Tarbiat Modares University

Journal of
Applied Research in Chemical-Polymer Engineering

journal homepage: www.arcpe.modares.ac.ir

Research Paper

Fabrication and Evaluation of Polyethersulfone/Sulfonated-Polyethersulfone Blend Membranes for Treatment of Oil Compounds-Containing Wastewaters

Meysam Atazadeh [1], Ahmadreza raisi [1,*], Mohammad Salehi Maleh [2]

[1] *Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran*

[2] *Department of Process Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.*

ARTICLE INFO

Received 2025-01-28
Revised 2025-04-08
Accepted 2025-04-09
Available online 2025-12-13
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

Keywords:

Ultrafiltration (UF)

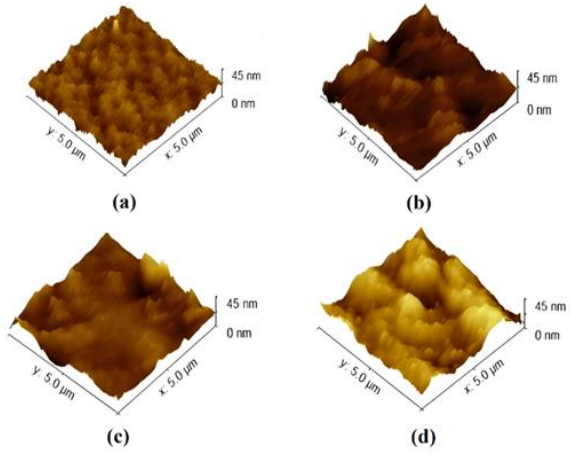
Polymer blend membrane

Polyethersulfone (PES)

Sulfonated-polyethersulfone (SPES)

Oily wastewater treatment

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Research subject: Oil-based wastewater treatment is essential to prevent environmental harm and comply with regulations. Membrane processes are ideal for this due to their efficiency, low energy use, and ability to handle complex emulsions effectively.

Research approach: The primary goal of this study is to employ an ultrafiltration membrane separation process for the treatment of wastewater containing oil compounds (e.g., diesel fuel). To achieve this, polyethersulfone/sulfonated-polyethersulfone (PES/SPES) blend membranes with various SPES loadings were fabricated using the nonsolvent-induced phase separation (NIPS) method. The effects of SPES loading on the membrane morphology, surface roughness, surface hydrophilicity, mechanical strength, porosity, and water and wastewater flux were investigated using scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), water contact angle measurement, mechanical strength testing, and filtration performance tests, respectively.

Main results: The results showed that adding SPES to PES and increasing the loading of SPES led to the formation of macrovoids in the membrane cross-section, enhanced surface roughness and hydrophilicity, increased porosity, improved water and wastewater flux, and increased the pure water flux recovery ratio. However, these benefits came with reduced mechanical strength and increased membrane compaction. Among the prepared membranes, the PES/SPES (60/40 wt./wt.) blend membrane exhibited the best filtration performance, achieving a final wastewater flux of 34.78 L/m²·h, compared to 11.35 L/m²·h for the neat PES membrane. Meanwhile, the PES/SPES (40/60 wt./wt.) composite demonstrated the highest surface roughness, hydrophilicity, and flux recovery ratio. Notably, all membranes synthesized in this study achieved over 99% rejection efficiency for the diesel fuel-water emulsions, which is significant for practical and industrial applications.

* Corresponding author: raisia@aut.ac.ir – ORCID: 0000-0002-0878-9195

Copyright@ 2025, The Authors. This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License which permits Share (copy and redistribute the material in any medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution-NonCommercial terms.

نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی–پلیمر

آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

مقاله تحقیقاتی

ساخت و ارزیابی غشاهای آمیزه‌ای پلی‌اترسولفون/پلی‌اترسولفون سولفونه برای تصفیه‌ی پساب حاوی ترکیبات نفتی

میثم عطازاده [۱]، احمدرضا رئیسی [۱,*]، محمد صالحی مله [۲]

[۱] دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)، دانشکده مهندسی شیمی، تهران، ایران

[۲] دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه فرآیند، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: تصفیه پساب‌های نفتی برای جلوگیری از آسیب‌های زیست‌محیطی و رعایت مقررات ضروری است. فرایندهای غشایی به‌دلیل کارایی، مصرف کم انرژی و توانایی مدیریت موثر امولسیون‌های پیچیده برای این کار ایده‌آل هستند.

روش تحقیق: در این تحقیق، هدف اصلی استفاده از فرایند جداسازی غشایی اولترافیلتراسیون برای تصفیه پساب‌های حاوی ترکیبات نفتی (مانند گازوئیل) است. بدین منظور غشاهای آمیزه‌ای پلی‌اترسولفون/پلی‌اترسولفون سولفونه (PES/SPES) با ترکیب درصدهای مختلف از SPES با روش جدایش فازی با استفاده از غیرحلال ساخته شد. تأثیر بارگذاری SPES بر مورفولوژی غشا، زبری سطح غشا، آب‌دوستی سطح، مقاومت مکانیکی، تخلخل و شار آب و پساب غشا با استفاده از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس آب، آزمون مقاومت مکانیکی و آزمون‌های عملکردی فیلتراسیون بررسی شد.

نتایج اصلی: مشاهده شد که افزودن SPES به PES و افزایش بارگذاری آن منجر به تشکیل درشت‌حفره‌ها در مقطع غشا، افزایش زبری سطحی، افزایش آب‌دوستی سطح، افزایش تخلخل، بهبود شار آب و پساب غشاها و افزایش نسبت بازیابی شار آب خالص شده است. با این حال، این مزایا با کاهش مقاومت مکانیکی و افزایش فشردگی غشا همراه بود. در میان غشاهای آماده‌شده، غشای آمیزه‌ای PES/SPES با نسبت وزنی ۶۰/۴۰ بهترین عملکرد را با دستیابی به شار پساب نهایی $L/m^2 \cdot h$ ۳۴/۷۸ در مقایسه غشای PES خالص با شار پساب نهایی $L/m^2 \cdot h$ ۱۱/۳۵ داشت. غشای آمیزه‌ای PES/SPES با نسبت وزنی ۴۰/۶۰ بیشترین زبری سطحی، آب‌دوستی سطح و نسبت بازیابی شار را داشت. به‌طورقابل‌توجهی تمامی غشاهای ساخته‌شده در این تحقیق کارایی پس‌زنی بالای ۹۹ درصد را برای امولسیون آب-گازوئیل داشتند که برای کاربردهای عملی و صنعتی قابل توجه است.

کلیدواژه‌ها

اولترافیلتراسیون

غشای آمیزه‌ی پلیمری

پلی‌اترسولفون

پلی‌اترسولفون سولفونه

تصفیه‌ی پساب حاوی ترکیبات نفتی

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۰۹

بازنگری: ۱۴۰۴/۰۱/۱۹

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۱/۲۰

دسترس آنلاین: ۱۴۰۴/۰۹/۲۲

ISSN: 2588-5316

Online ISSN: 2588-5324

* نویسنده مسئول: raisia@aut.ac.ir – ORCID: 0000-0002-0878-9195

کپی‌رایت © ۲۰۲۵، نویسندگان. این مقاله به صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.

