

مروری بر عوامل موثر بر پایداری غشای مایع امولسیون پیکرینگ با رویکرد صنعت نفت

سمانه قنبرلو، علی نعمت‌الزاده*، عزیز بابور، گروه مهندسی شیمی دانشگاه محقق اردبیلی ■ ماندانا امیری، گروه شیمی دانشگاه محقق اردبیلی
■ مسعود علی‌کبرلو، گروه شیمی تجزیه دانشگاه ارومیه

چکیده

تصفیه‌ی پساب‌های نفتی به‌منظور کاهش میزان آلاینده‌های موجود در آن، پیش از رهاسازی در محیط زیست و برای استفاده‌ی مجدد، امری ضروری است. غشای مایع امولسیونی با توجه به مساحت بالای انتقال جرم، توانایی حذف و انتخاب‌پذیری بالا و نیاز به مقادیر کم از حلال‌های آلی، یک روش امیدبخش برای جداسازی موادی مانند فلزات سنگین، اسیدهای ضعیف، بازها، گونه‌های غیرآلی و هیدروکربن‌ها است. ظرفیت کاربرد این روش در جداسازی فلزات سنگین در واحدهای نمک‌زدایی نفت یا جداسازی روغن از پساب‌های صنعت نفت بسیار قابل توجه است. یکی از فواید استفاده از غشاهای مایع، ویژگی انتخاب‌پذیری بالای آنها است و با استفاده از مواد حامل می‌توان به انتقال جرم سریع و حتی در خلاف جهت گرادیان غلظت به جداسازی‌های موردنظر دست یافت. عمده‌ترین مشکل غشای مایع امولسیونی، عدم پایداری آنهاست. در برخی موارد برای پایداری این غشاها به‌جای سورفکتانت از نانوذرات استفاده می‌شود که از آنها به‌عنوان پیکرینگ امولسیون یاد می‌شود. در این پژوهش مروری، به بررسی عوامل موثر بر پایداری غشای مایع پیکرینگ امولسیونی مانند روش‌های امولسیون‌سازی، اثر سورفکتانت یا نانوذرات، اثر حامل، اثر فاز داخلی، PH محلول آبی، قطبیت روغن و نسبت حجمی آب/روغن با جزئیات بیشتری پرداخته و نتایج حاصل از پژوهش‌های مختلف، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

اطلاعات مقاله

تاریخ ارسال نویسنده: ۹۹/۰۴/۱۷
تاریخ ارسال به داور: ۹۹/۰۴/۲۱
تاریخ پذیرش داور: ۹۹/۰۶/۰۱

واژگان کلیدی:

غشای مایع امولسیونی پیکرینگ، امولسیون آب و روغن، پساب نفتی، پایداری امولسیون.

مقدمه

آزمایش‌های فیلتراسیون بررسی شد. نتیجه این بود که توانایی غشای پلیمری مولکول‌نگاری شده ۲/۲۷ برابر بیشتر از غشای پلیمری بدون مولکول‌نگاری بود. [۳] بنابراین، پیدا کردن یک راه ساده‌تر و ارزان‌تر می‌تواند بسیار قابل توجه باشد. در یک فرآیند جداسازی، مقاصد مختلف از جمله تغلیظ، تصفیه، تفکیک و جابه‌جایی تعادل باید در نظر گرفته شود. در این راستا، غشاها برای جداسازی گونه‌های مختلف مواد در حالت جامد، مایع و گاز، توسعه یافته‌اند. جداسازی با غشا در مقایسه با روش‌های دیگر مانند تقطیر، جذب، تبلور و استخراج مایع-مایع، مدرن‌تر است و استفاده از آن با توجه به کارایی و سهولت استفاده، در دو دهه‌ی اخیر توسعه یافته است. [۴] به‌طور کلی، جداسازی غشایی می‌تواند زمانی که غلظت مواد بسیار کم است، کارآمد باشد. [۵] غشا به‌عنوان یک فاز که اجزای خوراک به‌صورت انتخابی از آن عبور می‌کنند، تعریف می‌شود. به‌عبارت بهتر، غشا به‌عنوان فاز جداکننده‌ی اجزای خوراک که با سرعت‌های متفاوت از آن عبور می‌کنند، عمل می‌کند. در این روش، معمولاً تغییر فازی صورت نمی‌گیرد و محصولات نیز در همدیگر قابل امتزاج هستند. [۴] غشاها به دو صورت عمده‌ی غشاهای سنتزی (مصنوعی) و غشاهای بیولوژیکی (طبیعی) هستند که غشاهای سنتزی شامل غشاهای پلیمری، سرامیکی، فلزی و مایع می‌باشند. [۶]

صنعت نفت و گاز یک بازار چند میلیارد دلاری است که زندگی هر شخصی را تاکنون تحت‌تاثیر قرار داده است. این صنعت از ماشین‌سواری و تولید برق گرفته تا قدم زدن در آسفالت یا استفاده از محصولات پلیمری مانند پلاستیک را تحت‌تاثیر قرار می‌دهد. [۱] فاضلاب روغنی به‌عنوان خطرناک‌ترین شکل زیست‌محیطی شناخته شده است. فاضلاب روغنی موضوع جدیدی در آلودگی آب نیست. مقادیر زیادی فاضلاب روغنی از پساب صنایع غذایی، نساجی، نفت و گاز، صنایع پتروشیمی‌فرآوری و صنایع فلزات به رودخانه‌ها تخلیه می‌شوند. فاضلاب روغنی غیر از سمی بودن، حاوی نفت، فنل‌ها و هیدروکربن‌های چندقطبی است که می‌تواند رشد حیوانات و گیاهان را مختل کرده و در مورد انسان، این آلاینده‌ی خطرات جهش و سرطان را ایجاد می‌کند. [۲]

از کاربردهای انواع غشا برای تصفیه‌ی ترکیبات نفتی، می‌توان به کار سحر قاسمی و همکارانش اشاره کرد. در کار آنها غشای مولکول‌نگاری شده با استفاده از پلی‌سولفون برای حذف هدفمند هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای از پساب پتروشیمی به روش انحراف فازی تهیه شد و نفتالین به‌عنوان آلاینده‌ی مدل انتخاب شد. خصوصیات انتخابی غشای پلیمری ساده و مولکول‌نگاری شده با مقایسه‌ی توانایی هر کدام در جداسازی نفتالین از طریق

* نویسنده‌ی عهد‌دار مکاتبات (nematollahzadeha@uma.ac.ir)

یکی از فواید استفاده از غشاهای مایع، ویژگی انتخاب‌پذیری بالای آنها است که با استفاده از مواد حامل برای مکانیسم انتقال می‌توان به جداسازی‌های موردنظر دست یافت. هرچند غشاهای مایع دارای بازدهی بالا هستند اما مشکل عدم پایداری دارند. [۱۱] برای افزایش سطح پایداری این غشاها به سه صورت غشاهای امولسیون (ELM^۵)، پشتیبانی شده (SLM^۶) و جریانی (FLM^۷) توسعه یافته‌اند. در غشاهای امولسیونی از سورفکتانت‌ها^۸ برای پایداری امولسیون استفاده می‌شود. در غشا نوع پشتیبانی شده، از مایعی در داخل یک جامد متخلخل با حفراتی در حد میکرون استفاده می‌شود و در غشا جریانی هم، جریان مایع‌مایع به صورت پیوسته برقرار بوده و حفرات را همواره پر نگه می‌دارد. [۴]

غشا ELM یک روش امیدبخش برای جداسازی ناخالصی‌ها مانند فلزات، اسیدهای ضعیف، بازها، گونه‌های غیرآلی و هیدروکربن‌ها، با توجه به مساحت بالای انتقال جرم، توانایی حذف و انتخاب‌پذیری بالا و نیاز به مقادیر کم از حلال‌های آلی است. ظرفیت کاربرد این روش در جداسازی فلزات سنگین در واحدهای نمک‌زدایی نفت یا جداسازی روغن از پساب‌های صنعت نفت بسیار قابل توجه است. در فرآیند ELM، هر دو مرحله استخراج و عاری‌سازی به‌طور هم‌زمان در یک مرحله ترکیب شده‌اند که منجر به تصفیه (خالص‌سازی) و تغلیظ املاح می‌شود. [۱۲] از زمانی که ELM توسط لی^۹ در سال ۱۹۶۸ [۱۳] ابداع شد، استفاده از این فرآیند برای تصفیه فلزات سنگین و نیز هیدروکربن‌ها توجه بسیاری از محققان را جلب کرده است. حجم کم تجهیزات و انجام هر دو فرآیند استخراج و عاری‌سازی در یک مرحله، از مزایای این فرآیند است. فرآیند ELM می‌تواند تا ۴۰ درصد ارزان‌تر از استخراج با حلال باشد. اگر چه غشا مایع امولسیونی به دلیل سادگی، انتخاب‌پذیری بالا، استخراج سریع و مصرف پایین انرژی برجسته شده است، عملیات تجاری‌سازی آن به دلیل ناپایداری امولسیون و مشکل شکست امولسیون پس از فرآیند استخراج، محدود شده است. [۱۴]

