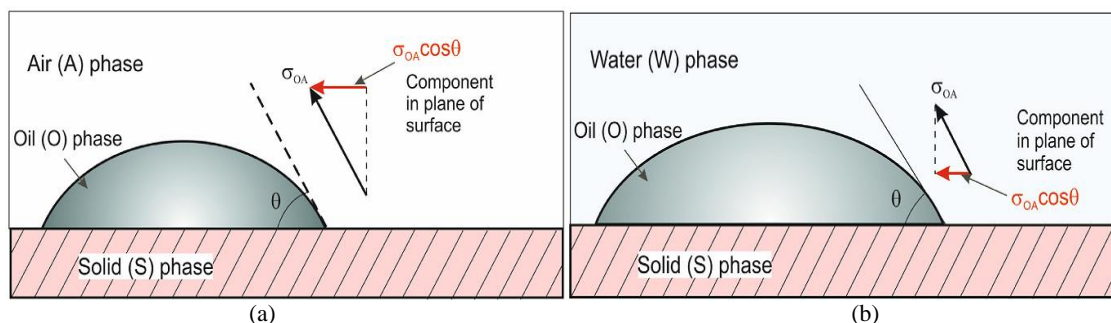
۵-۱-۲ زاویهٔ تماس نفت و ترشوندگی با نفت در حضور آب

در بیشتر موارد، نشت نفت در سطح آب رخ می‌دهد. شکل (۶-ب، ا) اختلاف بین زاویه‌های تماس را به دلیل حضور آب نشان می‌دهد. آب، اثر مثبت بر قابلیت ترشوندگی نفت بر روی مادهٔ جاذب ایجاد می‌کند

(کوچک شدن بردار $(\sigma_{OA} \cos \theta)$). علاوه بر این، واکنش پیوندهای هیدروژنی در سطح تماس بین مادهٔ جاذب جامد و مایع نیز تأثیر قابل توجهی بر انرژی آزاد سطح و ترشوندگی کلی سطح جاذب دارد. وجود فعل و انفعالات پیوند هیدروژنی منجر به کاهش مقادیر انرژی سطح بین جامد-آب (σ_{sw}) می‌شود، زیرا بخشی از هیدروژن قابل اتصال سطح مادهٔ جاذب در تماس با آب است. از طرف دیگر، مقادیر کمتر انرژی سطح بین نفت-آب (σ_{ow}) در مقایسه با انرژی سطح بین نفت و هوا (σ_{OA}) عمدتاً بین مولکول‌های آب و نفت رخ می‌دهد، در حالی که تعامل مشابهی بین نفت و هوای محیط مشاهده نمی‌شود. همچنین، مقادیر کمتر انرژی سطح بین جامد-نفت (σ_{SO}) که با زاویهٔ تماس کمتر توضیح داده می‌شوند، در سطح مادهٔ جاذب اشباع شده با آب رخ می‌دهد [۲۰].