۱ مقدمه

امروزه یکی از موضوعات کلیدی در سراسر جهان، رشد سرانه جمعیت به‌دلیل رشد پایدار صنعتی و اقتصاد متمرکز در میان مردم از طریق شهرنشینی است. این رشد سریع ارتباطی خطی بین رشد شهرنشینی و افزایش آلودگی ایجاد می‌کند. این امر موجب افزایش تقاضا برای آب شیرین شده است و بخش‌های کشاورزی، صنعتی و خانگی در سطح جهان مقدار قابل توجهی پساب تولید می‌کنند [۱]. در میان پساب‌های مختلف، پساب روغنی یکی از مهم‌ترین تهدیدها برای محیط‌زیست است که در اکثر موارد به‌صورت امولسیون روغن در آب است که فاز پیوسته‌ی آن را آب تشکیل داده و روغن فاز پراکنده است. پساب روغنی از اماکن مختلف خانگی و اماکن صنعتی از جمله صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، فراوری مواد غذایی، صنایع رنگ، صنایع مرتبط به خودرو، صنایع تولید روغن خوراکی و ... ناشی می‌شود. این پساب آلوده به روغن، جهش‌زا و سرطان‌زا بوده و در صورت ورود به محیط‌زیست سلامت انسان و رشد گیاهان را تحت‌الشعاع قرار می‌دهد [۲].

قانون‌گذاران به‌خصوص در کشورهای توسعه‌یافته روزبه‌روز قوانین سخت‌گیرانه‌ای را برای کارخانه‌ها اعمال می‌کنند تا پساب خروجی خود را قبل از واردکردن به محیط‌زیست تا حد مطلوبی تصفیه کنند و معاهده‌های بین‌المللی مختلفی تابه‌حال وضع شده‌اند که به‌عنوان راهنما چارچوب‌های لازم را تعیین کرده و از آب‌های سطحی، آب‌های زیرزمینی و آب‌های ساحلی حفاظت می‌کنند. اخیراً بازیابی پساب که در راستای توسعه پایدار است، به موضوعی کلیدی تبدیل شده است که حفاظت از محیط‌زیست، توسعه‌ی مفاهیم شیمی سبز و استفاده از منابع تجدیدپذیر از مصادیق بارز توسعه پایدار هستند. در سه دهه اخیر چندین روش فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای تصفیه‌ی پساب از جمله شناورسازی، انعقاد، اکسایش، استخراج با حلال، جذب کربن، تبادل یون، فیلتراسیون غشایی و الکتروشیمی، استفاده شده‌اند. روش‌های سنتی به دلایل مختلف نمی‌توانند برای زمان حال جوابگو باشند و فرایندهای غشایی را می‌توان به‌عنوان جایگزین مناسب به‌کار برد. از ویژگی‌های مطلوب این فرایندها، سهولت در کاربرد و توانایی کاهش آلودگی تا پایین‌تر از حد مطلوب است [۳].

پلی‌اترسولفون به‌دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود یکی از پرکاربردترین و بهترین مواد پلیمری برای ساخت غشاهای اولترافیلتراسیون است. این ویژگی‌ها شامل پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، استحکام و انعطاف‌پذیری بالا، تخلخل مناسب و قابلیت تنظیم ساختار منافذ است. علی‌رغم مزایای فراوان، این پلیمر دارای محدودیت‌هایی شامل آب‌دوستی کم و حساسیت به گرفتگی (Fouling) است. ساخت غشاهای آمیزه‌ای با افزودن پلی‌اترسولفون سولفونه (SPES) که دارای گروه‌های سولفونیک اسید ($-SO_3H$) است، به غشای پلی‌اترسولفون خالص کمک می‌کند تا این معایب را تا حد قابل‌توجهی کاهش دهد و موجب افزایش شار عبوری آب، بهبود کارایی جداسازی ذرات نفت و افزایش طول عمر و پایداری غشا شود [۴].

رحیم‌پور و همکاران [۵] غشاهای آمیزه‌ای PES/SPES را ساختند و از آن‌ها برای فیلتراسیون شیر استفاده کردند و نشان دادند که شار آب خالص و تراوایی آب شیر از طریق غشاهای آماده‌شده با ترکیب PES با SPES افزایش می‌یابد. علاوه بر این، پس‌زنی پروتئین توسط غشاهای آمیزه‌ای PES/SPES کمتر از غشای PES بود. توانگر و همکاران [۶] غشاهای آمیزه‌ای PES/SPES را ساختند و از آن‌ها برای جداسازی نفت از آب استفاده کردند. آن‌ها نشان دادند که غشای ساخته‌شده حاوی ۵۰ درصد وزنی SPES با درجه سولفوناسیون ۳۷ درصد و ۵۰ درصد وزنی PES دارای بالاترین تراوایی (۵۸/۸۹ L/m^2h) و نرخ پس‌زنی نفت (۹۳/۳ درصد) بود. همچنین خواص ضدرسوب غشاهای آمیزه‌ای در مقایسه با غشای PES خالص به طور قابل‌توجهی بهبود یافته بود.

در این تحقیق هدف اصلی بررسی تاثیر افزایش گروه‌های سولفونه در غشاهای پلیمری آمیزه‌ای به‌منظور کاهش گرفتگی و افزایش آب‌دوستی و جلوگیری از افت شار برای استفاده در فرایند جداسازی غشایی اولترافیلتراسیون است. از پلیمر پلی‌اترسولفون سولفونه جهت تشکیل درشت‌حفره‌ها، افزایش تخلخل غشا و آب‌دوست کردن سطح غشای پلی‌اترسولفون به‌منظور ارتقای عملکرد جداسازی سامانه آب-گازوئیل استفاده می‌شود. در مقایسه با کارهای پیشین، تفاوت‌های این کار شامل تفاوت در نوع و غلظت پساب مورد آزمایش، درجه سولفوناسیون متفاوت پلیمر SPES و ترکیب‌های متفاوت از غشاهای آمیزه‌ای است. در این پژوهش، ابتدا پلیمر PES با پلیمر SPES ترکیب شده و بعد از ساخت غشای آمیزه‌ای پلیمری با ترکیب درصدهای مختلف SPES به روش جدایش فازی برای تصفیه‌ی پساب نفتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین تأثیر درصد بارگذاری SPES در مورفولوژی سطح مقطع غشا، زبری سطح غشا، آب‌دوستی سطح، مقاومت مکانیکی، تخلخل و شار آب و پساب غشا با استفاده از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، زاویه‌ی تماس با آب، آزمون مقاومت مکانیکی و آزمون‌های عملکردی فیلتراسیون مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲ بخش تجربی

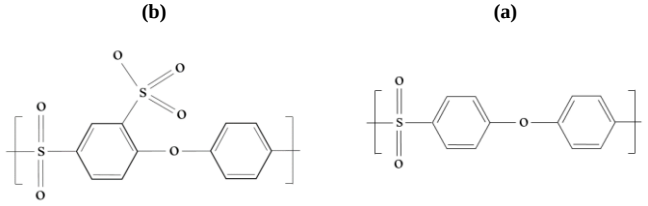
۲-۱ مواد

پلی‌اترسولفون با جرم مولکولی ۵۸۰۰۰ g/mol با نام تجاری Ultrason E6020p ساخت شرکت BASF آلمان، پلی‌اترسولفون سولفونه با درجه سولفوناسیون ۳۰ تهیه‌شده از پژوهشگاه پلیمر، حلال دی‌متیل‌فرم‌آمید (DMF) با خلوص ٪ ۹۹/۸ ساخت شرکت اکسیر اتریش، آب مقطر به‌عنوان غیرحلال در حمام انعقاد و برای تولید امولسیون آب-گازوئیل استفاده شد. ساختار شیمیایی پلی‌اترسولفون و پلی‌اترسولفون سولفونه در شکل ۱ نشان داده شده است. برای تهیه امولسیون آب-گازوئیل از ۶ گرم گازوئیل در داخل ۲ لیتر آب مقطر با غلظت ppm ۳۰۰۰ با استفاده از یک قطره امولسیفایر Tween 80 به‌عنوان تثبیت‌کننده استفاده شد و امولسیون موردنظر به مدت ۱ ساعت با استفاده از یک همزن مکانیکی با سرعت rpm ۲۰۰۰ هم‌زده شد.

