

بررسی و جداسازی امولسیون روغن/آب با کارایی بالا با یک غشای نانوکامپوزیتی جدید

احسان نیکزاد^۱، مینا حسینی سیزواری^{۱*}، مهراورنگ قایدی^۲، محمد حسین احمدی ازغندی^۳، فرزانه مراحل^۱

۱- شیمی تجزیه دانشکده علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه

۲- شیمی تجزیه دانشکده علوم پایه دانشگاه یاسوج

تاریخ دریافت:

۱۴۰۱/۰۸/۱۴

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۱/۰۹/۰۱

گرافن اکسید به عنوان یک نوع جدیدی از مواد غشایی در نظر گرفته می‌شود. با این حال، از یک شار فیلتراسیون حالت پایدار کم و نیز عملکرد ناپایدار رنج می‌برد که منجر به محدود شدن کاربردهای عملی آن می‌شود. به همین دلیل، هدف این مطالعه ترکیب GO با هیدروکسیدهای لایه ای دوگانه (LDH)، با کانال‌های انتقال آبدوست دولایه و سطح باردار مثبت در نسبت وزنی متفاوت (یعنی ۵:۱، ۳:۱، ۱:۱، ۱:۳ و ۱:۵) می‌باشد. سپس GO-Mg/Al/Zn-LDH بهینه شده با کیتوسان (CS) ترکیب و روی شبکه فولاد ضد زنگ (مش) پوشانده شد تا یک غشاء با شار پایدار بالا که آبدوست و فوق‌اولتروفوییک در زیر آب است، به دست آید شبکه هیبریدی لایه به لایه (LBL) برای حذف نفت خام سنگین از سطوح آب مورد بررسی قرار گرفت که راندمان جداسازی بالاتر از ۹۹/۵ درصد (η) و شار آب از $Lm^{-2}.h^{-1}$ 102 ± 160222 تحت نیروی گرانش را نشان داد. علاوه بر این، پایداری مکانیکی/شیمیایی استثنایی، جداسازی موثر، شار آب بالا، قابلیت استفاده مجدد و فوق آبدوستی عالی، LBL هیبرید مش را می‌توان به عنوان یک غشای تجدید پذیر امیدوارکننده برای تصفیه آب روغنی (آب حاوی قطرات نفتی) در نظر گرفت.

چکیده

ترشوندگی، جداسازی مخلوط نفت/آب، کامپوزیت های گرافنی

واژگان کلیدی



AMNC

Investigation and separation of high performance oil/water emulsion with a novel nanocomposite membranes

E. Nikzad ¹, M. Hosseini ^{1*}, M. Ghaedi ², M.H. Ahmadi ², F. Marahel ¹

1. Department of chemistry, Omidiyeh Branch, Islamic Azad University, Omidiyeh, Iran

2. Department of Chemistry, Yasouj University, Yasouj, Iran

Abstract

Graphene oxide is considered as a new type of membrane material. However, it suffers from a low steady-state filtration flux as well as unstable performance, which limits its practical applications. For this reason, the aim of this study was to combine GO with layered double hydroxides (LDH), with bilayer hydrophilic transport channels and positively charged surface in different weight ratios (i.e. 5:1, 3:1, 1:1, 1:3, and 1:5) is The optimized GO-Mg/Al/Zn-LDH was then combined with chitosan (CS) and coated on stainless steel mesh (mesh) to obtain a membrane with high stable flux that is hydrophilic and superoleophobic under water. The layer-by-layer (LBL) hybrid network morphology was fully characterized and investigated for the removal of heavy crude oil from water surfaces, with a separation efficiency higher than 99.5% ($\eta\%$) and a water flux of $Lm^{-2}.h^{-1}$ It showed 160222 ± 102 under the force of gravity. In addition, the exceptional mechanical/chemical stability, effective separation, high water flux, reusability and excellent superhydrophilicity, LBL hybrid mesh can be considered as a promising renewable membrane for the treatment of oily water (water containing oil droplets).

Keywords

Wettability; oil/water mixture separation; graphene composites

۱- مقدمه

انتشار نشت نفت و فاضلاب نفتی به عنوان دو مورد از منابع اصلی آلودگی دریایی، که آسیب زیادی به اکوسیستم وارد می‌کنند، در نظر گرفته می‌شوند [۱-۲]. اکسان والدز^۱ (۱۹۸۹) و بی‌بی دیپواتر هرایزن^۲ (۲۰۱۰) بدترین فاجعه نشت نفت در تاریخ بوده که در هر دو مورد، حدود ۱۴۵ میلیون گالن نفت خام به درون اقیانوس نشت کرده است. نشت نفت اکسان والدز در حدود ۱۳۰۰ مایل از خط ساحلی را آلوده و در نتیجه تماس مستقیم، ۲۵۰ هزار از پرندگان دریایی را از بین برد [۳]. در حالی که تخمین زده می‌شود که حداقل ۸۰۰،۰۰۰ پرنده در نشت نفت "دیپواتر هرایزن" جان خود را از دست دادند. جدا از نشت نفت، تخلیه فاضلاب نفتی یک مشکل زیست محیطی دیگر در سراسر جهان است. بنابراین جداسازی کارآمد مخلوط آب و نفت (O/W) یک مساله زیست محیطی جهانی است که باید فوراً نسبت به آن واکنش نشان داد [۴].