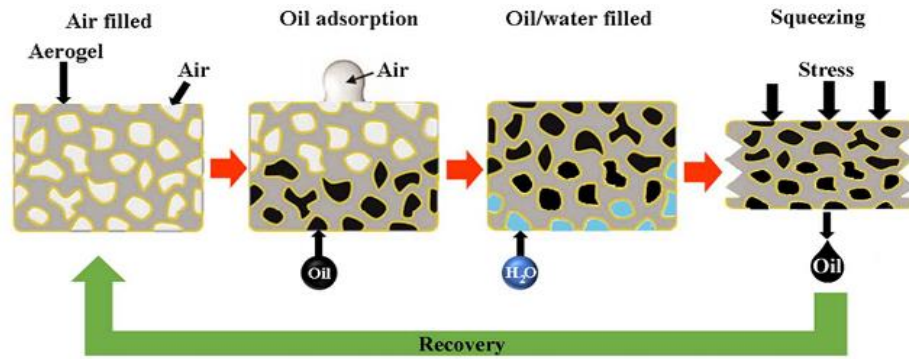
۵-۲ دیدگاه ماکروسکوپی

در جذب امولسیون نفت بر مواد جاذب، فرایند جذب خودبه‌خودی و فیزیکی انجام می‌شود. در شکل (۸)، نشان داده شده که منافذ جاذب با هوا پر شده است. بنابراین، به‌منظور جذب فیزیکی نفت، نفت با دفع هوا فضای منافذ آزاد را اشغال می‌کند، بدین ترتیب، جاذب پر از هوا به جاذب پر شده از نفت تبدیل می‌شود و جذب اندکی آب در محلول آبی نیز در این فرایند رخ می‌دهد. به‌علت چگالی پایین جاذب، این مواد همیشه روی سطح آب شناور هستند، در نتیجه، فرایند جذب از پایین انجام می‌شود. از طرفی، عملکرد بازیابی جذب فیزیکی بهتر از جذب شیمیایی در جاذب‌ها است. از این رو، روشی اقتصادی به‌منظور کاربرد در عملیات تصفیه است [۶۵].



شکل ۷. تصویر تعادل تنش‌های بین سطحی در سطح هنگام قراردادن قطرهٔ نفت بر روی جامد (S) در حضور هوا یا بخار (A) و (b) در حضور آب (W) یا محلول آبی [۲۰].

Figure 7. Description of the balance of interfacial tensions on the surface when an oil droplet is placed on a solid (S) (a) in the presence of air or steam (A) and (b) in the presence of water (W) or an aqueous solution [20].



شکل ۸. فرایند طرحواره جذب و دفع امولسیون نفت [۶۵].

Figure 8. Scheme of oil emulsion adsorption/desorption process [65].

۶. نتیجه‌گیری

فرایند جذب و عملکرد جاذب‌های سطحی قابل کاربرد در پاک‌سازی نفت‌های دچار هوازدگی و امولسیون‌های نفتی در این مقاله مطالعه و بررسی شده است. مطالعات نشان می‌دهد که مواد متخلخل پلیمری که دارای تخلخل بالا، ساختار شبکه تودرتو، راهگاه‌های طولانی نفوذ و ساختار حفره‌های قابل تنظیم هستند - در صورتی که از فرایندپذیری آسان، مقاومت در برابر خوردگی و پایداری شیمیایی برخوردار باشند و امکان اصلاح سطح آن‌ها با گروه‌های عاملی مختلف وجود داشته باشد - جای‌گزینی امیدوارکننده برای جداسازی مؤثر نفت از آب به‌شمار می‌روند. نتایج نشان می‌دهد که این ساختارهای متخلخل اصلاح‌شده با گروه‌های آب‌گریز و فوق آب‌گریز به دلیل ترشوندگی انتخابی که دارند، با طراحی ساختاری متناسب می‌توانند به منظور جداسازی قطره‌های ریز نفت از امولسیون‌های نفت/آب استفاده شوند. باین‌حال، ویژگی جذب امولسیون نفتی در فوم‌ها و مواد متخلخل مختلف با وجود آب‌گریزی می‌تواند در هر کدام متفاوت باشد. در ساختار مواد متخلخل فوق آب‌گریز، سه عامل انرژی سطح، ریخت‌شناسی سطح و تخلخل ساختار از اهمیت بالایی برخوردار است. به منظور آب‌گریز شدن بهینه، میزان انرژی سطح مواد متخلخل لازم است در محدوده 30 mN/m (مانند انرژی سطح نفت) قرار گیرد. علاوه بر آن، برای اطمینان از فوق آب‌گریزی سطح نیز ضروری است به زبری میکرو/نانوذرات سطح توجه زیادی شود. اندازه و ساختار منافذ مواد متخلخل نیز، در انتخاب یک بستر مناسب برای جذب تأثیرگذار است. نتایج نشان می‌دهد که بسترهایی با اندازه منافذ بزرگ می‌توانند به‌طور مؤثر نفت و آب را از جریان غیرقابل اختلاط جداکنند؛ در حالی که، اندازه منافذ کوچک‌تر قادر به دفع قطرات آب

پراکنده از امولسیون آب در نفت هستند.