۲-۲ روش ساخت غشا

در این تحقیق برای ساخت غشای آمیزه‌ی PES/SPES از روش NIPS استفاده شد [۷]. ابتدا پلیمرهای PES و SPES به‌مدت ۴۸ ساعت در آون با دمای ۸۰ °C خشک شدند. سپس محلول‌های ۱۴ درصد وزنی پلیمری در حلال DMF با ترکیب درصدهای مختلف از PES و SPES (مطابق جدول

۱) آماده شدند. برای اطمینان از همگن‌شدن محلول پلیمری، پلیمرها طی ۴ مرحله به حلال DMF اضافه شدند. سپس به‌مدت ۳۶ ساعت، در دمای ۳۵°C و سرعت ۲۰۰ rpm هم‌زده شد تا محلول همگن حاصل شود. محلول‌های حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۳۵°C استراحت داده شدند تا بخشی از حباب‌های محلول طی این زمان از محلول خارج شوند، سپس محلول به‌مدت ۳۰ دقیقه در داخل دسیکاتور قرارداده شده و تحت خلأ قرارگرفت تا عمل حباب‌زدایی از محلول تکمیل شود. محلول بدون حباب با استفاده از فیلم‌کش با ضخامت بین ۲۰۰-۱۷۰ میکرون بسته به گرانروی محلول بر روی شیشه‌ی مسطح قالب‌ریزی شد و بلافاصله در حمام آب مقطر با دمای ۲۵°C فرو برده و اجازه داده شد تا با جابه‌جایی حلال و غیرحلال جدایی فاز تکمیل شده و غشای تشکیل‌شده به طور کامل از شیشه جدا شود. غشاهای حاصل به‌مدت ۲۴ ساعت در حمام آب مقطر دوم قرارداده شدند تا از خروج کامل حلال از غشا اطمینان حاصل شود. بعد از خروج از حمام آب دوم، غشاها به‌مدت یک روز در دمای محیط قرارداده شد تا خشک شوند. ضخامت غشاهای حاصل ۵ ± ۷۰ μm به‌دست آمده است.



شکل ۱ ساختار شیمیایی (الف) PES و (ب) SPES

Figure 1 Chemical structure of (a) PES and (b) SPES

جدول ۱ کد نمونه و ترکیب غشاهای ساخته‌شده

Table 1 Sample code and composition of fabricated membranes

Sample code	Membrane composition
PES	Pure PES
80P-20SP	80 wt.% PES – 20 wt.% SPES
60P-40SP	60 wt.% PES – 40 wt.% SPES
40P-60SP	40 wt.% PES – 60 wt.% SPES

۲-۳ آزمون‌های مشخصه‌یابی و بررسی خواص

از آزمون تفرق نور پویا (DLS) برای اندازه‌گیری توزیع اندازه‌ی ذرات در امولسیون آب-گازوئیل استفاده شد. دستگاه مورد استفاده برای این آزمون ساخت شرکت فرانسوری Cordouan Tech با مدل VASCO2 بوده است.

از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی مورفولوژی غشا استفاده شد. با استفاده از این آزمون می‌توان مورفولوژی سطح بالایی غشا و نیز سطح مقطع آن را مورد بررسی قرارداد. برای بررسی سطح و مقطع غشاها از دستگاه عکس‌برداری SEM مدل Seron Technology Inc. South korea (AIS2100) استفاده شد. برای آماده‌سازی مقطع غشاها، نمونه‌های خشک ابتدا در آب و سپس در نیتروژن مایع غوطه‌ور می‌شوند، بعد از مدتی نمونه‌ها توسط پنس شکسته می‌شود. نمونه‌های آماده‌شده بر روی نگه‌دارنده از جنس فلز رسانا قرارداده می‌شود و تحت خلأ توسط لایه‌ای از طلا پوشانده می‌شود.

میزان تخلخل غشا بیانگر فضای خالی غشا است. برای محاسبه‌ی میزان تخلخل از رابطه‌ی (۱) استفاده شد. در این رابطه W_w و W_d به‌ترتیب مقدار وزن نمونه در حالت تر و خشک (g)، A مساحت سطح غشا (cm^2)، δ ضخامت غشا (cm) و ρ_w چگالی آب (g/cm^3) است. برای انجام آزمون تخلخل ابتدا غشاهای خشک‌شده را در قطعات ۵ cm × ۵ cm بریده و به‌مدت ۲۴ ساعت در داخل آب مقطر قرارداده تا حفرات داخلی آن کاملاً خیس شوند. سپس غشاهای خیس‌شده را برداشته و آب روی سطح آن را به آرامی و دقت با دستمال پاک کرده و آن را وزن کرده (W_w) سپس برای محاسبه W_d، غشا را به‌مدت یک روز در دسیکاتور نگه داشته و سپس توزین می‌شود [۸].

$$\varepsilon = \frac{W_w - W_d}{A \times \delta \times \rho_w} \times 100 \qquad (۱)$$

متوسط اندازه‌ی حفره‌ها (D_m) را می‌توان با استفاده از رابطه‌ی (۲) تخمین زد که به رابطه‌ی گریوت-الفورد-فری (Guerout-Elford-Ferry) معروف است [۹].

$$D_m = \sqrt{\frac{32 \times (2.9 - 1.75\varepsilon) \times \mu_w \times l \times Q}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \qquad (۲)$$

در رابطه‌ی بالا μ_w گرانروی آب (Pa.s)، l ضخامت غشا (nm)، Q نرخ جریان تراوش آب خالص (m^3/h)، ΔP فشار فرایندی (MPa) و A مساحت سطح مؤثر غشا (m^2) در فرایند فیلتراسیون است.

برای بررسی و شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار غشای آمیزه‌ای PES/SPES از آزمون FTIR استفاده شد. این آزمون به‌کمک دستگاه طیف‌نگار مدل Nicolet Nexus 670 Spectrometer (Madison, WI, USA Nicolet Instrument CO.) در محدوده‌ی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰، در دمای محیط و وضوح cm^{-1} ۴ انجام شد.

برای بررسی اثر آمیزه‌سازی پلیمرها بر مقاومت کششی غشاهای آمیزه‌ای از آزمون کشش استفاده شده است. به این منظور از دستگاه Santam (CGD1-T05C) با حسگر نیرو ثابت ۶kf و سرعت کشش ثابت ۵mm/s برای همه‌ی نمونه‌ها استفاده شد.

برای آزمون دقیق مورفولوژی و توپوگرافی سطح، از میکروسکوپ الکترونی اتمی (AFM) استفاده شد. برای ثبت تصاویر AFM، غشاها در اندازه‌های ۱ cm × ۱ cm بریده شده و بر روی یک شیشه چسب زده شده و زیر میکروسکوپ قرار گرفتند. از سطح غشاها در اندازه پویش‌های ۵ μm × ۵ μm، ۱۰ μm × ۱۰ μm و ۲۰ μm × ۲۰ μm عکس‌برداری انجام شد. از دستگاه AFM Universal SPM (Ambios Technology, USA) در حالت Tapping برای ثبت تصاویر استفاده شده و از نرم‌افزار Gwyddion 2.62 برای تحلیل تصاویر توپوگرافی و به‌دست آوردن اندازه‌ی حفرات سطحی و زبری سطح غشاها استفاده شد.