از طرفی دیگر، اگر آب همراه نفت جدا نشود، مشکلاتی در پالایشگاه‌ها و خطوط انتقال نفت به وجود خواهد آورد. نمک‌های معدنی موجود در آبی که همراه نفت است، منجر به خوردگی شیمیایی تجهیزات تولیدی، خطوط لوله و تانک‌های ذخیره سازی می‌گردد. آب شور در قسمت زیرین لجن‌های تشکیل شده در کف مخزن، جمع شده و به تدریج باعث خوردگی و سوراخ شدن آن قسمت می‌شود. وجود نمک در آب باعث رسوب در مبدل‌های حرارتی پالایشگاه‌ها خواهد شد. این امر، باعث پایین آمدن کیفیت فرآورده‌های نفتی می‌شود. در گرم کننده‌ها، باعث رسوب در لوله‌ها و پایین آمدن راندمان آن‌ها می‌گردد. کلر موجود در آب نمک همراه نفت خام در اثر هیدرولیز یا به وسیله ترکیب با هیدروژن سولفور، تولید اسید کلریدریک می‌کند که باعث خوردگی در قسمت بالای برج پالایشگاه می‌شود. سعی بر این است، نمک موجود در خوراک پالایشگاه در پایین‌ترین حد ممکن باشد. میزان نمک مجاز در خوراک پالایشگاه‌ها حدود ۱۴ قدم تعیین شده است. در صورت عدم جداسازی آب همراه با نفت، حمل آب موجود در نفت خام که ارزشی نداشته، هزینه‌هایی معادل مخارج حمل نفت خواهد داشت. میزان نمک و آب موجود در نفت خام جهت فروش نباید از حد مشخصی که توسط خریداران تعریف می‌شود، بالاتر باشد. مطالعات بازار نشان می‌دهد این محدوده حداکثر ۰/۱ درصد حجمی می‌باشد. نفت خام بر اساس درجه API^۴ خرید و فروش می‌شود، نفت خام با درجه API بالاتر قیمت بالاتری دارد. وجود آب باعث کاهش این شاخص گشته و قیمت نفت را پایین می‌آورد. در

صورتی که درجه API نفت خام ۱۰-۲۰ باشد نفت خام سنگین، ۲۰-۳۰ نفت خام متوسط و بیش از ۳۰ باشد، نفت خام سبک نام دارد. ویسکوزیته نفت با افزایش درصد حجمی آب موجود در نفت بالا می‌رود. با افزایش ویسکوزیته نفت، جداسازی مشکل‌تر می‌شود [۵-۷]. مکانیسم‌ها و تکنولوژی‌های مختلفی جهت جداسازی آلاینده‌ها وجود دارد [۸-۱۳]. که از جمله آنها می‌توان به روش‌های ثقلی، شناوری، فیلتراسیون و سیستم‌های جداسازی غشایی اشاره نمود. در حال حاضر در واحدهای نمک زدائی مناطق نفت خیز جنوب از Skimmer Tank و API Gravity Separator (API) برای تصفیه پساب استفاده می‌گردد. ولی به دلیل عدم کارایی لازم در حذف کامل مواد نفتی و کاهش مواد جامد معلق، موجب عدم تصفیه کامل و در نتیجه بروز پدیده گرفتگی چاه‌ها در حین تزریق می‌شوند. استفاده از روش‌های فیلتراسیون غشایی نظیر میکروفیلتراسیون، اولترا فیلتراسیون و اسمز معکوس به صورت یک سیستم هیبریدی با سیستم‌های جداسازی شیمیایی و فیزیکی موجود می‌تواند منجر به تصفیه کامل پساب شده و از بروز پدیده گرفتگی چاه‌ها جلوگیری به عمل آورد. مزایای استفاده از روش‌های فیلتراسیون غشایی شامل جداسازی و حذف بهتر آلاینده‌ها (حذف کامل مواد معلق و کاهش میزان آلاینده‌های مواد نفتی) (کمتر از ۵ ppm)، اشغال فضای کمتر نسبت به روش‌های سنتی، عدم تغییر فاز در حین جداسازی (صرفه جویی در مصرف انرژی)، سرعت بالا در فرآیند جداسازی، سهولت در افزایش مقیاس فرآیند و ضریب اطمینان بالا می‌باشد. علاوه بر این به علت دارا بودن سیستم اتوماتیک عملیات فیلتراسیون عملکرد آسان، راهبردی این سیستم‌ها بسیار ساده است و با توجه به سیستم‌های کنترل اتوماتیک به نیروی انسانی کمتری نیاز است [۱۴-۱۵]. پنگ^۱ و همکارانش (۲۰۱۸) نسبت به تهیه غشاهایی با ویژگی‌های بارز، ضدفولینگ نفت خام در زیر آب و خود تمیز شونده‌گی، از مش‌های فولادی ضد زنگ (SSM) (مش ۳۱۶ و ۳۰۴) پرداختند. همچنین مطالعات آنها نشان داد که سطوح SSM به‌دست‌آمده، پایداری حرارتی، مکانیکی و شیمیایی عالی را از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این، مش ۳۱۶ به‌دست‌آمده می‌تواند به طور موثر مخلوط نفت خام-آب را که صرفاً توسط گرانش هدایت می‌شود، جدا کرد [۱۶]. لیو^۲ و همکاران (۲۰۱۹) در ابتدا غشای فوق آبدوست LDH-SSM را تهیه و سپس غشای آماده‌شده به منظور دستیابی به خاصیت فوق آبگریزی در محلول اتانول اسید استتاریک غوطه‌ور گردید [۱۷]. دای^۳ و همکاران (۲۰۲۰) یک GO/CaCO₃ را بر روی SSM پوشش دادند تا یک غشاء با ویژگی سوپرهیدروفیلیک و سوپریوفوبیک در زیر سطح آب (SHSO) برای جداسازی آب