ELM به‌طور کلی از سه مرحله تشکیل شده است. اولین گام، آماده‌سازی امولسیون است که در آن امولسیون با مخلوط کردن فاز غشا و فاز داخلی مانند آب در روغن، که آب به‌صورت قطرات ریز یا ذرات پراکنده در روغن است، تهیه می‌شود. گام دوم، نفوذ املاح از طریق فاز غشا از فاز خوراک به فاز داخلی (دریافت‌کننده) از طریق تماس سطحی بین امولسیون و فاز خارجی (خوراک) شامل نمونه‌ی استخراجی می‌باشد. گام سوم، جداسازی امولسیون و فاز خارجی پس از شکست امولسیون برای بازیابی فاز غشا است. [۱۵]

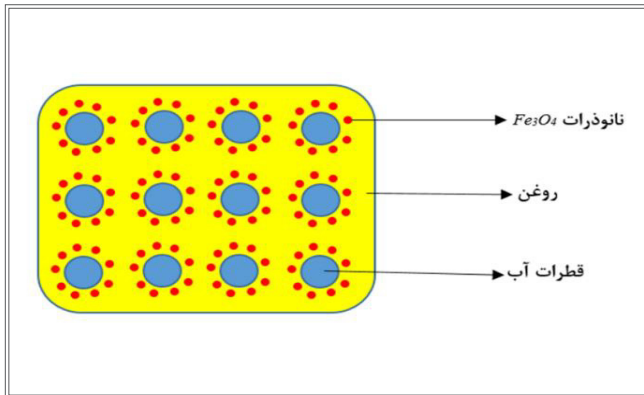
به دلیل وجود سورفکتانت‌های طبیعی یا آسفالتین‌ها در روغن، گاهی اوقات امولسیون‌های آب در روغن بسیار پایداری داخل روغن تولید شده، تشکیل می‌شوند. حذف این آب امولسیون شده از روغن به دلیل بی‌ثباتی و انعقاد امولسیون، فرآیندی پرهزینه است. به همین ترتیب، امولسیون‌های

انواع غشاها از جمله غشاهای پلیمری در جداسازی فلزات سنگین و غیره کاربرد زیادی دارند که برای نمونه غشا پلی‌سولفون در جداسازی یون‌های کروم از آب در کار ثمین حبیبی و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت. در مطالعه‌ی آنها با هدف حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی، راهکارهای مختلفی برای تولید غشا پلی‌سولفون هیدروفیل و سطح عملکرد پیشنهاد شده است. عملکرد سه نوع مختلف غشا پلیمری (پلی‌سولفون/ پلی‌دوپامین، پلی‌سولفون/سیلیسیوم‌اکسید، پلی‌سولفون/سیلیسیوم‌اکسید/ پلی‌دوپامین) مقایسه شد و نتایج نشان داد که افزودن نانوذرات سیلیکا و لایه‌ی پوششی پلی‌دوپامین آب‌گریزی غشا را افزایش می‌دهد. مشخص شد که غشا پلی‌سولفون/پلی‌دوپامین و پلی‌سولفون/سیلیسیوم‌اکسید/پلی‌دوپامین توانایی جذب بالایی را برای جداسازی کروم شش ظرفیتی دارند. غشا پلی‌سولفون/پلی‌دوپامین ظرفیت جذب بالاتر اما کندتری را در مقایسه با غشا پلی‌سولفون/سیلیسیوم‌اکسید/پلی‌دوپامین داشت. [۷]

همچنین لیدا بدری‌نژاد و همکارانش غشا نانو کامپوزیت پلی‌سولفون/اکسید گرافین را برای جداسازی متیلن‌بلو^۱ از آب مورد بررسی قرار دادند. غشا پلی‌سولفونی و پلی‌سولفون/اکسیدگرافین تهیه شده با نسبت‌های مختلف گرافین مقایسه شدند و نشان داده شد که غشا پلی‌سولفون/اکسیدگرافین در مقایسه با غشا پلی‌سولفون، برای جذب متیلن‌بلو بهتر عمل می‌کند، اما با افزایش نسبت گرافین به بالاتر از ۰/۷۵ درصد وزنی تغییری در جذب متیلن‌بلو مشاهده نشد. بازده تخلیصی غشا پلی‌سولفون/اکسیدگرافین، ۱/۲۵ درصد بیشتر از سایر غشاها بود. [۸]

اگر فاز جداکننده، یک مایع امتزاج‌ناپذیر با دو فاز دیگر باشد، نقش یک غشا مایع را خواهد داشت. [۴] اگر به غشا به چشم یک جداکننده‌ی فاز نیمه‌تراوا نگاه شود، مفهوم سنتی غشا به‌عنوان فیلم پلیمری به غشا مایع تعمیم یافته و به‌عنوان غشاهای مایع (LMS^۲) تعریف می‌شود. سیستم غشایی شامل یک مایع غیرقابل امتزاج‌پذیر با محلول‌های خوراک و دریافت‌کننده است که یک مانع نیمه‌تراوا بین این دو فاز مایع و گاز عمل می‌کند. [۹] امولسیون‌ها به سه نوع: الف) روغن در آب (O/W^۳)، ب) آب در روغن (W/O^۴) و ج) امولسیون‌های پیچیده، طبقه‌بندی می‌شوند.

قطرات روغن پراکنده معمولاً بارهای سطحی بالایی دارند و باعث پایداری سیستم روغن در آب می‌شوند. این امر به‌ویژه در مورد روغن امولسیون وجود دارد. تولید و تثبیت امولسیون معمولاً با همزن مکانیکی و افزودن مواد امولسیون‌کننده حاصل می‌شود. همان‌طور که گفته شد، نفت از منابع مختلف به‌طور گسترده‌ای در فاضلاب‌ها یافت می‌شود. این فاضلاب که تهدیدی برای محیط‌زیست ایجاد می‌کند، نیاز به تصفیه‌ی موثر دارد. فرآیندهای مختلفی در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی برای تصفیه‌ی فاضلاب روغنی استفاده شده است که یکی از این روش‌ها، استفاده از غشا مایع است. [۱۰]



۲ | نمایش شماتیک پایدارسازی پیکرینگ امولسیون W/O

۳-۱- پیکرینگ امولسیون‌های پیچیده

پیکرینگ امولسیون‌های پیچیده، سیستم‌های پراکنده با پیچیدگی چندگانه هستند که در آن قطرات کوچک در قطرات بزرگ‌تر در فاز پیوسته پراکنده شده‌اند و به‌طور هم‌زمان وجود دارند. در این نوع از پیکرینگ امولسیون‌ها ($W/O/W^{11}$)، امولسیون اولیه توسط نانوذرات آب‌گریز تثبیت شده‌اند، در حالی که نانوذرات آب‌دوست به‌عنوان پایدارکننده در روند امولسیون‌سازی ثانویه استفاده می‌شود. امولسیون‌های پیچیده می‌توانند در قالب آب در روغن در آب ($W/O/W$) و یا روغن در آب در روغن ($O/W/O^{12}$) باشند. [۲۰]

۲- روش‌های امولسیون‌سازی

در تهیهی امولسیون با اعمال انرژی، مخلوط‌های شبه‌پایدار^{۱۳} تولید می‌شود. روشی که به‌طور گسترده برای تولید امولسیون استفاده می‌شود، مخلوط کردن مکانیکی شامل همزن، مخلوط‌کن، همزنایزر و... است. روش دیگر اولتراسونیک است که یک روش جایگزین جهت اختلاط قطرات در یک مایع است. هم‌زدن مکانیکی خود شامل تنش برشی بالا [۲۱] و تنش برشی پایین است. [۲۲]

در پژوهش سنگو^{۱۴} و همکارانش [۲۳]، توسط هم‌زدن با تنش برشی بالا، قطر متوسط قطرات امولسیون d_{p2} به ترتیب ۳/۳۸، ۳/۴۲۴ و $2/72 \mu m$ برای سرعت امولسیون‌سازی ۱۲۰۰ rpm و زمان ۳۰ min گزارش شده است. در حالی که گامیرو^{۱۵} و همکارانش [۲۴]، همچنین رئیس^{۱۶} و کارالهو^{۱۷} [۲۵] متوجه شدند که d_{p2} به ترتیب ۲/۱۳ و $1 \mu m$ در امولسیون‌سازی تهیه شده در ۷۰۰۰ rpm و ۲۰ دقیقه می‌باشد. برای ترکیبات امولسیون متفاوت، اندازه‌های متفاوتی ایجاد می‌شود. با این وجود، بسیاری از محققان نشان دادند که اندازهی قطرات داخلی با افزایش سرعت امولسیون‌سازی و زمان امولسیون‌سازی با پایدار نگه داشتن سایر پارامترها تا یک سطح معین کاهش می‌یابد. [۲۵]