میزان آب‌دوستی غشاها با اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس قطره‌ی آب و سطح غشا مشخص شد. در این راستا با استفاده از سرنگ یک قطره آب به حجم ۵ میکرولیتر روی سطح نمونه در شرایط محیط قرارگرفت و سپس توسط دوربین مدل Dino-Lite 4113 ساخت کشور تایوان عکسبرداری شد و در نهایت زاویه‌ی تماس غشا و قطره توسط نرم‌افزار ImageJ محاسبه شد. این آزمایش در سه نقطه‌ی مختلف از غشا انجام شده و در نهایت متوسط آن به‌عنوان زاویه‌ی تماس میانگین گزارش شد.

۲-۴ بررسی عملکرد فرایند اولترافیلتراسیون

برای آزمون شار آب، آب خالص با فشار ۱/۵ بار و دمای ۲۵°C از روی سطح غشا در داخل مدول استیل عبور داده می‌شود و میزان جریان تراوشی ۴ مرتبه در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه‌ای توسط ترازو اندازه‌گیری شد. شار ۲۰ دقیقه‌ی آخر به‌عنوان شار نهایی و پایدار غشا در نظر گرفته شد. سپس غشا را از مدول استیل خارج کرده و در داخل مدول پلکسی‌گلس قرارداده و به‌طور مشابه در فشار ۱/۵ بار و دمای ۲۵°C اما این بار تحت فیلتراسیون امولسیون آب-گازوئیل با غلظت ppm ۳۰۰۰ به مدت ۶۰ دقیقه قرارگرفته و جریان تراوشی در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه‌ای جمع‌آوری و توزین شده و شار ۲۰ دقیقه‌ی آخر به‌عنوان شار نهایی و پایدار آب-گازوئیل برای غشا در نظر گرفته می‌شود. سپس برای بررسی خواص ضدگرفتگی غشاها دوباره غشا را از مدول پلکسی‌گلس خارج کرده و در داخل مدول استیل قرار داده و دوباره تحت فیلتراسیون آب خالص در شرایط مشابه با فیلتراسیون اولیه‌ی آب خالص قرار می‌گیرد. با داشتن میزان جریان تراوشی، زمان فیلتراسیون و سطح مؤثر غشاها می‌توان شار آب خالص و آب-گازوئیل از غشاها را با توجه به رابطه‌ی (۳) محاسبه کرد [۱۰].

$$J = \frac{w}{\rho A t} \qquad (۳)$$

در رابطه‌ی بالا w وزن جریان تراوشی (kg)، ρ چگالی آب در دمای محیط (kg/m^3)، A مساحت سطح (m^2) و t فاصله‌ی زمانی (h) است.

به‌منظور ارزیابی عملکرد و میزان تصفیه‌ی پساب، آزمون اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) مایع عبوری از غشاها اندازه‌گیری می‌شود که هم به روش دستی (تیتراسیون) و هم با دستگاه قابل اندازه‌گیری است. در این تحقیق از راکتور و نورسنج مخصوص COD استفاده شد. نمونه‌ها برای قرارگرفتن در راکتور نیاز به آماده‌سازی دارند. راکتور COD ویال‌های مخصوصی حاوی دی‌کرومات‌پتاسیم (عامل اکسیدکننده) دارد. به‌منظور آماده‌سازی نمونه‌ها، ۲ میلی‌لیتر از نمونه‌ها را با سرنگ مخصوص برداشته و در ویال‌های حاوی دی‌کرومات‌پتاسیم ریخته و به‌شدت تکان‌داده می‌شود. سپس ویال‌های آماده‌شده در راکتور COD قرارداده شده و دستگاه در مدت زمان ۲ ساعت و دمای ۱۵۰ °C تنظیم می‌شود. بعد از اتمام زمان موردنیاز، ویال‌ها در دمای محیط قرارداده تا خنک شوند. سپس ویال‌ها در فتومتر قرارداده شده و عدد مورد نظر که همان COD است قرائت می‌شود. درصد کاهش COD از طریق رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۱]:

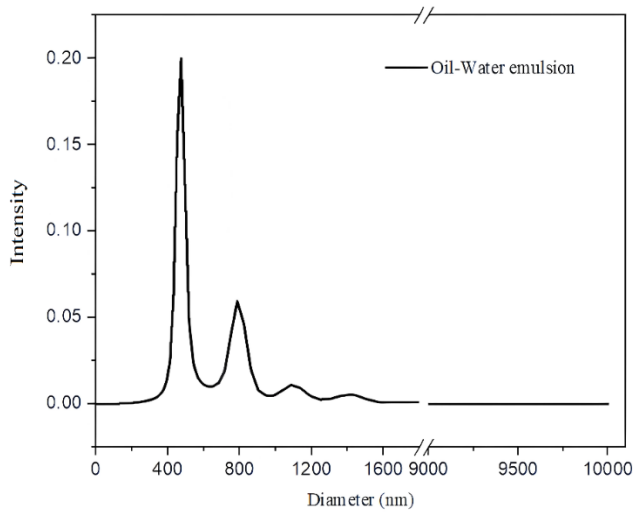
$$\text{COD removal (\%)} = \frac{COD_b - COD_a}{COD_b} \times 100 \qquad (۴)$$

در رابطه‌ی بالا COD_b، مقدار COD خوراک و COD_a، مقدار COD فاز عبوری از غشا است.

۳ بحث و نتایج

۳-۱ توزیع اندازه ذرات گازوئیل

نتایج آزمون DLS نشان داد که امولسیون حاصل شاخص چند پراکندگی (Polydispersity index) برابر با ۰/۲۱ داشت که نشان از پخش مناسب ذرات نفتی در آب بوده و ذرات نفتی اندازه‌ی میانگین برابر با ۵۸۳/۶ نانومتر را داشتند. نمودار توزیع اندازه‌ی ذرات در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲ نمودار توزیع اندازه قطرات گازوئیل در امولسیون آب-گازوئیل

Figure 2 Size distribution diagram of diesel particles in diesel fuel-water emulsion