1-Peng
2-Liu
3-Dai

1-Exxon Valdez
2-BP Deepwater Horizon
3-Oil & Water
4-American Petroleum Institute

۲-۲ تهیه کامپوزیت LDH-GO

کامپوزیت LDH-GO به صورت زیر تهیه گردید: در آغاز مقدار ۵۱۲ میلی گرم نمک نیترات منیزیم، ۳۷۰ میلی گرم نمک نیترات آلومینیوم و ۶۰۰ میلی گرم نمک نیترات روی در یک بالن ته گرد ریخته شد و با آب دیونیزه به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شده است. (محلول LDH)

در این پژوهش جهت تهیه گرافن اکسید (GO)، از روش هامر^۱ اصلاح شده استفاده گردید. در ابتدا ۰/۵ گرم پودر گرافیت در ۲۰ میلی لیتر سولفوریک اسید سرد و غلیظ ۹۸ درصد با استفاده از امواج فراصوت به صورت همگن و یکنواخت پخش گردید. در این مرحله دمای محلول زیر ۵ درجه سانتی گراد باید باشد و سپس به تدریج ۳/۵ گرم پودر پتاسیم پرمنگنات با هم زدن شدید به محلول قبل اضافه شد. در این مرحله دمای مخلوط باید در حدود ۱۵ درجه سانتی گراد حفظ شود. سپس اجازه داده می شود تا محلول کلئیدی بدست آمده در دمای محیط تا ایجاد رنگ قهوه ای روشن هم زده شود و در انتها جهت اتمام فرآیند اکسیداسیون به گرافن اکسید سنتز شده، ۱۰ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد و ۱۲۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه گردید. سرانجام دوغاب کلئیدی فیلتر شده و با NaOH رقیق خنثی و با آب دیونیزه شستشو داده شد و در آن خلا با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. جامد بدست آمده GO می باشد.

جهت تهیه LDH-GO، مقدار ۰/۲۰ گرم سدیم بی کربنات (جهت تنظیم pH تا ۱۰) به ۱۰۰ میلی لیتر محلول سوسپانسیون گرافن اکسید (GO) اضافه و توسط اولتراسونیک همگن گردید (۷۰ وات در مدت زمان ۱۰ دقیقه). محلول LDH به این محلول اضافه گردید و 1-Hummer Method