ونکاستان^{۱۸} و بگوم^{۱۹} [۲۶]، امولسیون W/O را در ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۰ دور

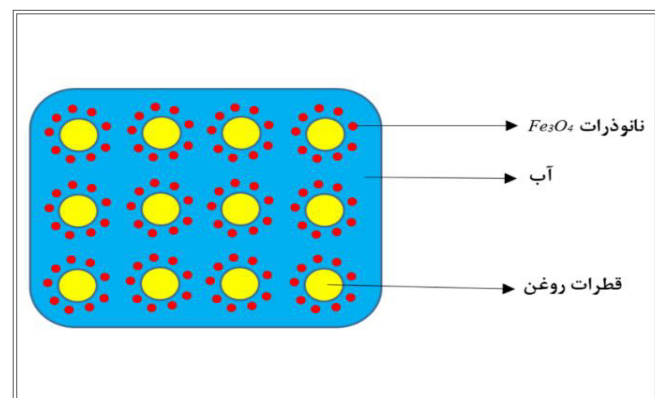
بسیار پایدار روغن در آب نیز گاهی اوقات تشکیل می‌شوند و حذف قطرات روغن، فرآیند پرهزینه‌ای است. تحقیقات قابل توجهی در استفاده از نانوذرات کاربردی به‌خصوص نانوذرات مغناطیسی، صورت گرفته است که به راحتی می‌توانند به سطح مشترک روغن/آب، جذب شده و امولسیون‌ها را پایدار و مرحله‌ی شکستن آن را راحت‌تر کنند. [۱۶]

در پیکرینگ امولسیون از ذرات جامد جذب شده در فصل مشترک مایع‌مایع برای پراکنده‌سازی قطرات دو فاز امتزاج‌ناپذیر استفاده می‌شود. امولسیون‌ها اغلب به‌صورت خودبه‌خود یا به‌دلیل هم‌زدن مکانیکی تشکیل می‌شوند. [۱۷] غشا مایع پیکرینگ امولسیونی مزایای زیادی را بیش از امولسیون سنتی، به‌دلیل پایداری قابل توجه، هزینه و سمیت کم‌تر، فراهم می‌کند. [۱۸] علاوه بر این، غشا مایع پیکرینگ امولسیونی، یک روش آسان برای شکستن امولسیون تحت شرایط خارجی است.

۱- انواع پیکرینگ امولسیون

۱-۱- پیکرینگ امولسیون‌های روغن در آب (O/W)

پیکرینگ امولسیون روغن در آب، اشاره به یک امولسیون دارد که قطرات روغن در آب به‌عنوان فاز پیوسته، پراکنده هستند. (شکل ۱) این نوع از پیکرینگ امولسیون‌ها به‌طور کلی توسط نانوذراتی پایدار شده‌اند که از نظر آب‌دوستی زاویه‌ی تماس‌شان کم‌تر از ۹۰ درجه است.



۱ | نمایش شماتیک پایدارسازی پیکرینگ امولسیون O/W

۲-۱- پیکرینگ امولسیون‌های آب در روغن (W/O)

پیکرینگ امولسیون‌های آب در روغن حاوی قطرات آب به‌عنوان فاز پراکنده و روغن به‌عنوان فاز پیوسته است که در شکل ۲ نشان داده شده است. نانوذرات با زاویه‌ی تماس بیشتر از ۹۰ درجه، بهترین عوامل پایدارکننده برای این نوع از امولسیون‌ها هستند. لیو^{۱۰} و همکارانش [۱۹] پایداری پیکرینگ امولسیون‌های W/O را توسط نانوذرات مغناطیسی گزارش دادند.

تعیین می‌کند. در جداسازی با ELM پارامترهای مختلفی برای انتخاب سورفکتانت وجود دارد، برای نمونه توازن بین گروه‌های آب‌دوست و آب‌گریز (ثابت HLB^{24}) یک سورفکتانت، امکان استفاده از آن را برای یک امولسیون مشخص تعیین می‌کند. سورفکتانت با HLB پایین، معمولاً در محدوده‌ی ۱ تا ۱۰، در روغن محلول‌تر هستند و تمایل به ایجاد یک امولسیون آب در روغن دارند، در حالی‌که سورفکتانت با HLB بالا در محدوده‌ی ۱۰ تا ۲۰ در آب محلول‌تر است و تمایل به ایجاد یک امولسیون روغن در آب دارند. [۲۸] در حالی‌که برای به‌دست آوردن امولسیون پایدار، سورفکتانت با حداقل ظرفیت آب‌پوشانی و نفوذ کم به‌دلیل وزن مولکولی بالای آن، ترجیح داده می‌شود. [۳۰]

حسن^{۲۵} و همکارانش [۳۲]، گزارش کردند که سورفکتانت اسپن^{۲۶۸۰} با غلظت ۱۲ درصد حداقل تراوایی را در مقایسه با سورفکتانت‌های اسپن^{۸۵} و Atlacel A^{۲۷} می‌دهد. با این اوصاف، استفاده از اسپن^{۸۰} به‌عنوان سورفکتانت به‌طور چشمگیری تورم امولسیون، به‌خصوص تورم اسمزی را افزایش می‌دهد. [۳۰] تورم اسمزی و همچنین پایداری امولسیون با توجه به سورفکتانت مورد استفاده افزایش می‌یابد. [۳۰]

نتایج مشابه نیز توسط کاکوئی^{۲۸} و همکارانش [۳۳]، گزارش شده است که امولسیون با اسپن^{۸۰} نسبتاً راحت متورم می‌شود. به‌منظور حل ضعف سورفکتانت تجاری، برخی از پژوهشگران، نوع جدیدی از سورفکتانت‌ها را برای جداسازی یون‌های فلزی مانند یک‌سری از مشتقات گلوتامیک‌اسید استرهای آلکیل^{۲۹}، نوع دی‌آلکیل نمک‌های آمونیوم چهارتایی^{۳۰} [۳۱]، ال-گلوامیک‌اسید دی‌پولیلاستر کلرید آمونیوم چهارتایی^{۳۱} [۳۴]، ال-گلوامیک‌اسید دی‌پولیلاستر چهارتایی آمونیوم اسید سولفوریک^{۳۲} [۳۴] و سورفکتانت پلیمری نوع پلی‌آمین [۳۵] گزارش کرده‌اند.

۳-۲- اثر استخراج‌کننده (حامل)

استخراج‌کننده به‌عنوان یک انتقال‌دهنده عمل می‌کند تا ماده‌ی هدف را از دیواره‌ی یک غشا مایع (فاز غشا) [۳۶] به درون قطرات حمل کند. با این حال، حضور آن در فاز غشا می‌تواند پایداری امولسیون را کاهش دهد. این در نتیجه‌ی جذب رقابتی با سورفکتانت است چون آنها رفتار مخالف دارند. تنش سطحی با افزایش غلظت حامل در فاز غشا افزایش می‌یابد که منجر به شکل‌گیری قطرات بزرگ‌تر امولسیون در امولسیون پراکنده می‌شود، [۳۷] برعکس تنش‌های سطحی با افزایش غلظت سورفکتانت تا مقدار معینی

بر دقیقه برای ۱۰-۲ دقیقه با استفاده از یک هموژنایزر با سرعت بالا تهیه کردند. آنها نتیجه گرفتند که، شرایط بهینه می‌تواند در حدود سرعت امولسیون ۱۰۰۰۰ rpm در ۶ دقیقه به‌دست آید که شکستگی امولسیون کمتری را ایجاد می‌کند.