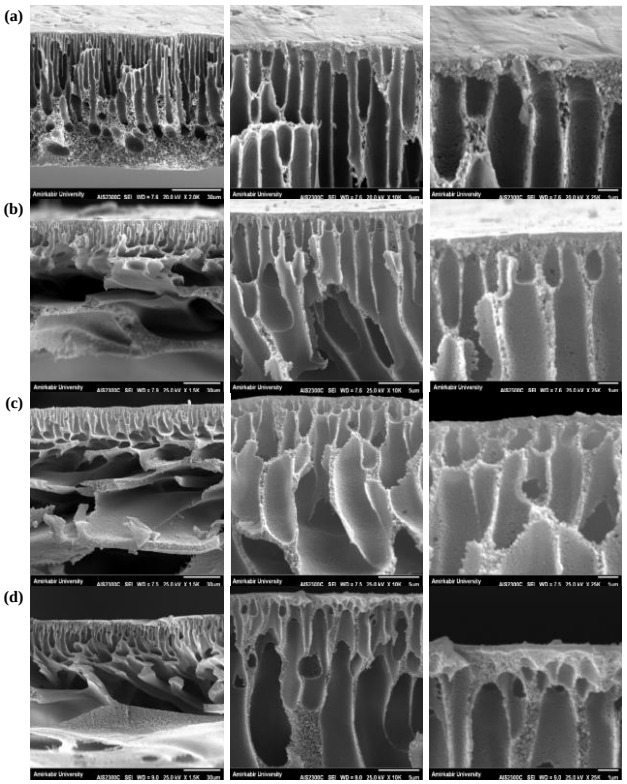
۳-۲ ریخت‌شناسی غشاها

تأثیر افزودن پلیمر SPES و ترکیب درصدهای مختلف آن به محلول پلیمری بر روی مورفولوژی سطح رویین و مقطع غشاهای آمیزه‌ای با استفاده از آزمون SEM بررسی شد. با توجه به شکل ۳ (الف)، سطح مقطع غشای PES خالص به‌صورت نامتقارن بوده و از سه بخش شامل لایه‌ی پوسته‌ی فوقانی، حفرات انگشتی و لایه‌ی پایین اسفنجی تشکیل شده است. با افزودن پلیمر SPES به محلول پلیمری، ساختار سطح غشاهای آمیزه‌ای حاصل به‌طور قابل‌توجهی تغییر کرد (شکل ۳ (ب-د)). به‌طوری که ضخامت پوسته کاهش یافته، حفرات انگشتی درشت‌تر شدند و درشت حفره‌ها ظاهر شدند؛ با این وجود، لایه‌ی زیرین غشاهای آمیزه‌ای نیز مشابه با غشای PES حالت اسفنجی داشتند. به‌طور کلی دو عامل سینتیک و ترمودینامیک، مورفولوژی غشاها را کنترل کردند. منظور از سینتیک، اثر گرانروی محلول پلیمری بر نرخ تبادل حلال و غیرحلال بوده و منظور از ترمودینامیک پارامترهای حلالیت هانسن (Hensen solubility parameter) بین ترکیب سه‌تایی پلیمر/حلال/غیرحلال است [۱۲].

با افزایش ترکیب درصد پلیمر SPES، درجه‌ی سولفوناسیون در پلیمر افزایش می‌یابد و موجب می‌شود آب بیشتری برای جدایش فازی مورد نیاز بوده و موجب تأخیر در انجام جدایش فازی شده و ساختار غشا به اسفنجی نزدیک شود. در مقابل، افزایش ترکیب درصد پلیمر SPES در محلول پلیمری منجر به کاهش گرانروی محلول شد. این کاهش گرانروی را می‌توان به تخریب زنجیره‌های پلیمری PES در حین واکنش سولفوناسیون و کاهش جرم مولکولی آن نسبت داد. همچنین حضور گروه‌های سولفونیک‌اسید، منجر به تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی در زنجیره‌های SPES می‌شود. بنابراین ممانعت فضایی گروه‌های سولفونیک‌اسید و پیوند هیدروژنی بین مولکولی منجر به شکست زنجیره‌ای پلیمری و تضعیف انباشت پیوند پای (π-π stacking) میان حلقه‌های آروماتیک شده و در نتیجه گرانروی محلول کاهش می‌یابد. در نتیجه، نرخ تبادل بین حلال و غیرحلال افزایش یافته و جدایش فازی با سرعت بیشتری انجام گرفته و منجر به تشکیل پوسته‌ی متخلخل و حفرات انگشتی در لایه‌ی زیرین

می‌شود [۶]. از طرف دیگر، پلیمر SPES ماهیت آب‌دوستی دارد و به‌طور نسبی در آب حل می‌شود. بنابراین بعد از کشیدن فیلم پلیمری و فرو بردن آن در حمام انعقاد، بخشی از پلیمر SPES حین تشکیل غشا از ساختار فیلم پلیمری خارج شده و به داخل آب منتقل می‌شود. درنتیجه، فضاهای خالی در ساختار غشا برجای می‌ماند که همان درشت حفره‌ها هستند. حضور این درشت حفره‌ها باعث افزایش شار آب یا پساب عبوری از غشاها می‌شوند.

با توجه به شکل ۳ (ب)، درشت حفره‌ها در مقطع غشای 80P-20SP ظاهر شدند و حفرات انگشتی این غشا نسبت به غشای PES اولیه بزرگ‌تر شد. به‌علاوه، با افزایش درصد بارگذاری پلیمر SPES، تعداد و اندازه‌ی این درشت حفره‌ها در مقطع غشای 60P-40SP (شکل ۳ (ج)) بیشتر شد که حاکی از خروج بیشتر پلیمر SPES در حین فرایند انعقاد بود و حفرات انگشتی نیز نسبت به غشای 80P-20SP بزرگ‌تر شدند. اما، در ادامه با افزایش درصد بارگذاری پلیمر SPES، در نمونه‌ی 40P-60SP (شکل ۳ (د)) روند افزایش اندازه‌ی حفرات انگشتی و درشت‌حفره‌ها قطع شد. احتمال می‌رود با توجه به میزان بالای درصد بارگذاری SPES، عامل ترمودینامیک بر سینتیک غالب شده و فیلم پلیمری برای جامدشدن به جذب آب بالایی نیاز داشته و جدایش فازی را به تأخیر اندازد و با وجود خروج بخشی از پلیمر SPES از ساختار غشا و تشکیل حفرات انگشتی و درشت‌حفره‌ها، دیواره‌ی حفرات انگشتی این غشا ضخیم‌تر شده و به ساختار اسفنجی نزدیک شود. در مورد ضخامت پوسته‌ی غشا روند فوق تکرار شد و با افزایش بارگذاری پلیمر SPES تا ۲۰ و ۴۰ درصد وزنی، ضخامت پوسته کمتر شده، در درصد وزنی ۶۰ این ضخامت دوباره افزایش یافت. پوسته‌ی این غشا ساختار اسفنجی داشت.

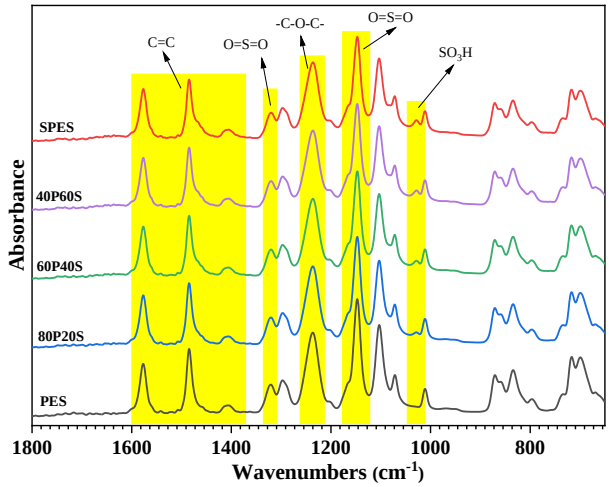


شکل ۳ تصاویر SEM از سطح مقطع غشاهای ساخته‌شده (الف) PES، (ب) 80P-20SP، (ج) 60P-40SP و (د) 40P-60SP

Figure 3 The SEM images of the cross-section of synthetic membranes (a) PES, (b) 80P-20SP, (c) 60P-40SP, and (d) 40P-60SP

۳-۳ ریخت‌شناسی غشاها

نتایج آزمون FTIR از غشاهای ساخته‌شده در شکل ۴ نشان داده شده است. قله مربوط به O=S=O در عدد موج ۱۱۴۷ cm^{-1}، قله گروه اتری C-O-C در عدد موج حدود ۱۲۳۶ cm^{-1} و قله‌های مربوط به C=C حلقه‌ی آروماتیک در عدد موج‌های حدود ۱۴۰۷ cm^{-1}، ۱۴۸۵ و ۱۵۷۷ در هر دو پلیمر PES و SPES مشاهده شد [۱۳]. قله شاخصه مربوط به گروه عاملی سولفونیک‌اسید (SO_3H) پلیمر SPES در عدد موج ۱۰۲۸ cm^{-1} مشاهده شد که در پلیمر PES اثری از آن وجود نداشت. با افزایش درصد بارگذاری پلیمر SPES، قله شاخصه‌ی ۱۰۲۸ cm^{-1} مربوط به گروه سولفونیک اسید در غشاهای آمیزه‌ای افزایش یافت که نشان‌دهنده‌ی روند افزایش تعداد گروه‌های سولفونیک‌اسید است [۱۴]. تغییرات جذب قله‌های شاخصه‌ی ۱۴۰۷، ۱۴۸۵ و ۱۵۷۷ cm^{-1} مربوط به پلیمرهای PES و SPES نشان می‌دهد که جذب این قله‌ها در غشاهای آمیزه‌ای نسبت به غشای خالص PES کمتر بود که نشان‌دهنده‌ی تشکیل گروه‌های هیدروکسیل در سطح غشا است که مانع جذب بیشتر قله‌های شاخصه‌ی PES شد.