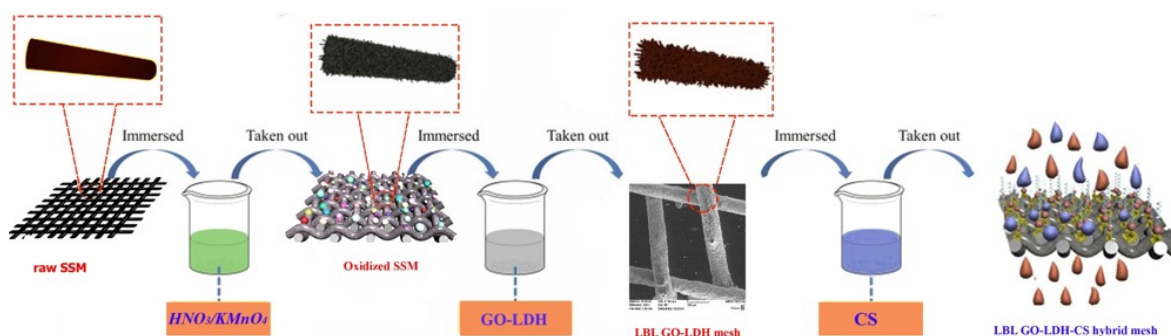
و نفت تهیه کنند. غشا SHSO بهینه شده در این مطالعه دارای بازده جداسازی عالی (۹۹/۰۰ درصد) با شار بالا بود [۵]. زی^۱ و همکاران (۲۰۲۰) همچنین غشاهای SHSO سه بعدی را با روش مونتاژ LBL بر روی بستر SSM برای جداسازی مخلوطهای آب و نفت تهیه نمودند [۱۸]. ایزویو^۲ و همکارش (۲۰۲۰) نسبت به تهیه مش فولاد ضد زنگ دوگانه سوپرلیوفوبیک از طریق اصلاح شیمیایی سطح اقدام نمودند. در این کار آبهای آلوده مصنوعی با استفاده از روغنهای آلی با چگالی متنوع تهیه و سپس از طریق مش با راندمان جداسازی بیش از ۹۹/۹۰ درصد حتی پس از ۸۰ سیکل، خالص سازی شدند. علاوه بر این، مش دارای قابلیت نفوذ آب پایدار در دماهای مختلف با شار آب $52/80 \text{ L m}^{-2}\text{s}^{-1}$ بود. آلودگیهای آب ناشی از روغن دیزل ویسکوز یا نفت خام در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد با راندمان بالا (۹۹/۹۰ درصد) به خوبی با این غشاء از هم جدا شدند [۱۹].

۲- تجربی

۲-۱ آماده سازی مش

ابتدا توری فلزی ۳۰۴ با سایز مش ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ به عنوان سطح اصلی غشاء برای این مطالعات تهیه شد. قطعات مش به اندازه های ۴*۴ سانتی متر برش داده شد و با استفاده از اتانول، آب دیونیزه و سپس امواج اولتراسونیک از هرگونه آلودگی آلی یا معدنی پاک گردید و سپس در محلول HNO_3 و KMnO_4 (در دمای محیط) به مدت ۲۵ دقیقه قرار داده شد تا سطح آن اکسید گردد و مجدداً با آب دیونیزه شسته شد و در دمای محیط خشک گردید.

1-Xie
2-Xu



شکل ۱: شمایی از مراحل آماده سازی

جدول ۱: اندازه مشها و میزان مواد

Sample Composition (mg)	M1				M2				M3				M4			
	M _{1,1} (100)	M _{1,2} (200)	M _{1,3} (300)	M _{1,4} (400)	M _{2,1} (100)	M _{2,2} (200)	M _{2,3} (30)	M _{2,4} (400)	M _{3,1} (100)	M _{3,2} (200)	M _{3,3} (30)	M _{3,4} (400)	M _{4,1} (100)	M _{4,2} (200)	M _{4,3} (30)	M _{4,4} (400)
GO	2.5	2.5	2.5	2.5	2.25	2.25	2.25	2.25	1.5	1.5	1.5	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5
LDH	0.5	0.5	0.5	0.5	0.75	0.75	0.75	0.75	1.5	1.5	1.5	1.5	2.5	2.5	2.5	2.5

ساخته و طراحی شد. این دستگاه از یک مخزن با حجم ۲ لیتر، یک عدد پمپ با حداکثر فشار و دبی خروجی به ترتیب ۱۱۰ پام و ۱/۶ لیتر بر دقیقه، هیتر (جهت گرم کردن سیال)، نشان دهنده و تنظیم کننده دما (برحسب درجه سانتی گراد)، فیلتر (جهت قرار گرفتن غشا درون آن) و شیلنگ با سایزهای ۱/۴، ۳/۸ و ۱/۲ اینچ جهت عبور و بررسی سرعت سیال، ساخته شده است. در این پژوهش ابتدا غشاهای آماده شده را در یک فیلتر با قطر داخلی ۳ سانتی متر و قطر خارجی ۶ سانتی متر قرار داده و روغن‌های آماده شده را هر کدام به صورت جداگانه درون مخزن دستگاه ریخته و از غشاهای عبور داده می‌شود. شکل ۳ دستگاه و فیلتر ساخته شده را نشان می‌دهد.