فرآیند اولتراسونیک^{۲۰} یک روش امولسیون‌سازی بسیار موثر در مقایسه با هم‌زدن مکانیکی است. با اولتراسونیک، اندازه‌ی قطرات (d_{p2} پایین‌تر از $0.3/\mu\text{m}$) خیلی کوچک‌تر از قطرات تولید شده توسط هم‌زدن مکانیکی تحت شرایط مشابه است که باعث می‌شود امولسیون پایدارتر باشد. [۲۱] اگرچه ثابت شده است اولتراسونیک برای امولسیون‌سازی قابل استفاده است، اما مطالعات کمی روی این روش در فرآیندهای ELM استخراج یون‌های فلزی سنگین، در مورد تهیه‌ی امولسیون‌های آب در روغن، انجام شده است. [۲۶]

۳- اصول فیزیکی پایداری پیکرینگ

نوع امولسیون، به‌عنوان مثال روغن در آب یا آب در روغن، می‌تواند بر اساس ترشوندگی یا زاویه‌ی تماس فصل مشترک با جامد پیش‌بینی شود. برای توصیف رفتار یک ذره‌ی منفرد در فصل مشترک مایع-مایع اغلب معادله‌ی ۱ برای بیان انرژی چسبندگی (ΔE) به‌عنوان تابعی از زاویه‌ی تماس استفاده می‌شود:

$$\Delta E = \pi R^2 \sigma_{12} (1 \pm \cos \theta_{12})^2 \quad (1)$$

که در آن، σ_{12} کشش سطحی بین دو فاز، R شعاع ذره و θ زاویه‌ی تماس هستند. بنا به معادله‌ی ۱ می‌توان با تنظیم کشش سطحی، زاویه‌ی تماس انواع امولسیون‌های پایدار را تولید کرد. [۲۷]

۳-۱- اثر سورفکتانت

سورفکتانت‌ها معمولاً ترکیبات آلی و دوگانه‌دوست^{۲۱} هستند، به این معنی که آنها حاوی هر دو گروه آب‌گریز (دُم آنها) و گروه‌های آب‌دوست (سر آنها) می‌باشند. سورفکتانت نقش بسیار مهمی در شکل‌گیری امولسیون و در فرآیند استخراج ایفا می‌کند. همچنین کشش سطحی بین روغن و آب را توسط جذب در فصل مشترک مایع-مایع [۲۸] کاهش می‌دهد، پایداری امولسیون را حفظ می‌کند و بر سرعت انتقال یون‌های فلزی از دیواره‌ی غشا (قطرات) تاثیر می‌گذارد. [۲۹]

ژانگ^{۲۲} و وان^{۲۳} [۳۰] نشان دادند که انتخاب یک سورفکتانت مناسب، یک معیار کلیدی برای پایداری غشا و کاهش تورم امولسیون است. بنابراین، انتخاب و توسعه‌ی یک سورفکتانت مناسب [۳۱] و ایجاد غلظت مناسب سورفکتانت، میزان موفقیت یک فرآیند ELM را

شرایط مطلوب را فراهم می‌کند. افزایش بیشتر غلظت روی استخراج تاثیر نمی‌گذارد. این علت در نتیجه‌ی افزایش تفاوت قدرت یونی بین فازهای داخلی و خارجی بود که منجر به افزایش تورم و مقادیر بیشتر آب می‌شود که از طریق غشا نفوذ می‌کند و باعث متورم شدن و یکی شدن قطرات داخلی می‌شود. تفاوت فشار اسمزی بین فازهای داخلی و خارجی محتمل‌ترین دلیل تورم است. [۴۵] محققان دیگر دریافتند که غلظت سولفوریک اسید برای استخراج کبات، کمترین باعث شکستگی امولسیون در ۰/۵M می‌شود. [۴۶] در حالی که صبری^{۳۸} و همکارانش [۴۳]، گزارش دادند که وقتی غلظت سولفوریک اسید از ۰/۲۵ تا ۱ مولار افزایش می‌یابد، پایداری امولسیون افزایش می‌یابد، اما وقتی که غلظت اسید از ۱ تا ۳ مولار افزایش می‌یابد، پایداری کاهش می‌یابد.

۴-۳-۳ pH محلول آبی

pH محلول آبی، عامل دیگری است که ظرفیت پایداری امولسیون نانوذرات را تحت تاثیر قرار می‌دهد. این تاثیر به دلیل اثر pH روی شیمی سطح ذرات است. با استفاده از میکروسکوپی نوری، ونگ سرکار^{۳۹} [۴۷]، نشان داد که در شرایط امولسیون سازی قلیایی ($pH \geq 9$) در امولسیون‌های O/W، اندازه‌ی قطرات روغن در $35 \mu m$ است. در مقابل، تحت شرایط pH پایین ($pH \geq 8$)، اندازه‌ی قطرات در حدود $35 \mu m$ است که این مورد در شکل ۳ نشان داده شده است. اندازه‌ی قطرات بزرگ‌تر در pH پایین‌تر از ۱۰، شرایطی را فراهم می‌کند که نانوذرات در مقادیر pH بین ۸ و ۱۰ ظرفیت پایداری امولسیون بهتری را نشان می‌دهند. بهبود ظرفیت پایداری امولسیون نانوذرات Fe_3O_4 اصلاح شده مربوط به پایداری توسط اصلاح‌کننده‌ها و نانوذرات امولسیفایر است.

لن^{۴۰} و همکارانش [۴۸] همچنین اثر pH را روی پیکرینگ امولسیون‌های پایدار شده با اسیداولئیک پوشش داده شده بر سطح نانوذرات Fe_3O_4 مطالعه کردند. آنها پایداری درازمدت و متغیر پیکرینگ امولسیون‌ها را در مقادیر pH مختلف گزارش کردند. آنها نشان دادند که شرایط pH اسیدی ($6/8 < pH < 3/8$) برای تشکیل امولسیون‌های W/O مناسب است، در حالی که شرایط pH قلیایی ($11/3 < pH < 8/4$)، برای پایداری امولسیون‌های O/W مناسب است. آنها همچنین وارونگی فاز پیکرینگ امولسیون‌ها را در مقادیر $12/05 < pH < 2/00$ ، گزارش کردند.

کاهش می‌یابد. گو^{۳۳} و همکارانش [۳۸] نشان دادند که معیار اصلی در تولید امولسیون پایدار، انتخاب حامل آن است و کمپلکس بین حامل و ماده‌ی هدف باید در فاز غشا محلول بوده، اما در هر دو فاز داخلی و فاز خارجی (فاز خوراک) نامحلول باشد. از رسوب بیشتر در غشا یا در فصل مشترک فازها نیز باید جلوگیری کرد. [۳۹] برای به دست آوردن یک حامل کارآمد و انتخاب‌پذیر برای یک یون فلزی خاص، کاکوئی و همکارانش [۴۰] حامل‌هایی با ساختار شیمیایی حلقوی جدید مانند:



را توسعه دادند. در میان آنها حامل $toct[4]CH_4COOH$ به دلیل آن که تنش سطحی در غلظت پایین‌تر را کاهش داد، موثرتر بود. از این رو، مولکول‌ها در سطح آب-روغن همراه با مولکول‌های سورفکتانت جذب شدند. در میان آنها، مولکول‌های $toct[4]CH_4COOH$ جذب شده ممکن است با توجه به بزرگ بودن مولکول‌هایشان از جذب مولکول‌های سورفکتانت در سطح جلوگیری کنند، از این رو پایداری امولسیون افزایش می‌یابد. [۴۰]

چیها و همکارانش [۴۱]، اثر غلظت TBP^{34} به عنوان حامل در فاز غشا را برای استخراج کروم (VI) بررسی کردند. مشاهده شد که افزایش مقدار حامل، منجر به کاهش پایداری امولسیون می‌شود. این رفتار به دلیل ویژگی‌های سطحی TBP بود که به تولید امولسیون آب در روغن منجر شد. بهترین مقدار غلظت حامل حدودا ۲۰ (w/w) درصد مشخص شد. مطالعات دیگر، ۴ درصد از غلظت استخراج‌کننده (حامل) را که پایداری امولسیون و انتقال جرم کلی بهتری را می‌دهد به ترتیب با استفاده از TOA^{35} و $TOPO^{36}$ ، گزارش کردند. [۲۹] علاوه بر این، از نقطه نظر اقتصادی، همیشه غلظت پایین حامل ترجیح داده می‌شود زیرا که حامل گران‌ترین ماده در میان سایر اجزای غشا است. [۴۲]