شکل ۴ مقایسه‌ی طیف FTIR پلیمر SPES و غشاهای ساخته‌شده در محدوده عدد موج ۱۸۰۰-۶۵۰ cm^{-1}

Figure 4 Comparison of FTIR spectra of SPES polymer and fabricated membranes in the wavenumber range of 650-1800 cm^{-1}

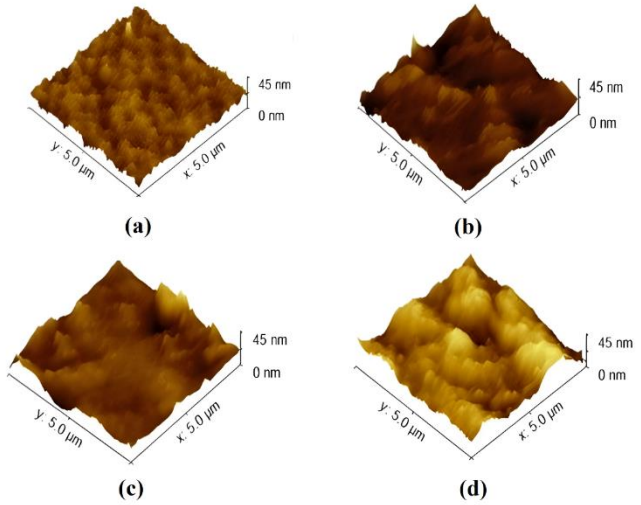
۳-۴ بررسی توپوگرافی سطحی غشاها

تصاویر AFM از بررسی توپوگرافی سطحی غشاهای ساخته‌شده با ترکیب درصد متفاوت از PES/SPES در شکل ۵ نشان داده شده است. همچنین در جدول ۲ زبری متوسط سطح غشاها آورده شده است. همان‌طورکه مشاهده می‌شود، غشای PES خالص ساختار سطحی یکنواختی دارد، اما با افزودن پلیمر SPES سطح غشای 80P-20SP از یکنواختی خارج شده و با توجه به حضور گروه‌های هیدروکسید و تشکیل پیوندهای جدید، زبری سطح این غشا نسبت به PES خالص افزایش یافت. این روند ادامه پیدا می‌کند و این افزایش زبری در غشای 60P-40SP چشمگیر می‌شود.

۳-۵ خواص مکانیکی غشاها

نتایج آزمون بررسی خواص مکانیکی در شکل ۶ نشان داده شده است. غشاهای آمیزه‌ای مقاومت مکانیکی کمتری نسبت به غشای PES داشتند. حضور گروه‌های سولفونه در زنجیره‌ی اصلی پلیمر SPES منجر به انبساط

ماتریس پلیمری آن می‌شود که موجب می‌شود خواص مکانیکی این پلیمر نسبت به پلیمر PES کاهش یابد [۱۵]. فضای خالی ماتریس پلیمری در غشاهای آمیزه‌ای نسبت به غشای PES افزایش یافته و قابلیت تحرک زنجیرهای مولکولی بیشتر شد و ساختار غشا با نیروی کمتر در غشاهای آمیزه‌ای نسبت به غشای PES به نقطه شکست رسید که درنهایت منجر به کاهش مقاومت مکانیکی غشا شد [۱۶-۱۷]. با توجه به تصاویر SEM در شکل ۳، از مقایسه‌ی درشت‌حفره‌های موجود در غشاهای آمیزه‌ای مشاهده شد که با افزایش درصد پلیمر SPES از ۰ به ۲۰ و سپس ۲۰ به ۴۰، تعداد و اندازه‌ی درشت حفره‌ها بیشتر می‌شود؛ اما با افزایش درصد پلیمر SPES از ۴۰ به ۶۰، اندازه و تعداد این درشت حفره‌ها کاهش پیدا می‌کند. حضور فضاهای خالی بیشتر در سطح مقطع غشا مقاومت مکانیکی آن را کاهش می‌دهد که این مشاهده کاملاً با نتایج به‌دست‌آمده از آزمون خواص مکانیکی و نتایج ارائه‌شده در جدول ۳ هم‌خوانی دارد.



شکل ۵ توپوگرافی سطحی از غشاهای (الف) PES، (ب) 80P-20SP، (ج) 60P-40SP و (د) 40P-60SP

Figure 5 Surface topography of (a) PES, (b) 80P-20SP, (c) 60P-40SP, and (d) 40P-60SP membranes

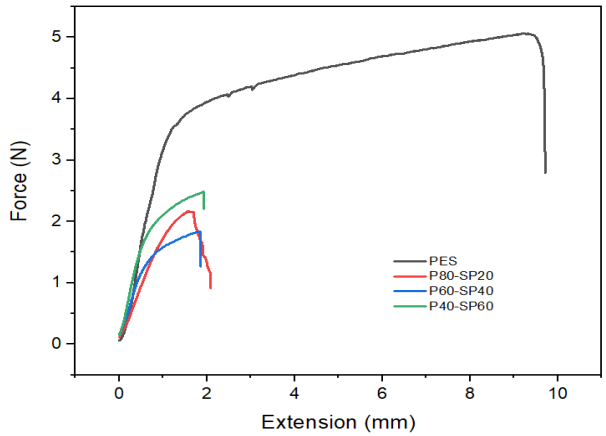
جدول ۲ نتایج زبری متوسط سطح غشاها با آزمون AFM

Table 2 The results of the average surface roughness of the membranes by the AFM test

Membrane	Average Surface Roughness (nm)
PES	3.01
80P-20SP	3.10
60P-40SP	3.32
40P-60SP	5.19

۳-۶ بررسی میزان آب‌دوستی غشاها

همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، با افزودن SPES به داخل محلول پلیمری، زاویه‌ی تماس با آب در سطح غشا کاهش یافته و منجر به افزایش آب‌دوستی غشا شد. این روند کاهش زاویه‌ی تماس با افزایش درصد بارگذاری SPES ادامه پیدا کرده و از ۶۸ درجه برای غشای PES تا ۵۴ درجه برای غشای 40P-60SP رسید.