عملکرد اسفنج‌های بر پایه گرافن نیز نسبت به نمونه اسفنج‌های تجاری در جذب امولسیون‌های نفتی، ارزیابی شد. ظرفیت پایداری برای جذب نفت خام مشاهده شد. بازده جذب نفت در پژوهش‌های دانشگاهی انجام شده در مقایسه با نمونه‌های تجاری بیشتر گزارش شده است. خاصیت فوق آب‌گریزی و فوق روغن‌دوستی اسفنج تهیه شده، به ساختار میکرو/نانو و انرژی سطحی پایین آن نسبت داده شده است. اسفنج‌های ملامین فوق آب‌گریز و فوق چربی‌دوست اصلاح‌شده با گروه‌های فوق آب‌گریز و در تماس با امولسیون، قطرات پراکنده نفت را جذب و فاز پیوسته آب را دفع می‌کنند. ماکرو حفره‌های ذاتی اسفنج و ساختار نانوذرات قرار گرفته بر ساختمان اسفنج، ناحیه تماس وسیعی برای قطرات نفت به وجود می‌آورد که امکان جذب و ذخیره این قطرات را به درون حفره‌های اسفنج فراهم می‌کند. نیروهای بین مولکولی بین قطرات نفت در آب و گروه‌های آب‌گریز سطحی عامل جداسازی نفت از امولسیون است. بنابراین، از این اسفنج می‌توان به‌طور بالقوه در پاک‌سازی قطره‌های میکرونی نفت از امولسیون‌های نفت موجود در آب استفاده کرد. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که امولسیون‌های تشکیل شده از بنزین و گازوییل نسبت به نفت راندمان جداسازی پایین‌تری نشان می‌دهند که می‌تواند به دلیل ترکیبات شیمیایی پیچیده آن‌ها باشد.

انعطاف‌پذیری عالی پلیمرها با ایجاد کشسانی در ساختار فوم می‌تواند امکان فشرده‌سازی این جاذب‌ها را تحت فشار فراهم سازد. قابلیت فشرده‌شدن این مواد و هم‌چنین، برگشتن آن‌ها به حالت اولیه امکان بازیابی ترکیبات جذب‌شده را فراهم می‌کند.