۳-۳-۳ اثر فاز داخلی، غلظت یون و رقیق‌کننده

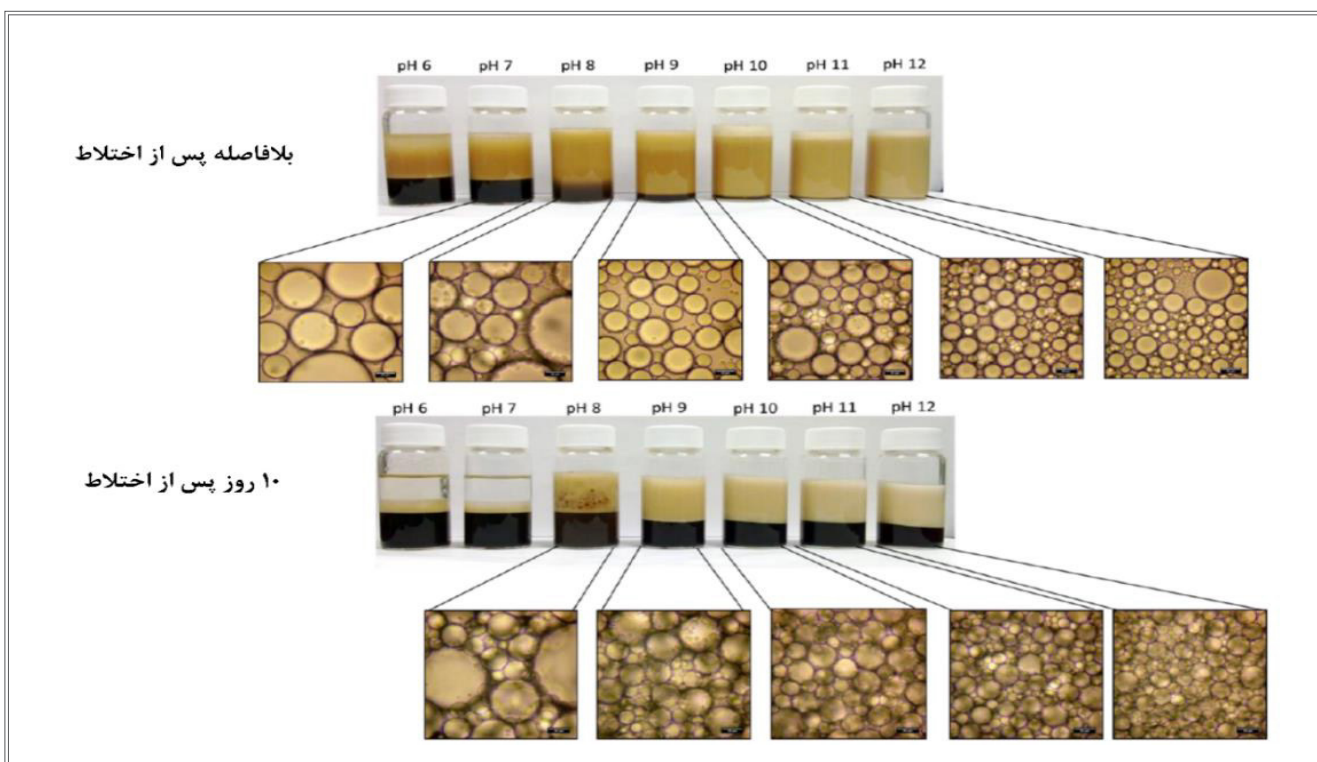
غلظت فاز داخلی و حضور رقیق‌کننده در امولسیون و نسبت حجم فاز داخلی به رقیق‌کننده، اثر قابل توجهی روی پایداری امولسیون دارند. به طور کلی، افزایش غلظت فاز داخلی تا سطح معینی می‌تواند پایداری امولسیون را افزایش دهد. [۴۳] فراتر از غلظت بحرانی فاز داخلی، امولسیون ناپایدار می‌شود. مطالعات زیادی انجام شدند تا اثر غلظت فاز داخلی بر پایداری امولسیون را بررسی کنند. فواد^{۳۷} [۴۴] متوجه شد که سولفوریک اسید ۱/۵ مولار در فاز داخلی،

۳-۵- تاثیر خواص ذرات روی آماده‌سازی پیکرینگ امولسیون

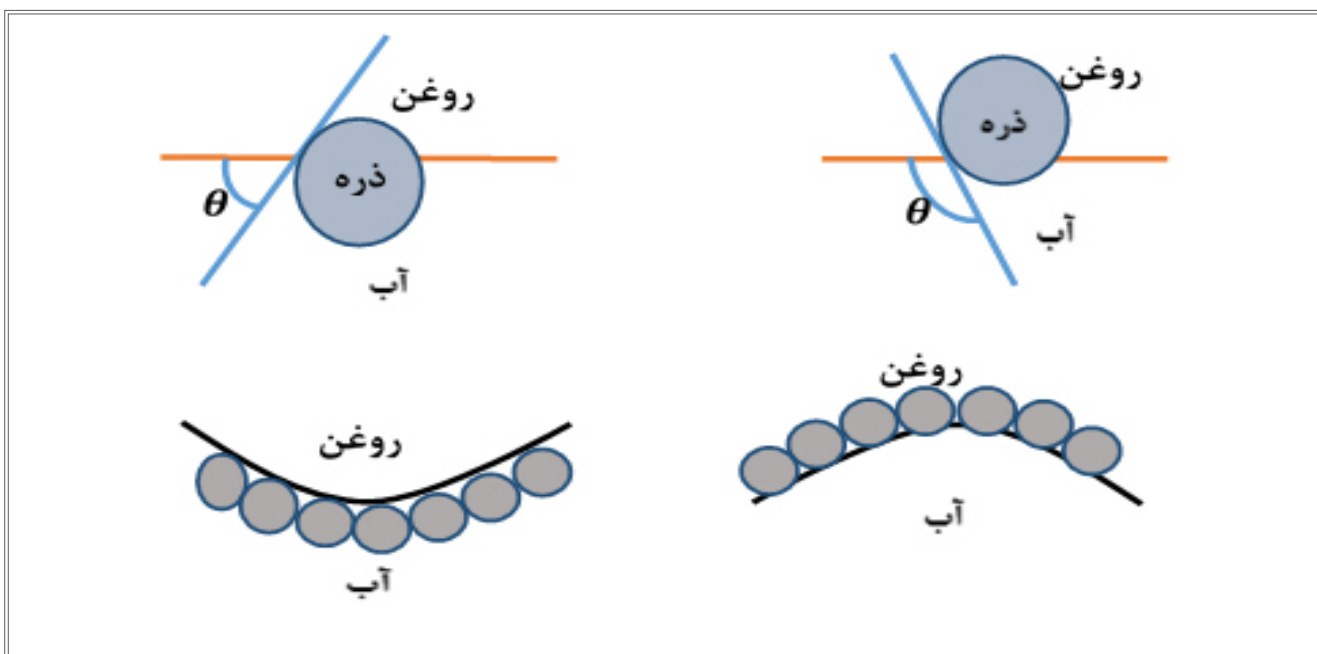
۳-۵-۱- ترشوندگی ذرات

نتیجه رسیدند که برای به‌دست آوردن پیکرینگ امولسیون پایدار، عامل کلیدی ترشوندگی ذرات است که می‌تواند توسط زاویه‌ی تماس θ در فصل مشترک روغن-ذرات-آب مشخص شود. [۴۹]

همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، بسیاری از محققان به این



شکل ۳ | مطالعه‌ی تاثیر pH روی پیکرینگ امولسیون تهیه شده با نانوذرات آهن اصلاح‌شده با دولایه‌ی SL [۴۷]



شکل ۴ | نمایش شماتیک زاویه‌ی تماس ذره در فصل مشترک روغن-آب

اندازه‌های بین ۱۱۵۰ nm-۶۲۰ nm استفاده می‌شود. [۵۶]

۳-۵-۳- شکل ذرات

در اوایل کار، بسیاری از ذرات مورد استفاده در پیکرینگ امولسیون، کروی بودند. در سال‌های اخیر، با تحقیق روبه‌رشد در مورد آماده‌سازی ذرات غیر کروی، بازده پایداری امولسیون ذرات با اشکال متفاوت، شامل میله، الیاف و مکعب نیز بررسی شده است.

مادیوالا^{۴۶} و همکارانش، اثرات اشکال مختلف ذرات را روی ثبات امولسیون بررسی کردند. [۵۷] آنها ذرات پلی‌استایرن بیضی را ساختند و به‌عنوان پایدارکننده‌ی پیکرینگ امولسیون استفاده کردند. زمانی که با ذرات کروی مقایسه شدند، ذرات بیضی برای ایجاد پایداری امولسیون موثرتر بودند و پایداری زمانی که نسبت ابعادی ذرات بزرگ‌تر می‌شد، افزایش می‌یافت. [۵۸]

کالاشنیکووا^{۴۷} و همکارانش، نانومیله‌های سلولزی با نسبت ابعادی بین ۱:۱۳ و ۱:۱۶۰ تهیه کردند و از این ذرات برای تهیه‌ی پیکرینگ امولسیون استفاده کردند. [۵۹] چون این نانومیله‌ها بهم متصل می‌شدند و ساختار پل ماندی در فصل مشترک را تشکیل می‌دادند، پیکرینگ امولسیون‌های فوق‌العاده پایدار به‌دست آمد.

۳-۵-۴- خواص سطح ذرات

یکی از راه‌های تنظیم آب‌گریزی و آب‌دوستی نانوذرات برای تنظیم ترشوندگی نانوذرات در فصل مشترک، اصلاح سطح با استفاده از اسیدهای کربوکسیلیک، عوامل جفت سیلان، پلی‌استایرن و غیره است. ژئو^{۴۸} و همکارانش [۶۰] گزارش دادند که نانوذرات اصلاح نشده و اصلاح شده‌ی Fe₃O₄ با کربوکسیلیک‌اسید، پایداری بیشتری برای امولسیون‌های O/W با استفاده از روغن‌های غیرقطبی یا قطبی ضعیف فراهم می‌کند. در مقابل، نانوذرات Fe₃O₄ پوشش داده شده با سیلان، برای پایداری امولسیون‌های روغن در آبی که روغن آنها به‌شدت قطبی است، بسیار مفید هستند. آنها همچنین گزارش دادند که طول زنجیره‌ی اصلاح‌کننده‌ی اسیدکربوکسیلیک، بازده پایدارکننده‌ی نانوذرات Fe₃O₄ حاصل را تحت‌تاثیر قرار می‌دهد. اصلاح نانوذرات با افزایش آب‌گریزی با کاهش مقدار نسبی (درصد) گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح نانوذرات اتفاق می‌افتد.