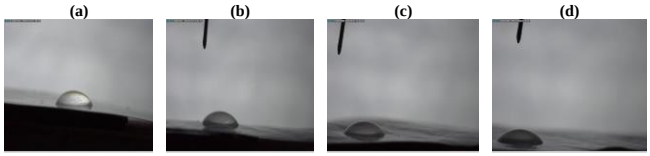
شکل ۶ نمودار نیروی تنشی نسبت به ازدیاد طول برای بررسی مقاومت مکانیکی غشاهای ساخته‌شده

Figure 6 Diagram of tension force versus elongation to investigate the mechanical strength of the synthesized membranes

جدول ۳ نیروی وارده و ازدیاد طول شکست برای غشاهای ساخته‌شده

Table 3. Applied force and elongation at break for the fabricated membranes

Membrane	Force (N)	Elongation at break (mm)
PES	5.063	9.668
80P-20SP	2.168	2.083
60P-40SP	1.838	1.848
40P-60SP	1.929	2.479



شکل ۷ تصاویر آزمون زاویه تماس آب غشاهای ساخته‌شده (الف) PES، (ب) 80P-20SP، (ج) 60P-40SP و (د) 40P-60SP

Figure 7 The images of water contact angle analysis of the synthesized membranes (a) PES, (b) 80P-20SP, (c) 60P-40SP, and (d) 40P-60SP

۳-۷ میزان تخلخل و اندازه‌ی متوسط حفرات غشاها

حضور SPES منجر به افزایش چشمگیر تخلخل در غشاهای آمیزه‌ای نسبت به غشای PES شد که دلیل آن را می‌توان به حضور درشت‌حفره‌ها و جذب آب (Water uptake) بالای غشاهای آمیزه‌ای نسبت داد [۵]. بیشترین تخلخل مربوط به غشای 60P-40SP بود و تخلخل غشای 40P-60SP نسبت به غشای 60P-40SP با توجه به توضیحات گفته شده در بخش SEM کاهش یافت. غشاهای آمیزه‌ای به‌دلیل مقاومت مکانیکی پایین خود نسبت به غشای PES خالص، تحت فشار فیلتراسیون، دچار فشردگی و با گذشت زمان در فیلتراسیون آب خالص با افت شار مواجه شدند. به‌منظور دخالت ندادن تأثیرات فشردگی غشاها در تعیین اندازه‌ی متوسط حفرات غشا، شار آب خالص ۳۰ ثانیه‌ی اول هر غشا گزارش شده و این داده‌های شار در فرمول محاسبه‌ی اندازه‌ی حفرات جایگذاری شدند. نتایج آزمون تخلخل، شار ۳۰

ثانیه‌ی اول غشاهای آمیزه‌ای و اندازه‌ی متوسط حفرات غشا در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴ تخلخل، شار آب خالص و اندازه‌ی متوسط حفرات غشاهای آمیزه‌ای با ترکیب درصدهای مختلف از PES/SPES.

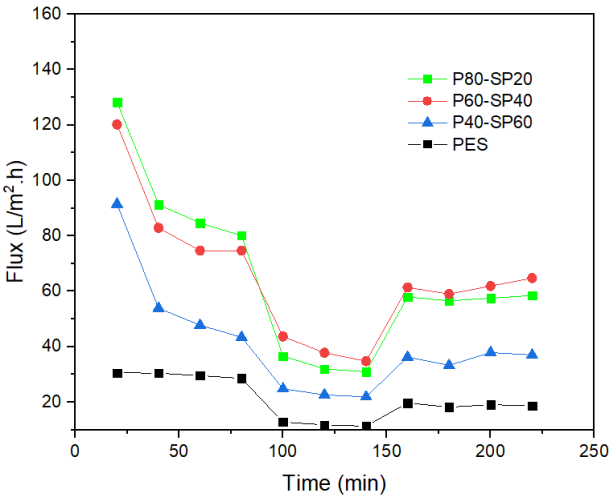
Table 4 Porosity, pure water flux, and average pore size of different PES/SPES blend membranes

Memebrane	Porosity (%)	Pure water flux ($L.m^{-2}.h^{-1}$)	Average pore size (nm)
PES	22	19	28.1
80P-20SP	68	453	64.9
60P-40SP	83	411	51.4
40P-60SP	81	274	43

۳-۸ عملکرد جداسازی و شار عبوری غشاها

تغییرات شار غشاهای ساخته‌شده با گذشت زمان در فیلتراسیون سه مرحله‌ای در شکل ۸ نشان داده شده است. عملکرد جداسازی غشاها با استفاده از فیلتراسیون آب خالص اولیه، امولسیون آب-گازوئیل و آب خالص ثانویه بررسی شد که در جدول ۵ ارائه شده است. شار آب و پساب غشاهای آمیزه‌ای نسبت به غشای PES خالص بهبود چشمگیری پیدا کرد. غشاهای آمیزه‌ای شار بالایی در دقایق اولیه داشتند و در طول فیلتراسیون ۸۰ دقیقه‌ای با آب خالص، این غشاها افت شار بالایی را در مقایسه با غشای PES داشتند. غشای PES با وجود شار پایین، پایداری شار آن در طول ۸۰ دقیقه‌ی اول نسبت به غشاهای آمیزه‌ای بهتر بود که دلیل این امر را می‌توان به اثرات بالای فشردگی برای غشاهای آمیزه‌ای نسبت داد. دلیل فشردگی بالای غشاهای آمیزه‌ای تحت فشار فیلتراسیون را می‌توان به حضور درشت حفره‌ها طبق تصاویر SEM و مقاومت مکانیکی پایین آن‌ها طبق نتایج آزمون مقاومت مکانیکی نسبت داد. با افزودن پلیمر SPES به داخل محلول پلیمری در غشای 80P-20SP به‌دلیل حضور درشت‌حفره‌ها در ساختار مقطع 80P-20SP و آب‌دوست‌تر شدن این غشا نسبت به غشای PES خالص، شار آب و پساب غشای 80P-20SP نسبت به غشای PES بهبود چشمگیری پیدا کرد و شار آب خالص اولیه و آب-گازوئیل نهایی آن به‌ترتیب از $L.m^{-2}.h^{-1}$ ۱۸/۷۳ و $L.m^{-2}.h^{-1}$ ۱۱/۳۵ برای غشای PES تا $L.m^{-2}.h^{-1}$ ۵۸/۵۲ و $L.m^{-2}.h^{-1}$ ۳۰/۹۷ برای غشای 80P-20SP افزایش پیدا کرد [۱۸]. بیشترین شار آب-گازوئیل مربوط به غشای 60P-40SP بود که این غشا نسبت به بقیه‌ی غشاها حفرات انگشتی و درشت حفره‌های درشت‌تر و پوسته‌ی نازک‌تری دارد. با افزایش بیشتر درصد بارگذاری پلیمر SPES برای غشای 40P-60SP ، شار آب و پساب این غشا نسبت به دیگر غشاهای آمیزه‌ای کاهش پیدا کرد که دلیل آن را می‌توان به افزایش ضخامت پوسته و اسفنجی شدن دیواره‌ی حفرات انگشتی و کاهش اندازه‌ی حفرات انگشتی و درشت حفره‌ها نسبت داد.

بعد از انجام فیلتراسیون آب-گازوئیل، غشاها یک بار دیگر تحت فیلتراسیون آب خالص قرار گرفتند تا اثرات ضدگرفتگی غشاها مشخص شود که این اثر با استفاده از نسبت بازیابی شار بررسی می‌شود که از تقسیم شار آب خالص ثانویه‌ی نهایی به شار آب خالص اولیه‌ی نهایی به دست می‌آید. با افزایش درصد بارگذاری SPES از صفر تا ۶۰ درصد، نسبت بازیابی شار این غشاها از ۶۵ درصد برای PES خالص تا ۸۸ درصد برای غشای 40P-60SP افزایش پیدا کرد که دلیل آن را می‌توان به سطح آب‌دوست غشای 40P-60SP و حضور بیشتر گروه‌های سولفونه در مقایسه با غشاهای دیگر نسبت داد.