- [1] Prince, R. C. (2015). Oil spill dispersants: boon or bane? *Environmental science & technology*, 49(11), 6376-6384.
- [2] Demopoulos, A. W., Bourque, J. R., Cordes, E., & Stamler, K. M. (2016). Impacts of the Deepwater Horizon oil spill on deep-sea coral-associated sediment communities. *Marine Ecology Progress Series*, 561, 51-68.
- [3] Wang, D., Liu, S., Dong, B., Yuan, L., Pan, H., & Zhao, Q. (2023). Research Progress on Factors Affecting Oil-Absorption Performance of Cement-Based Materials. *Materials*, 16(8), 3166.
- [4] Sobolčiak, P., Popelka, A., Tanvir, A., Al-Maadeed, M. A., Adham, S., & Krupa, I. (2021). Some Theoretical Aspects of Tertiary Treatment of Water/Oil Emulsions by Adsorption and Coalescence Mechanisms: A Review. *Water*, 13(5). Retrieved from doi:10.3390/w13050652
- [5] Reed, M., Johansen, Ø., Brandvik, P. J., Daling, P., Lewis, A., Fiocco, R., ... Prentki, R. (1999). Oil spill modeling towards the close of the 20th century: overview of the state of the art. *Spill Science & Technology Bulletin*, 5(1), 3-16.
- [6] Gustitus, S. A., John, G. F., & Clement, T. P. (2017). Effects of weathering on the dispersion of crude oil through oil-mineral aggregation. *Science of The Total Environment*, 587-588, 36-46. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.044
- [7] Khalifa, R. E., Abd-Elmageed, S. N. A. -E., M. H., Tamera, T. M., Omera, A. M., & Eldin, M. S. M. (2021). Development of newspaper/polystyrene composite adsorbent for oil
- [8] Spills removal. *Desalination and Water Treatment*, 229, 167-183.
- [9] Fingas, M. (2016). *Oil spill science and technology*: Gulf professional publishing.
- [10] Mishra, A. K., & Kumar, G. S. (2015). Weathering of oil spill: modeling and analysis. *Aquatic Procedia*, 4, 435-442.
- [11] Daling, P. S., Leirvik, F., Almås, I. K., Brandvik, P. J., Hansen, B. H., Lewis, A., & Reed, M. (2014). Surface weathering and dispersibility of MC252 crude oil. *Marine pollution bulletin*, 87(1), 300-310. doi:https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.07.005
- [12] Davis, S. J., & Gibbs, C. F. (1975). The effect of weathering on a crude oil residue exposed at sea. *Water Research*, 9(3), 275-285. doi:https://doi.org/10.1016/0043-1354(75)90049-4
- [13] Fingas, M., & Fieldhouse, B. (2004). Formation of water-in-oil emulsions and application to oil spill modelling. *Journal of hazardous materials*, 107(1-2), 37-50.
- [14] Petroni, M. H. O., Corona, R. R. B., Sad, C. M. S., Ramos, R., Castro, J. M., Franco, L. G., ... Castro, E. V. R. (2024). Role of asphaltenes and resins at the interface of petroleum emulsions (W/O): A literature review. *Geoenergy Science and Engineering*, 239, 212932. doi:https://doi.org/10.1016/j.geoen.2024.212932
- [15] Sun, D., Wang, Y., Gao, J., Liu, S., & Liu, X. (2023). Insights into the relation of crude oil components and surfactants to the stability of oily wastewater emulsions: Influence of asphaltenes, colloids, and nonionic surfactants. *Separation and Purification Technology*, 307, 122804. doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122804
- [16] Yu, J., Cao, C., & Pan, Y. (2021). Advances of Adsorption and Filtration Techniques in Separating Highly Viscous Crude Oil/Water Mixtures. *Advanced Materials Interfaces*, 8(16), 2100061. doi:https://doi.org/10.1002/admi.202100061
- [17] Wong, S. F., Lim, J. S., & Dol, S. S. (2015). Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 135, 498-504. doi:https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.10.006
- [18] Marty, J., & Potter, S. (2014). Risk assessment for marine spills in Canadian waters, phase 1: Oil spills south of the 60th parallel. *WSP Canada, Montreal, QC, Canada*.
- [19] Wang, J., & Wang, H. (2018). Facile synthesis of flexible mesoporous aerogel with superhydrophobicity for efficient removal of layered and emulsified oil from water. *Journal of colloid and interface science*, 530, 372-382.
- [20] Gupta, R. K., Dunderdale, G. J., England, M. W., & Hozumi, A. (2017). Oil/water separation techniques: a review of recent progresses and future directions. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(31), 16025-16058.
- [21] Hoang, A. T., Nižetić, S., Duong, X. Q., Rowinski, L., & Nguyen, X. P. (2021). Advanced superhydrophobic polymer-based porous absorbents for the treatment of oil-polluted water. *Chemosphere*, 130274.
- [22] Xiang, B., Liu, Q., Yan, W., Wei, Y., Mu, P., & Li, J. (2023). Advances in special wettable materials for adsorption separation of high-viscosity crude oil/water mixtures. *Chemical Communications*, 59(49), 7559-7578. doi:10.1039/D3CC00984J
- [23] Hoang, A. T., Nguyen, X. P., Duong, X. Q., & Huynh, T. T. (2021). Sorbent-based devices for the removal of spilled oil from water: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-35.
- [24] Wang, J., Wang, H., & Geng, G. (2018). Flame-retardant superhydrophobic coating derived from fly ash on polymeric foam for efficient oil/corrosive water and emulsion separation. *Journal of colloid and interface science*, 525, 11-20.