اینگرام^{۴۹} و همکارانش [۶۱] و لن^{۵۰} و همکارانش [۴۸]، استفاده از نانوذرات Fe₃O₄ با پوشش دو لایه اسیداولنیک برای پایداری پیکرینگ امولسیون گزارش کردند که در شکل ۵ نشان داده شده است.

اکثر ذرات آب‌دوست با زاویه‌ی تماس کمتر از ۹۰ درجه، در فاز آبی غوطه‌ور می‌شوند و تشکیل یک امولسیون روغن در آب را می‌دهند و برای به‌دست آوردن امولسیون‌های آب در روغن، باید ذرات آب‌گریز با زاویه‌ی تماس بزرگ‌تر از ۹۰ درجه استفاده شود. [۵۰]

گروه تحقیقاتی بینکس^{۴۱}، مکانیزم پایداری پیکرینگ امولسیون‌ها را در غیاب مولکول‌های سورفکتانت و با استفاده از ذرات با آب‌گریزی متفاوت و در محدوده‌ی سیستم‌های روغن-آب مورد مطالعه قرار دادند. [۵۱] برای مثال، آنها اثر ترشوندگی نانوذرات SiO₂ را روی پایداری یک سیستم تولون-آب بررسی کردند. [۵۲] ترشوندگی ذرات SiO₂، توسط سیلان‌زنی^{۴۲} روی سطح آنها تغییر داده شده است.

فقط ذرات با آب‌دوستی یا آب‌گریزی متوسط (زاویه‌ی تماس ۹۰ درجه) به آسانی می‌توانند در فصل مشترک آب-روغن تجمع یافته و امولسیون را تثبیت کنند. علاوه بر این، یکنواختی ترشوندگی سطح بر عملکرد ذرات در پایداری امولسیون تاثیر می‌گذارد. با توجه به اهمیت ترشوندگی ذرات در آماده‌سازی پیکرینگ امولسیون، روش‌های دقیق اندازه‌گیری ترشوندگی توسط چند روش بررسی شده است. [۵۳]

۳-۵-۲- اندازه‌ی ذرات

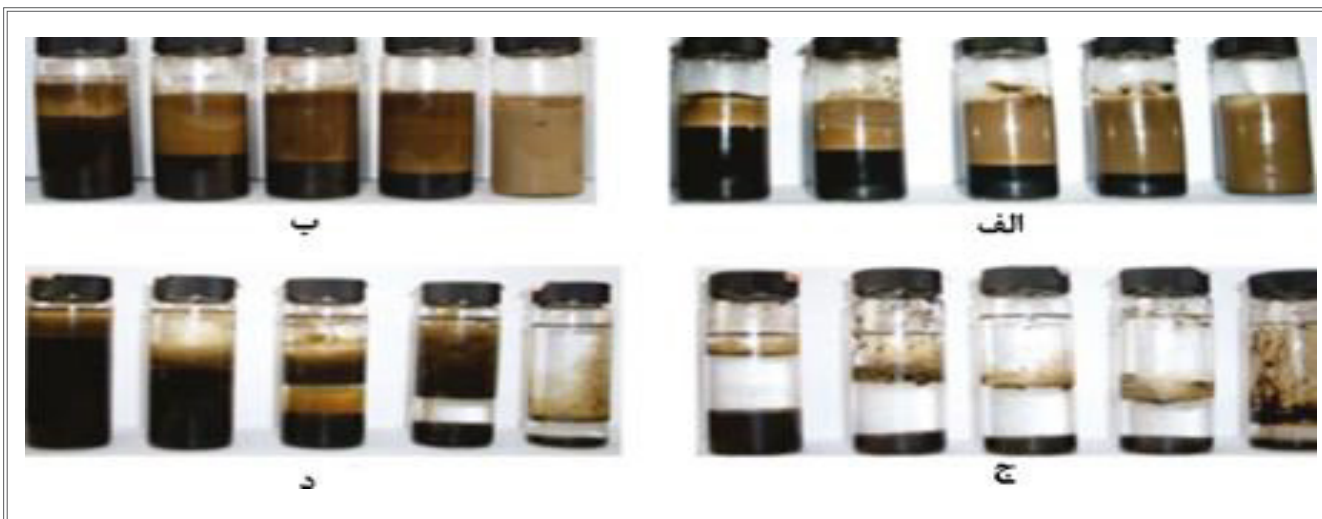
علاوه بر ترشوندگی، اندازه‌ی ذرات هم تاثیر زیادی در پایداری امولسیون دارد. بینکس و همکارانش، ذرات لاتکس آب‌گریز با اندازه‌های مختلف را برای مطالعه‌ی اثر اندازه‌ی ذرات روی خواص امولسیون‌ها مورد استفاده قرار دادند. [۵۴] آنها دریافتند که پایداری امولسیون‌ها، توسط نسبت روغن جدا شده به حجم کل روغن، با افزایش قطر ذرات در محدوده‌ی ۰/۲۱ تا ۲/۷ میکرومتر، کاهش می‌یابد.

نان^{۴۳} و همکارانش ذرات آلزینات پوشش داده شده با کیتوزان (۲۳۰ نانومتر، ۵۵۰ نانومتر، و ۱۱۰۰ نانومتر) را برای تهیه‌ی پیکرینگ امولسیون ساختند. [۵۵] با توجه به معادله‌ی ۲ غلظت ذرات مورد نیاز برای ایجاد امولسیون پایدار، متناسب با قطر متوسط آنها است و از این آزمایش، نتیجه‌ی زیر به‌دست آمد:

$$\text{معادله‌ی (۲): } m_p = 16,3 \pi r_p \rho_p r_e^2 n_e$$

که r_e شعاع امولسیون، n_e تعداد قطرات امولسیون، m_p جرم ذرات و ρ_p چگالی ذرات را نشان می‌دهد. اندازه‌ی ذرات نیز روی مکانیزم پایداری امولسیون پیکرینگ تاثیر می‌گذارد.

کیوای^{۴۴} و همکارانش متوجه شدند که استفاده از پلی‌ذرات کوچک (D,L-لاکتیک-co-اسیدگلیکولیک) (PLGA^{۴۵}) (۳۳۰ نانومتر)، تشکیل لایه‌های متراکمی را در فصل مشترک قطره فراهم می‌کند که مانع از انعقاد قطره می‌شود و کشش سطحی موثرتر زمانی است که از دو ذره با



شکل ۷ | تصاویر گرفته شده از پیکرینگ امولسیون روغن در آب تهیه شده با ۱ درصد وزنی نانوذرات آهن ۲۰ روز بعد از تهیه، از چپ به راست با کسر حجمی آب/روغن ۰/۸، ۰/۴، ۰/۲، ۰/۱ و ۰/۰۵ (الف) ۱ مپا • پلی دی متیل سیکلوهگزان (ب) دودکان (ج) دکانول (د) بوتیل بوتیرات [۶۰]

شد. فرآیند استخراج با استفاده از غشا مایع امولسیون (ELM)، که توجه قابل ملاحظه‌ای را به دلیل توانایی بالقوه‌اش به عنوان یک روش موثر برای تصفیه ضایعات مایع صنعتی به خود جلب کرده است، معرفی شد. به علت نیاز به سطح مورد نظر از پایداری غشا برای غلبه بر موانع عملیات ELM در مقیاس صنعتی، انواع پارامترهای موثر بررسی شدند که بعد از یافتن عوامل موثر بر پایداری به یک نتیجه گیری کلی در مورد تاثیر هر کدام از پارامترها نیز دست یافتیم. نتیجه گرفته شد که:

- از جمله پارامترهای موثر بر پایداری، روش‌های امولسیون سازی، سورفکتانت، استخراج کننده (حامل)، فاز داخلی، غلظت یون، غلظت رقیق کننده، pH محلول آبی، قطبیت روغن و نسبت حجمی آب/روغن هستند. همچنین نتیجه گرفته شد که قطر کوچک قطرات امولسیون یک معیار کلیدی است تا بتوان یک امولسیون پایدار و یک منطقه انتقال جرم وسیع تر تهیه کرد و نیز برای یک امولسیون پایدار علاوه بر نوع مواد، غلظت مواد نیز در تهیه امولسیون تاثیر گذار بوده و باید مقدار بهینه از هر کدام را استفاده کرد.