شکل ۸ شار آب خالص اولیه، پساب آب-گازوئیل و آب خالص ثانویه برای غشاهای PES/SPES با ترکیب درصدهای مختلف

Figure 8 The primary pure water flux, water-oil flux, and secondary pure water flux for the PES/SPES membranes with different compositions

جدول ۵ عملکرد جداسازی آب-گازوئیل غشاهای ساخته‌شده بر مبنای شار عبوری و اثرات ضد گرفتگی

Table 5 Oil-water separation performance of the fabricated membranes based on the flux and antifouling effects

Membrane	Final primary water flux ($L.m^{-2}.h^{-1}$)	Final oil-water flux ($L.m^{-2}.h^{-1}$)	Final secondary water flux ($L.m^{-2}.h^{-1}$)	Flux recovery ratio (%)	COD removal (%)
PES	28.58	11.35	18.73	65	99.3
80P-20SP	80.14	30.97	58.52	73	98.9
60P-40SP	74.68	34.78	64.76	84	99.3
40P-60SP	43.45	21.92	37.05	88	99.6

۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش از مخلوط پلیمرهای PES به‌دلیل خواص مکانیکی و پایداری مناسب آن و SPES به‌دلیل ماهیت آب‌دوست آن برای ساخت غشا استفاده شد. حضور SPES در محلول پلیمری با نسبت ۸۰/۲۰ برای PES/SPES منجر به تشکیل درشت حفره‌ها و حفرات انگشتی درشت‌تر و تخلخل بالاتر نسبت به غشای PES شده و ضخامت پوسته‌ی غشا کاهش یافت. با افزایش درصد بارگذاری SPES تا ۴۰ درصد این روند ادامه پیدا کرد، اما در بارگذاری ۶۰ درصد، به‌دلیل غالب‌شدن اثر ترمودینامیک به سینتیک و نیاز به جذب بالای آب برای پلیمر SPES، جدایش فازی به تأخیر افتاده و علاوه‌بر افزایش ضخامت پوسته‌ی غشا، دیواره‌ی حفرات انگشتی این غشا به‌حالت اسفنجی نزدیک شده و تخلخل غشا مقداری کاهش یافت. افزایش درصد بارگذاری SPES از ۰ تا ۶۰ درصد به‌طور پیوسته منجر به افزایش آب‌دوستی سطح غشاها و افزایش زبری سطحی غشاها شده اما مقاومت مکانیکی غشاها را کاهش داد. غشاهای آمیزه‌ای تحت فیلتراسیون آب و پساب قرار گرفتند و مشاهده شد که افزایش بارگذاری SPES تا ۲۰ و ۴۰ درصد منجر به افزایش

شار شده و در بارگذاری ۶۰ درصد شار کاهش یافت که دلیل این امر تفاوت در ساختار سطح مقطعی غشاها و اندازه‌ی درشت حفره‌ها، حفرات انگشتی و ضخامت پوسته‌ی غشا است. همچنین با افزایش درصد بارگذاری SPES، نسبت بازیابی شار غشاها به‌طور پیوسته افزایش یافت که این امر نتیجه‌ی افزایش پیوسته‌ی آب‌دوستی سطح غشاها است. غشای حاوی ۴۰ درصد وزنی پلیمر SPES بیشترین شار آب-گازوئیل را داشت و از طرفی غشای حاوی ۶۰ درصد وزنی پلیمر SPES بیشترین آب‌دوستی را داشته است.

مراجع

1. Crini G., and Lichtfouse E., Advantages and Disadvantages of Techniques Used for Wastewater Treatment, *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 145-155, 2019.
2. Putatunda S., Bhattacharya S., Sen D., and Bhattacharjee C., A Review on the Application of Different Treatment Processes for Emulsified Oily Wastewater, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(5), 2525-2536, 2019.
3. Abuhasel K., Kchaou M., Alquraish M., Munusamy Y., and Jeng Y. T., Oily Wastewater Treatment: Overview of Conventional and Modern Methods, Challenges, and Future Opportunities, *Water*, 13(7), 980, 2021.
4. Matindi C.N., Hu M., Kadanyo S., Ly Q.V., Gumbi, N.N., Dlamini, D.S., Li, J., Hu, Y., Cui, Z., and Li, J.,. Tailoring the Morphology of Polyethersulfone/Sulfonated Polysulfone Ultrafiltration Membranes for Highly Efficient Separation of Oil-In-Water Emulsions Using TiO_2 Nanoparticles, *Journal of Membrane Science*, 620, 118868, 2021.
5. Rahimpour A., Madaeni S. S., Ghorbani S., Shockravi A., and Mansourpanah, Y., The influence of sulfonated polyethersulfone (SPES) on surface nano-morphology and performance of polyethersulfone (PES) membrane, *Applied surface science*, 256(6), 1825-1831, 2010.
6. Tavangar T., Zokaee Ashtiani F., and Karimi M., Morphological and Performance Evaluation of Highly Sulfonated Polyethersulfone/Polyethersulfone Membrane for Oil/Water Separation, *Journal of Polymer Research*, 27, 1-12, 2020.
7. Sadeghi, I., Aroujalian, A., Raisi, A., Dabir, B., and Fathizadeh, M., Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona air plasma for separation of oil/water emulsions, *Journal of Membrane Science*, 430, 24-36, 2013.
8. Mokarizadeh H., and Raisi A., Industrial Wastewater Treatment using PES UF Membranes Containing Hydrophilic Additives: Experimental and Modeling of Fouling Mechanism, *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101701, 2021.
9. Li, J.F. Xu Z.L., Yang H., Feng C.P., and Shi J.H., Hydrophilic Microporous PES Membranes Prepared by PES/PEG/DMAc Casting Solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 107(6), 4100-4108, 2008.
10. Abdorrezaee Z., and Raisi A., A hybrid ultrafiltration/nanofiltration/pervaporation membrane process for intensifying the refining of crude canola oil and solvent recovery, *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 169, 108598, 2021.
11. Federation W.E., APH Association, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association (APHA): Washington, DC, *USA*, 21, 2005.
12. Sadrzadeh M., and Bhattacharjee S., Rational Design of Phase Inversion Membranes by Tailoring Thermodynamics and Kinetics of Casting Solution using Polymer Additives, *Journal of Membrane Science*, 441, 31-44, 2013.
13. Noel Jacob K., Senthil Kumar S., Thanigaivelan A., Tarun M., and Mohan D., Sulfonated Polyethersulfone-based Membranes for Metal Ion Removal via a Hybrid Process, *Journal of Materials Science*, 49, 114-122, 2014.
14. Widhyahrini K., Handayani N., Wahyuningrum D., and Radiman C.L., The Synthesis of Sulfonated Polyethersulfone (SPES) and the Preparation of its Membranes as Matrix in the Immobilization of Candida Antarctica Lipase B (Cal-B), *Polymer Bulletin*, 77, 3735-3748, 2020.
15. Arumugham T., Kaleekkal N.J., and Doraiswamy M., Development of New Hybrid Ultrafiltration Membranes by Entanglement of Macromolecular PPSU-SO_3H Chains: Preparation, Morphologies, Mechanical Strength, and Fouling Resistant Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 132(20), 2015.
16. Khodabakhshi M. R., and Goodarzi,V., Preparing and analysis an innovative membrane based on polyethersulfone/sulfonated polyethersulfone/organically modified nanoclay: Ability to heavy metal removal, *Materials Today Communications*, 26, 101957, 2021.
17. Guan R., Zou H., Lu D., Gong C., and Liu Y., Polyethersulfone Sulfonated by Chlorosulfonic Acid and its Membrane Characteristics, *European Polymer Journal*, 41(7), 1554-1560, 2005.
18. Hosseini S.S., Fakharian Torbati S., Alaei Shahmirzadi M.A., and Tavangar T., Fabrication, Characterization, and Performance Evaluation of Polyethersulfone/TiO_2 Nanocomposite Ultrafiltration Membranes for Produced Water Treatment, *Polymers for Advanced Technologies*, 29(10), 2619-2631, 2018.