- [25] Shi, G., Shen, Y., Mu, P., Wang, Q., Yang, Y., Ma, S., & Li, J. (2020). Effective separation of surfactant-stabilized crude oil-in-water emulsions by using waste brick powder-coated membranes under corrosive conditions. *Green Chemistry*, 22(4), 1345-1352.
- [26] Alireza Chackoshian Khorasani, S. Z. A. (2024). Production of Biosorbent Based on Walnut Shell and Polystyrene Waste for Iodine Adsorption from Aqueous Solution. *Journal of Iranian chemical engineering*, 24. doi: 10.22034/IJCHE.2024.430901. 1378, [In Persian], In press.
- [27] Shiu, R. -F., Lee, C. -L., Hsieh, P. -Y., Chen, C. -S., Kang, Y. -Y., Chin, W. -C., & Tai, N. -H. (2018). Superhydrophobic graphene-based sponge as a novel sorbent for crude oil removal under various environmental conditions. *Chemosphere*, 207, 110-117.
- [28] Chen, J., Sun, M., Ni, Y., Zhu, T., Huang, J., Li, X., & Lai, Y. (2023). Superhydrophobic polyurethane sponge for efficient water-oil emulsion separation and rapid solar-assisted highly viscous crude oil adsorption and recovery. *Journal of hazardous materials*, 445, 130541. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130541
- [29] Farooq, U., Nourani, M., Ivol, F., Årrestad, A. B., & Øye, G. (2019). Adsorption of Crude Oil Components on Mineral Surfaces Followed by Quartz Crystal Microbalance and Contact Angle Measurements: The Effect of Oil Composition, Simulated Weathering and Dispersants. *Energy & Fuels*, 33(3), 2359-2365. doi:10.1021/acs.energyfuels.8b03084
- [30] Ali, N., Bilal, M., Khan, A., Ali, F., Nasir Mohamad Ibrahim, M., Gao, X., Iqbal, H. M. N. (2021). Engineered Hybrid Materials with Smart Surfaces for Effective Mitigation of Petroleum-Originated Pollutants. *Engineering*, 7(10), 1492-1503. doi:https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.07.024
- [31] Wolok, E., Barafi, J., Joshi, N., Girimonte, R., & Chakraborty, S. (2020). Study of bio-materials for removal of the oil spill. *Arabian Journal of Geosciences*, 13(23), 1244. doi:10.1007/s12517-020-06244-3
- [32] Olayemi Abosede Odunlami, E. O. O., Isaac Alfa Owoicho, Temitayo Elizabeth oladimeji, Francis Boluwaji Elehinafe. (2022). Treatment of oil spills with natural sorbents: A review. *International Journal of Recent Research in Physics and Chemical Sciences (IJRRPCS)*, 9(1), 16-25.
- [33] Sadeghi, M. T., Hamekhiani, M., (2016). Application of microwaves in crude oil demulsification, *Journal of Iranian chemical engineering*, 14(83), doi:20.1001.1.17355400.1394.14.83.1.8, [In persian].