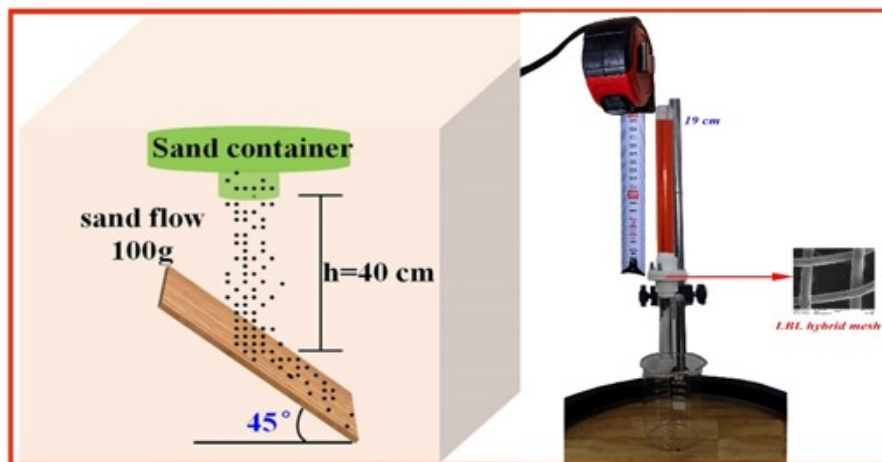
در ادامه نمونه واقعی پساب (آب زائد به همراه قطرات نفتی تهیه شده از پساب واحد نمک زدایی پازنان) را درون مخزن دستگاه ریخته و به آن مقداری متیل آبی و یا قرمز اضافه و از غشاهای عبور داده می‌شود. در این مدت فاز نفت شناور در بالای مش قرار گرفته و بلافاصله به مخزن برگردانده می‌شود. جهت بررسی اثر سرعت بر میزان جداسازی از شیلنگ‌ها با اندازه‌های متفاوت استفاده گردید.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱ ترشوندگی سطحی شبکه هیبریدی LBL

نقش نسبت جرم GO-LDH و اندازه مش بر روی ویژگی‌های فوق‌آب‌دوست و فوق‌روغن‌گریز بودن مش GO-LDH-CS مورد بررسی و رفتارهای مربوطه در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که از این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار LDH، فوق‌آب‌دوستی مش اکسید شده (مش ۳۰۰) به تدریج در هوا افزایش و به زاویه تماس ۳ درجه رسید (نمونه M_4). از سوی دیگر، مش هیبریدی نمونه M_4 ، ویژگی فوق‌آب‌گریزی زیرروغن با زاویه تماس آب ($UOCA^1$) بالاتر از ۱۶۰ درجه را نشان می‌دهد. بنابراین محتوای کم LDH منجر به زبری سطح کم می‌شود، در حالی که

1-Underwater Oil Contact Angle



شکل ۲: بررسی وضعیت ضد خوردگی مش ترکیبی LBL

در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد برای ۴ ساعت همزده شد تا نانوکامپوزیت LDH-GO تشکیل گردد.

۲-۳ تهیه محلول GO-LDH-CS و آماده سازی غشا

مقدار ۳ گرم کیتوسان (تهیه شده از شرکت کیتوتک، تهران) و مقدار ۲ میلی لیتر اسید استیک با آب دیونیزه به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد (محلول CS) و ۱۰ میلی لیتر از محلول (LDH-GO) در نسبت جرم‌های مختلف از M_1 تا M_4 (جدول ۱) با استفاده از آب دیونیزه، تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر رقیق گردید. سپس مش‌ها با سایز ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ در این محلول قرار گرفتن (به مدت یک دقیقه) و سپس مش‌ها به مدت ۳۰ ثانیه با آب دیونیزه شستشو داده شدند. در انتها مش‌های تهیه شده در محلول کیتوسان وارد گردیدند تا کامپوزیت لایه به لایه GO-LDH-CS بر روی آن تشکیل گردد. شکل ۱ شمایی از مراحل آماده سازی را نشان می‌دهد.

۲-۴ بررسی وضعیت ضد خوردگی مش ترکیبی LBL

در این مرحله مقدار ۱۰۰ گرم شن و ماسه از ارتفاع‌های مختلف بر روی مش‌ها ریخته و هر بار از لحاظ میزان جداسازی آب و روغن بررسی گردید. در این پژوهش تا ارتفاع ۱۹ سانتی متر خراش ایجاد شده آسیبی به غشا وارد نشده و در ارتفاع ۴۵ سانتی متر تا حدودی آسیب به غشا وارد گردید. شکل ۲ بررسی وضعیت ضد خوردگی مش ترکیبی LBL را نشان می‌دهد.

۲-۵ آماده سازی نمونه های روغن

تعداد ۵ نمونه از حلال‌های آلی شامل دی‌کلرومتان، تتراکلریدکربن، برموبنزن، هگزان و تولوئن به طور جداگانه با آب و با نسبت ۱:۱ به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده می‌شود. لازم به ذکر است در این پژوهش از این نمونه‌ها به عنوان روغن نام برده می‌شود.