- در مورد تاثیر روش‌های امولسیون سازی به این نتیجه رسیدیم که اندازه و تعداد قطرات امولسیون که معیاری برای تعیین پایداری امولسیون است، با توجه به میزان هم زدن برای تهیه امولسیون متفاوت است. سرعت و زمان امولسیون سازی بالا، قطرات با قطر کوچک تر و تعداد بیشتر قطرات امولسیون را نسبت به سرعت و زمان کمتر امولسیون سازی و در نتیجه امولسیون پایدارتری را تولید خواهد کرد. همچنین در میان روش‌های امولسیون سازی، اولتراسونیک نسبت به بقیه روش‌ها موثرتر عمل می کند.

- سورفکتانت نقش بسیار مهمی در شکل گیری امولسیون و در فرآیند استخراج ایفا می کند. همچنین کشش سطحی بین روغن و آب را توسط

در مقایسه، ذرات آب گریز مانند نانوذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با سیلان، در برقراری پایداری پیکرینگ امولسیون سیستم‌های O/W شديدا قطبی، موثرتر هستند.

۷-۳-نسبت حجمی آب/روغن

اثر کسر حجمی آب/روغن روی پایداری پیکرینگ امولسیون‌ها برای انواع مختلف روغن توسط ژونو و همکارانش مطالعه شد. نتایج نشان داد که کسر امولسیون باقی مانده با افزایش کسر حجمی آب/روغن، افزایش می یابد. پس از ۵۰۰ و ۱۰۰۰ دقیقه، به ترتیب امولسیون با کسر حجمی آب/روغن برابر ۰/۸ شامل دودکان یا پلی دی متیل سیکلوهگزان ($PDMS^{53}$) به عنوان فاز روغن، کاملا پایدار بود. با این حال، سیستم‌های امولسیون بوتیل بوتیرات-آب و دکانول-آب به طور کامل در این محدوده کسر حجمی آب/روغن ناپایدار بودند. موارد فوق نشان می دهد که سیستم‌های دودکان-آب و آب- $PDMS$ می تواند امولسیون‌هایی را تشکیل دهد که به علت جذب نانوذرات Fe_3O_4 در فصل مشترک O/W در برابر انعقاد مقاومت می کند. [۶۰]

نتیجه گیری

صنعت نفت و گاز زندگی هر شخصی را از ماشین سواری و برق گرفته تا قدم زدن در آسفالت یا استفاده از محصولات پلیمری مانند پلاستیک تحت تاثیر قرار می دهد. فاضلاب روغنی به عنوان خطرناک ترین شکل زیست محیطی شناخته شده است که از طریق پساب این صنایع وارد رودخانه‌ها می شود. از این رو، در این مقاله، برای کمک به حفاظت از محیط زیست و کاهش مضرات اقتصادی، به این پسماندها اشاره و روش‌های کاهش آنها بررسی

مناسب است، در حالی که شرایط pH کلیایی (۱/۳ < pH < ۸/۴)، برای پایداری امولسیون‌های O/W مناسب است. همچنین وارونگی فاز پیکرینگ امولسیون‌ها در مقادیر $12/05 < pH < 2/00$ ، اتفاق می‌افتد.

■ خواص ذرات پیکرینگ، از جمله اندازه‌ی ذرات، غلظت ذرات، سطح ذرات، شکل و ترشوندگی ذرات در پایداری امولسیون تاثیر گذارند.

فرآیندهای غشا مایع تمام مزایای فرآیندهای بیولوژیکی را برای حذف آلاینده‌های صنعت نفت دارا بوده و در عین حال با استفاده از آنها می‌توان ترکیبات موجود در پساب را ساده‌تر، بسیار ارزان‌تر و با حجم تجهیزات کمتر استخراج کرد. ■

جذب در فصل مشترک مایع-مایع کاهش می‌دهد، پایداری امولسیون را حفظ می‌کند و بر سرعت انتقال یون‌های فلزی از دیواره غشا (قطرات) تاثیر می‌گذارد، بنابراین باید نوع سورفکتانت و مقدار آن به میزان بهینه انتخاب شود.

■ حضور استخراج‌کننده (حامل) در فاز غشا برای انتقال نمونه‌ی استخراجی لازم است اما می‌تواند پایداری امولسیون را کاهش دهد و این در نتیجه‌ی جذب رقابتی با سورفکتانت است، چون آنها رفتار مخالف دارند. بنابراین نوع و غلظت آن برای تهیه‌ی یک امولسیون پایدار باید مدنظر قرار گیرد.

■ شرایط pH اسیدی ($6/8 < pH < 3/8$) برای تشکیل امولسیون‌های W/O

پانویس‌ها

1. Methylene blue	15. Gameiro	29. 2C_18 Δ_GE^9	43. Nan
2. Liquid membranes	16. Reis	30. 2C_18 QA	44. Qi
3. Oil in water	17. Carralho	31. 2C_18 Δ_GE^9 C_2 QA	45. Poly (lactic-co-glycolic acid)
4. Water in oil	18. Venkatesan	32. 2C_18 Δ_GE^9 C_2 QAC_2 PA	46. Madivala
5. Emulsion liquid membrane (ELM)	19. Begum	33. Gu	47. Kalashnikova
6. Supported liquid membrane (SLM)	20. Ultrasound	34. Tri-n-butyl phosphate	48. Zhou
7. Flowing liquid membrane (FLM)	21. Amphipathic	35. Trioctylamine	49. Ingram
8. Surfactant	22. Zhang	36. Trioctylphosphine oxide	50. Lan
9. Li	23. Wan	37. Fouad	51. Kaiser
10. Liu	24. Hydrophilic lipophilic balance	38. Sabry	52. Arditty
11. Water in oil in water	25. Hasan	39. Vengsarkar	53. Polydimethylsiloxane
12. Oil in water in oil	26. Span 80	40. Lan	
13. Metastable	27. Mannide monooleate	41. Binks	
14. Sengupta	28. Kakoi	42. Silanization	

منابع

- [1]. Neuberger N, Adidharma H, Fan M, Graphene: A review of applications in the petroleum industry. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 167, 152-159.
- [2]. Ismail N, Norharyati W, Ismail A, Hasbullah H, Yusof N, Aziz F, Jaafar J, Hydrophilic polymer-based membrane for oily wastewater treatment: A review. *Separation and Purification Technology*, 2019, 233, 116007.
- [3]. Ghasemi S, Nematollahzadeh A, Molecularly imprinted polymer membrane for the removal of naphthalene from petrochemical wastewater streams. *Advances in Polymer Technology*, 2017.
- [4]. Srikanth G, "Membrane Separation Processes" Technology and Business Opportunities. *Water conditioning & Purification*, 2008, 1-4.
- [5]. Baggote Dennis E, *Membranes*. 1995, 1-10.
- [6]. Mulder M, Polarisation phenomena and membrane fouling, in *Basic Principles of Membrane Technology*. 1996, Springer. p. 416-464.
- [7]. Habibi S, Nematollahzadeh A, Mousavi S A, Nano-scale modification of polysulfone membrane matrix and the surface for the separation of chromium ions from water. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267, 306-316.
- [8]. Badrinezhad L, Ghasemi S, Azizian-Kalandaragh Y, Nematollahzadeh A, Preparation and characterization of polysulfone/graphene oxide nanocomposite membranes for the separation of methylene blue from water. *Polymer Bulletin*, 1-16.
- [9]. Noble R D, Way J D, *Liquid membranes: theory and applications*. 1987: ACS Publications.
- [10]. An C, Huang G, Yao Y, Zhao S, Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. *Science of The Total Environment*, 2017, 579, 537-556.
- [11]. Tretheway D C, Meinhardt C D, A generating mechanism for apparent fluid slip in hydrophobic microchannels. *Physics of Fluids*, 2004, 16, 1509-1515.
- [12]. Cahn R Li N, Separation of phenol from waste water by the liquid membrane technique. *Separation Science*, 1974, 9, 505-519.
- [13]. Li N N. 1988, U.S Patents. p. 714.
- [14]. Mahmoodi R, Mohammadi T, Moghadam M K, Separation of Cd (II) and Ni (II) ions by supported liquid membrane using D2EHPA/M2EHPA as mobile carrier. *Chemical Papers*, 2014, 68, 751-756.
- [15]. Ahmad A, Kusumastuti A, Derek C, Ooi B, Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization. *Chemical engineering journal*, 2011, 171, 870-882.
- [16]. Ko SHuh C, Use of nanoparticles for oil production applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 172.
- [17]. Udoetok I A, Wilson L D, Headley J V, Stabilization of pickering emulsions by iron oxide nano-particles.
- [18]. Liu J, Yin D, Zhang S, Liu H, Zhang Q, Synthesis of polymeric core/shell microspheres with spherical virus-like surface morphology by Pickering emulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 466, 174-180.
- [19]. Liu H, Wang C, Gao Q, Chen J, Liu X, Tong Z, One-pot fabrication of magnetic nanocomposite microcapsules. *Materials Letters*, 2009, 63, 884-886.
- [20]. Zou S, Wang C, Gao Q, Tong Z, Surfactant-free multiple pickering emulsions stabilized by combining hydrophobic and hydrophilic nanoparticles. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2013, 34, 173-181.
- [21]. Abismail B, Canselier J P, Wilhelm A M, Delmas H, Gourdon C, Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. *Ultrasonics sonochemistry*, 1999, 6, 75-83.
- [22]. Behrend O, Ax K, Schubert H, Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2000, 7, 77-85.
- [23]. Sengupta B, Sengupta R, Subrahmanyam N, Copper extraction into