- [34] Sarikhani, M. H., Ameli, F., (2020). An overview of the technology of separating water from oil in the well, *Journal of Iranian chemical engineering*, 18(106), doi:20.1001.1.17355400.1398.18.106.1.2, [In persian].
- [35] Yu, Y., Shi, X., Liu, L., Gong, W., Kong, X., & Yao, J. (2022). Robust and Versatile Cellulose Aerogel with a Self-Wettable Surface for Efficient Dual Separations of Oil-in-Water and Water-in-Oil Emulsions. *ACS Applied Polymer Materials*, 4(3), 1657-1665. doi:10.1021/acsapm.1c01490
- [36] Liu, W., Huang, X., Peng, K., Xiong, Y., Zhang, J., Lu, L., . . . Li, S. (2021). PDA-PEI copolymerized highly hydrophobic sponge for oil-in-water emulsion separation via oil adsorption and water filtration. *Surface and Coatings Technology*, 406, 126743. doi:https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126743
- [37] Zhou, X., Zhang, Z., Xu, X., Men, X., & Zhu, X. (2013). Facile fabrication of superhydrophobic sponge with selective absorption and collection of oil from water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(27), 9411-9416.
- [38] Chung, C.-H., Liu, W.-C., & Hong, J.-L. (2018). Superhydrophobic melamine sponge modified by cross-linked urea network as recyclable oil absorbent materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(25), 8449-8459.
- [39] Zhou, Y., Zhang, N., Zhou, X., Hu, Y., Hao, G., Li, X., & Jiang, W. (2019). Design of recyclable superhydrophobic PU@ Fe₃O₄@ PS sponge for removing oily contaminants from water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(8), 3249-3257.
- [40] Xiong, S., Yang, Y., Zhong, Z., & Wang, Y. (2018). One-step synthesis of carbon-hybridized ZnO on polymeric foams by atomic layer deposition for efficient absorption of oils from water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(4), 1269-1276.
- [41] Kakhramanly, Y. N., & Azizov, A. (2014). Mechanism of crude oil and petroleum-product sorption from water surfaces by random polypropylene based polymer foam sorbents. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 49(6), 545-550.
- [42] Yu, L., Zhou, X., & Jiang, W. (2016). Low-cost and superhydrophobic magnetic foam as an absorbent for oil and organic solvent removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(35), 9498-9506.
- [43] Wang, X., Pan, Y., Liu, X., Liu, H., Li, N., Liu, C., Shen, C. (2019). Facile fabrication of superhydrophobic and eco-friendly poly (lactic acid) foam for oil-water separation via skin peeling. *ACS applied materials & interfaces*, 11(15), 14362-14367.
- [44] Ren, R.-P., Wang, Z., Ren, J., & Lv, Y.-K. (2019). Highly compressible polyimide/graphene aerogel for efficient oil/water separation. *Journal of Materials Science*, 54(7), 5918-5926.