۲-۶ جداسازی مخلوط نفت / آب با یک سیستم جدید

در این پژوهش برای جداسازی مخلوط نفت / آب سیستم جدید زیر

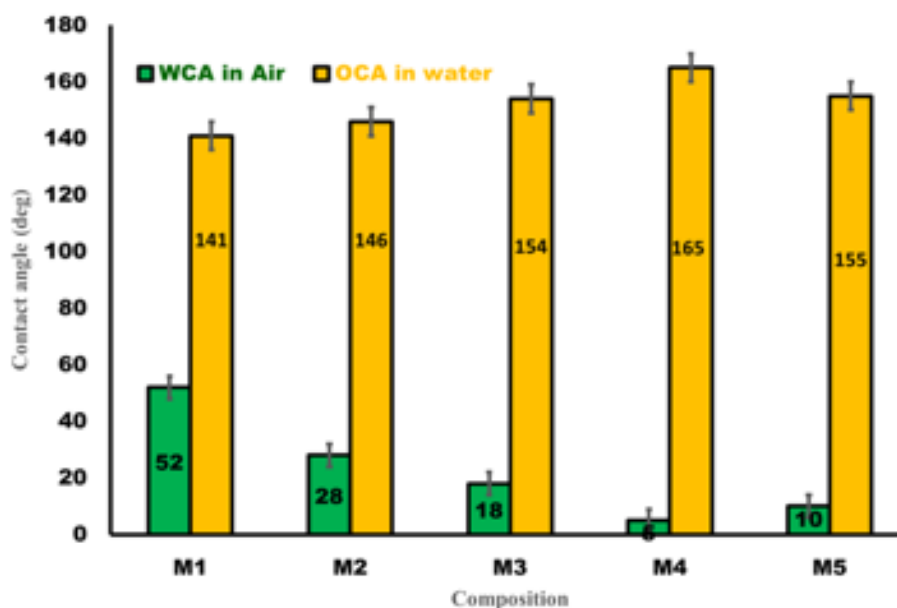


شکل ۳: دستگاه و فیلتر ساخته شده

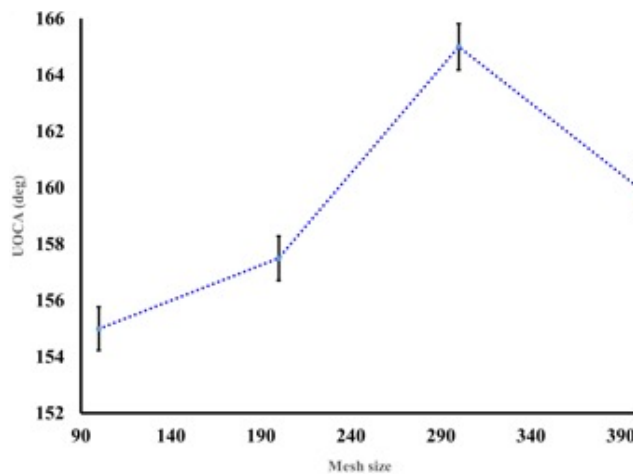
می‌شود که به نوبه خود باعث کاهش زبری می‌شود (شکل ۵). علاوه بر این، موارد فوق نشان داد که نسبت جرمی GO:LDH و اندازه مش، نقش اساسی در ویژگی‌های فوق آب دوستی و فوق روغن گریزی مش‌های هیبریدی دارد. به منظور داشتن فهم عمیق‌تر به ویژگی‌های فوق آب دوست و فوق روغن گریزی سطوح، زاویه تماس آب^۱ (WCA)، زاویه تماس روغن^۲ (OCA) و زاویه تماس آب در زیر روغن^۳ (UOCA) مش هیبریدی ۳۰۰ و LBL_{M4,300} و اکسید شده (جدول ۱) بررسی گردید. ظاهراً مش اکسید شده رفتار

1-Work Contact Angle
2-Oil Contact Angle
3-Under Water Oil Contact Angle

مقدار بیشتر LDH برای ساخت میکرو نانو شبکه هیبریدی LBL مطلوب می‌باشد. سایز مش (شکل ۵) نقش قابل توجهی در زاویه تماس و ترشوندگی سطح دارد. نمونه هیبریدی LBL_{M4} با مش ۳۰۰، زاویه تماس بالای آب زیر روغن ۱۶۵ درجه را نشان می‌دهد، که نشان دهنده فوق روغن گریز بودن است. علاوه بر این، باید توجه داشت زاویه تماس مش هیبریدی LBL با اندازه ۱۰۰ در حدود ۱۵۰ درجه است. بنابراین، این غشا هیبریدی نمی‌تواند به طور مناسب قطرات روغن را نگه دارد. همانطور که مشاهده می‌شود، غشای هیبریدی با مش ۴۰۰ کاهش زاویه تماس را نشان می‌دهد که به لایه‌های انباشته با چگالی بالا GO-LDH-CS روی مش اکسید شده نسبت داده