- emulsion liquid membranes using LIX 984N-C®. Hydrometallurgy, 2006, 81, 67-73.
- [24]. Gameiro M L F, Bento P, Ismael M R C, Reis M T A, Carvalho J M, Extraction of copper from ammoniacal medium by emulsion liquid membranes using LIX 54. Journal of Membrane Science, 2007, 293, 151-160.
- [25]. Reis M T A, Carvalho J M, Modelling of zinc extraction from sulphate solutions with bis (2-ethylhexyl) thiophosphoric acid by emulsion liquid membranes. Journal of membrane science, 2004, 237, 97-107.
- [26]. Chiha M, Hamdaoui O, Ahmedchekkat F, Pétrier C, Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper (II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process. Ultrasonics sonochemistry, 2010, 17, 318-325.
- [27]. Finkle P, Draper H D, Hildebrand J H, The theory of emulsification. Journal of the American Chemical Society, 1923, 45, 2780-2788.
- [28]. Chakraborty M, Bhattacharya C, Datta S, Emulsion liquid membranes: definitions and classification, theories, module design, applications new directions and perspectives. 2010, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. p. 141-199.
- [29]. Basualto C, Poblete M, Marchese J, Ochoa A, Acosta A, Sapag J, Valenzuela F, Extraction of cadmium from aqueous solutions by emulsion liquid membranes using a stirred transfer cell contactor. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2006, 17, 1347-1354.
- [30]. Wan Y, Zhang X, Swelling determination of W/O/W emulsion liquid membranes. Journal of Membrane Science, 2002, 196, 185-201.
- [31]. Nakashio F, Goto M, Matsumoto M, Irie J, Kondo K, Role of surfactants in the behavior of emulsion liquid membranes—development of new surfactants. Journal of membrane science, 1988, 38, 249-260.
- [32]. Hasan M, Selim Y, Mohamed K, Removal of chromium from aqueous waste solution using liquid emulsion membrane. Journal of hazardous materials, 2009, 168, 1537-1541.
- [33]. Kakoi T, Goto M, Nakashio F, Separation of platinum and palladium by liquid surfactant membranes utilizing a novel bi-functional surfactant. Journal of membrane science, 1996, 120, 77-88.
- [34]. Uezu K, Irie S, Yoshimura O, Goto M, Nakashio F, Extraction of rare earth metals using liquid surfactant membranes in a Mixco extractor. Chemical Engineering Research and Design, 1997, 75, 513-518.
- [35]. Wan Y, Wang X, Zhu B, Zhang X, Development of a new series of polyamine-type polymeric surfactants used for emulsion liquid membranes. Journal of Membrane Science, 2001, 184, 49-57.
- [36]. Kanekar P S, Wagh S J, Mahajani V V, Process intensification in extraction by liquid emulsion membrane (LEM) process: A case study; enrichment of ruthenium from lean aqueous solution. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010, 49, 441-448.
- [37]. Sengupta B, Bhakhar M S, Sengupta R, Extraction of copper from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84 I®. Hydrometallurgy, 2007, 89, 311-318.
- [38]. Gu Z, Ho W W, Li N N, Design considerations, in Membrane Handbook. 1992, Springer. p. 656-700.
- [39]. Perera J M, Stevens G W, Use of emulsion liquid membrane systems in chemical and biotechnological separations, in Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications. 2008, CRC Press. p. 709-740.
- [40]. Kakoi T, Nishiyori T, Oshima T, Kubota F, Goto M, Shinkai S, Nakashio F, Extraction of rare-earth metals by liquid surfactant membranes containing a novel cyclic carrier. Journal of membrane science, 1997, 136, 261-271.
- [41]. Chiha M, Samar M H, Hamdaoui O, Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM). Desalination, 2006, 194, 69-80.
- [42]. Kulkarni P S, Mahajani V V, Application of liquid emulsion membrane (LEM) process for enrichment of molybdenum from aqueous solutions. Journal of Membrane Science, 2002, 201, 123-135.
- [43]. Sabry R, Hafez A, Khedr M, El-Hassanin A, Removal of lead by an emulsion liquid membrane: Part I. Desalination, 2007, 212, 165-175.
- [44]. Fouad E A, Zinc and Copper Separation through an Emulsion Liquid Membrane Containing Di-(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid as a Carrier. Chemical engineering & technology, 2008, 31, 370-376.
- [45]. Kageyama T, Matsumiya H, Hiraide M, Separation of traces of heavy metals from an iron matrix by use of an emulsion liquid membrane. Analytical and bioanalytical chemistry, 2004, 379, 1083-1087.
- [46]. Gasser M, El-Hefny N, Daoud J, Extraction of Co (II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane. Journal of hazardous materials, 2008, 151, 610-615.
- [47]. Vengsarkar P S, Synthesis and Gas-Expanded Liquid (GXL) Processing of Metal and Metal Oxide Nanoparticles: Fundamentals and Application. 2015, Dean, College.
- [48]. Lan Q, Liu C, Yang F, Liu S, Xu J, Sun D, Synthesis of bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application in pH-responsive Pickering emulsions. Journal of colloid and interface science, 2007, 310, 260-269.
- [49]. Binks B P, Particles as surfactants—similarities and differences. Current opinion in colloid & interface science, 2002, 7, 21-41.
- [50]. Menon V, Wasan D, Characterization of oil—water interfaces containing finely divided solids with applications to the coalescence of water-in-oil Emulsions: A review. Colloids and surfaces, 1988, 29, 7-27.
- [51]. Giermanska-Kahn J, Schmitt V, Binks B, Leal-Calderon F, A new method to prepare monodisperse Pickering emulsions. Langmuir, 2002, 18, 2515-2518.
- [52]. Binks B, Lumsdon S, Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions. Langmuir, 2000, 16, 8622-8631.
- [53]. Nowak E, Combes G, Stitt E H, Pacey A W, A comparison of contact angle measurement techniques applied to highly porous catalyst supports. Powder technology, 2013, 233, 52-64.
- [54]. Binks B, Lumsdon S, Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effects of particle size. Langmuir, 2001, 17, 4540-4547.
- [55]. Nan F, Wu J, Qi F, Liu Y, Ngai T, Ma G, Uniform chitosan-coated alginate particles as emulsifiers for preparation of stable Pickering emulsions with stimulus dependence. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 456, 246-252.
- [56]. Qi F, Wu J, Sun G, Nan F, Ngai T, Ma G, Systematic studies of Pickering emulsions stabilized by uniform-sized PLGA particles: preparation and stabilization mechanism. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 2, 7605-7611.
- [57]. Madivala B, Franssaer J, Vermant J, Self-assembly and rheology of ellipsoidal particles at interfaces. Langmuir, 2009, 25, 2718-2728.
- [58]. Dugyala V R, Daware S V, Basavaraj M G, Shape anisotropic colloids: synthesis, packing behavior, evaporation driven assembly, and their application in emulsion stabilization. Soft Matter, 2013, 9, 6711-6725.
- [59]. Kalashnikova I, Bizot H, Cathala B, Capron I, New Pickering emulsions stabilized by bacterial cellulose nanocrystals. Langmuir, 2011, 27, 7471-7479.
- [60]. Zhou J, Qiao X, Binks B P, Sun K, Bai M, Li Y, Liu Y, Magnetic Pickering emulsions stabilized by Fe₃O₄ nanoparticles. Langmuir, 2011, 27, 3308-3316.
- [61]. Ingram D R, Kotsmar C, Yoon K Y, Shao S, Huh C, Bryant S L, Milner T E, Johnston K P, Superparamagnetic nanoclusters coated with oleic acid bilayers for stabilization of emulsions of water and oil at low concentration. Journal of colloid and interface science, 2010, 351, 225-232.
- [62]. Kaiser A, Liu T, Richtering W, Schmidt A M, Magnetic Capsules and Pickering Emulsions Stabilized by Core–Shell Particles. Langmuir, 2009, 25, 7335-7341.
- [63]. Aveyard R, Binks B P, Clint J H, Emulsions stabilised solely by colloidal particles. Advances in Colloid and Interface Science, 2003, 100, 503-546.
- [64]. Arditty S, Whitby C, Binks B, Schmitt V, Leal-Calderon F, Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions. The European Physical Journal E, 2003, 11, 273-281.
- [65]. Zhou J, Wang L, Qiao X, Binks B P, Sun K, Pickering emulsions stabilized by surface-modified Fe₃O₄ nanoparticles. Journal of colloid and interface science, 2012, 367, 213-224.