- [45] Liu, Q., Chen, J., Mei, T., He, X., Zhong, W., Liu, K., ... Wang, D. (2018). A facile route to the production of polymeric nanofibrous aerogels for environmentally sustainable applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(8), 3692-3704.
- [46] Zhang, Y., Sam, E. K., Liu, J., & Lv, X. (2023). Biomass-Based/Derived Value-Added Porous Absorbents for Oil/Water Separation. *Waste and Biomass Valorization*, 14(10), 3147-3168. doi:10.1007/s12649-023-02112-9
- [47] Davod yaballoie, Z. D. (2024). Preparation of superhydrophobic silica aerogel with high adsorption capacity of organic pollutants. *Journal of Iranian chemical engineering*, 24. doi: 10.22034/IJCHE.2023.402619.1326, [In persian].
- [48] Wang, J., Wang, H., & Geng, G. (2018). Highly efficient oil-in-water emulsion and oil layer/water mixture separation based on durably superhydrophobic sponge prepared via a facile route. *Marine pollution bulletin*, 127, 108-116.
- [49] Akhavan, M., Hejazi, I., Seyfi, J., Ghiyasi, S., Ghorashi, S. S., Khonakdar, H. A., & Davachi, S. M. (2019). Investigating the effect of surface composition and morphology on oil/water separation efficiency of sponges coated with polymer nanocomposites. *Polymer Composites*, 40(S1), E431-E439.
- [50] Ke, Q., Jin, Y., Jiang, P., & Yu, J. (2014). Oil/water separation performances of superhydrophobic and superoleophilic sponges. *Langmuir*, 30(44), 13137-13142.
- [51] Wang, G., Yu, B., Chen, S., & Uyama, H. (2017). Template-free synthesis of polystyrene monoliths for the removal of oil-in-water emulsion. *Scientific Reports*, 7(1), 1-6.
- [52] Bi, H., Xie, X., Yin, K., Zhou, Y., Wan, S., He, L., Ruoff, R. S. (2012). Spongy graphene as a highly efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents. *Advanced Functional Materials*, 22(21), 4421-4425.
- [53] Wei, X., Huang, T., Yang, J.-h., Zhang, N., Wang, Y., & Zhou, Z.-w. (2017). Green synthesis of hybrid graphene oxide/microcrystalline cellulose aerogels and their use as superabsorbents. *Journal of hazardous materials*, 335, 28-38.
- [54] Zhu, H., Chen, D., Li, N., Xu, Q., Li, H., He, J., & Lu, J. (2015). Graphene foam with switchable oil wettability for oil and organic solvents recovery. *Advanced Functional Materials*, 25(4), 597-605.
- [55] Zhou, Y., Wang, Y., Liu, T., Xu, G., Chen, G., Li, H., ... Yan, C. (2017). Superhydrophobic hBN-regulated sponges with excellent absorbency fabricated using a green and facile method. *Scientific Reports*, 7, 45065.
- [56] Zhang, Y., Zhang, Q., Zhang, R., Liu, S., & Zhou, Y. (2019). A superhydrophobic and elastic melamine sponge for oil/water separation. *New Journal of Chemistry*, 43(16), 6343-6349.
- [57] Zhang, Z., Peng, S., Wang, X., Zhou, R., & Luo, L. (2018). Study on adsorption properties of synthetic materials on marine emulsified oil. *E&ES*, 121(5), 052055.
- [58] Medina, O. E., Galeano-Caro, D., Ocampo-Pérez, R., Perez-Cadenas, A. F., Carrasco-Marín, F., Franco, C. A., & Cortés, F. B. (2021). Development of a monolithic carbon xerogel-metal composite for crude oil removal from oil in-saltwater emulsions: Evaluation of reuse cycles. *Microporous and Mesoporous Materials*, 327, 111424. doi:https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111424
- [59] Dong, T., Ye, H., Wang, W., Zhang, Y., Han, G., Peng, F., ... Lin, J.-H. (2023). A sustainable layered nanofiber/sheet aerogels enabling repeated life cycles for effective oil/water separation. *Journal of hazardous materials*, 454, 131474. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131474
- [60] Liu, Y., Hao, M., Chen, Z., Ramakrishna, S., Liu, Y., Wang, X., ... Wei, Y. (2023). Recent advances in the development of nanofiber-based aerogel for oil-water separation: A review. *Fuel*, 354, 129338. doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129338
- [61] Han, L., Bi, H., Huang, H., Ye, M., Sun, J., & Sun, L. (2024). Surface-engineered graphene-based multi-level filter materials for one-step separation of complex oil-in-water emulsions. *Separation and Purification Technology*, 339, 126616. doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126616
- [62] Guan, Y., Qiao, D., Dong, L., Chen, X., Wang, Z., & Li, Y. (2023). Efficient recovery of highly viscous crude oil spill by superhydrophobic ocean biomass-based aerogel assisted with solar energy. *Chemical Engineering Journal*, 467, 143532. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143532
- [63] Chao, W., Wang, S., Li, Y., Cao, G., Zhao, Y., Sun, X., ... Ho, S.-H. (2020). Natural sponge-like wood-derived aerogel for solar-assisted adsorption and recovery of high-viscous crude oil. *Chemical Engineering Journal*, 400, 125865. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125865
- [64] Zhang, Z., Peng, S., Wang, X., Zhou, R., & Luo, L. (2018). Study on adsorption properties of synthetic materials on marine emulsified oil. Paper presented at the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.
- [65] Guan, Y., Cheng, F., & Pan, Z. (2019). Superwetting polymeric three dimensional (3d) porous materials for oil/water separation: A review. *Polymers*, 11(5), 806.
- [66] Huang, J., & Yan, Z. (2018). Adsorption mechanism of oil by resilient graphene aerogels from oil-water emulsion. *Langmuir*, 34(5), 1890-1898.