شکل ۴: اثرات نسبت جرمی M₁ تا GO:LDH M₅

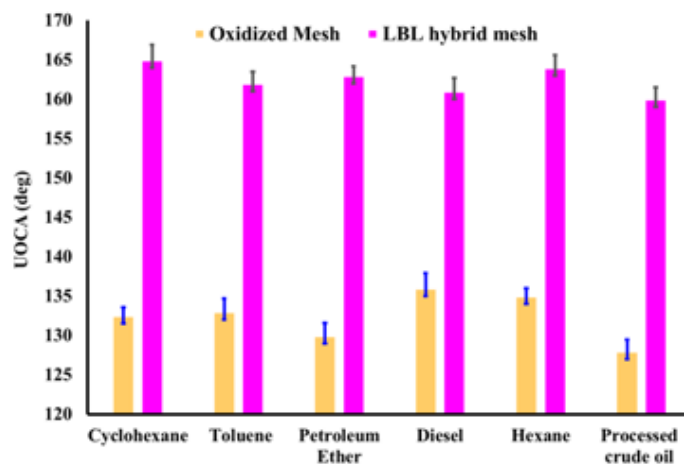


شکل ۵: اثر اندازه مش روی UOCA در جداسازی DCE/آب

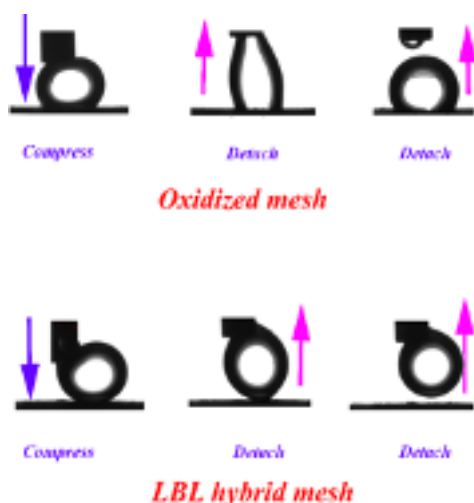
تشکیل دهد که از نفوذ قطرات نفت به داخل غشا جلوگیری می‌کند. به منظور ارزیابی رفتار چسبده مش اکسید شده و مش هیبریدی $M_{4,300}$ LBL، آزمایش دینامیک چسبندگی زیر آب با قرار دادن یک قطره دی‌کلرواتان بر روی سطح مش انجام و سپس فرآیند جداسازی فشرده با استفاده از سوزن انجام گردید (شکل ۷). در این پدیده، یک قطره دی‌کلرواتان به سطح مش اکسید شده فشرده و قطره روغن تغییر شکل داده و محکم به سطح مش می‌چسبد. از طرف دیگر، از آنجایی که جدا شدن قطره روغن از سطح مش دشوار و با تغییر شکل زیادی همراه می‌باشد، قطرات روی مش اکسید شده باقی ماند که نشان دهنده رفتار چسبندگی بسیار بالای روغن به مش اکسید شده می‌باشد. از شکل ۷ می‌توان نتیجه گرفت که قطرات نفت به سادگی از سطح مش هیبریدی $M_{4,300}$ LBL بدون هیچ گونه تغییر شکلی جدا می‌شوند. ممکن است به این دلیل باشد که لایه هیدراتاسیون چسبیده شده، از برهم‌کنش مستقیم قطرات روغن و سطح غشا جلوگیری می‌کند. این مشاهدات نشان می‌دهد که مش هیبریدی $M_{4,300}$ LBL دارای نیروی چسبندگی روغن فوق‌العاده کم در سطوح جامد/آب/روغن است. علاوه بر این، زاویه

آب‌گریز با زاویه تماس کار $125 \pm 1/00$ و زاویه تماس روغن زیر 9 ± 1 درجه و همچنین ویژگی اولتروفوبیک ($UOCA \pm 2$) را نشان می‌دهد. از سوی دیگر، وضعیت هیدروفیلیکی مش هیبریدی $M_{4,300}$ LBL به طور قابل توجهی بهبود یافته و زاویه تماس آب، زیر 3 درجه و زاویه تماس روغن 9 ± 1 درجه و زاویه تماس آب در زیر سطح روغن 165 ± 2 درجه را نشان می‌دهد.

علاوه بر این، هم‌مش اکسید شده و هم‌مش هیبریدی $M_{4,300}$ LBL فوق‌اولتروفوبیک هستند (یعنی $OCA < 10^\circ$) برای ارزیابی عملکرد غشاها، نمونه‌ای از پساب یک واحد نم‌زدایی که حاوی قطرات نفت بوده را با مش اکسید شده و مش هیبریدی $M_{4,300}$ LBL، همانطور که در شکل ۶ ارائه شده، مورد بررسی قرار گرفت. تمام زوایای تماس روغن‌ها در زیر آب بالاتر از 155 درجه می‌باشند که رفتارهای فوق‌اولتروفوبیک زیر آب را نشان می‌دهد. در مقابل تمامی مش‌های اکسید شده زاویه تماس روغن‌ها و نمونه واقعی را زیر 150 درجه نشان می‌دهد. این نتایج نقش مهم لایه‌های GO-LDH-CS را بر روی خواص مرطوب‌کنندگی سطح مش نشان داد. آب می‌تواند در ساختار میکرو/نانو مش هیبریدی به دام افتاده و یک لایه هیدراتاسیون فعال



شکل ۶: UOCA روغن‌های معمولی و واقعی روی مش اکسیدی و هیبریدی



شکل ۷: WCA آزمایش چسبندگی، فشرده/جداسازی دینامیک روغن زیر آب

روغن گریز گزارش شده در مقالات جداسازی روغن/ آب را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، نسبت به این مواد، غشاء LBL $M_{4,300}$ جداسازی فوق العاده‌ای از خود نشان می‌دهد. شار آب مخلوط دی کلرو اتان / آب حداکثر و تا $1.02 \text{ L.m}^{-2}\text{h}^{-1}$ ± 16.222 بدست آمد که نشان می‌دهد غشا LBL $M_{4,300}$ دارای عملکرد بالا و جداسازی سریع برای سیستم‌های مختلف مخلوط نفت / آب می‌باشد.

۳-۲ پایداری شیمیایی/ مکانیکی و قابلیت استفاده مجدد
مقاومت اسید/ باز (اثر pH) و نمک بر روی مش هیبریدی $M_{4,300}$ LBL در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۱۰ قسمت الف و ب مشاهده می‌شود، عملکرد جداسازی مش هیبریدی $M_{4,300}$ LBL حتی پس از قرار دادن در محلول‌های کلرید سدیم و سولفات منیزیم با غلظت‌های صفر، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد به مدت ۲۴ ساعت، بسیار پایدار بود. همانطور دیده می‌شود زاویه تماس هنوز بالاتر از 160° درجه و راندمان جداسازی نفت/ آب برای DCE بیش

1-Dichloroethene

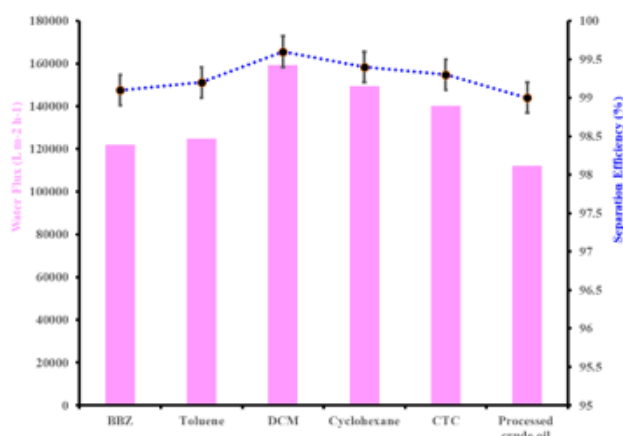
مش هیبریدی LBL $M_{4,300}$ برای دی کلرو اتان مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷).

برای مطالعه مزایای مش هیبریدی LBL $M_{4,300}$ ، یک دستگاه جداسازی آب / نفت (شکل ۳) استفاده شد غشاهای ساخته شده پس از خیس شدن در بین تفلون‌های نشان داده شده در شکل ۸ ثابت شدند.

قبل از شروع فرآیند جداسازی، مش هیبریدی LBL $M_{4,300}$ ابتدا توسط آب دیونیزه خیس و سپس مخلوط آب/ روغن در مخزن دستگاه ریخته و از مش عبور داده شد. عملکرد جداسازی و شار آب غشا LBL $M_{4,300}$ در شکل ۹ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که عملکرد جداسازی (η) مش هیبریدی LBL $M_{4,300}$ برای ۴ نمونه روغن در حدود ۹۹/۰۰ درصد و میزان جداسازی برای دی کلرواتان / آب بیش از ۹۹/۶۰ درصد می‌باشد همچنین شار آب غشای LBL $M_{4,300}$ برای ۵ نمونه روغن بیش از $125000 \text{ L.m}^{-2}\text{h}^{-1}$ و برای یک نمونه مخلوط نفت / آب در حدود $112987 \sim \text{L.m}^{-2}\text{h}^{-1}$ به دست آمد. جدول ۲ مقایسه برخی از غشای فوق آب دوست فوق



شکل ۸: سیلندر تفلون ساخته شده توسط پژوهشگر



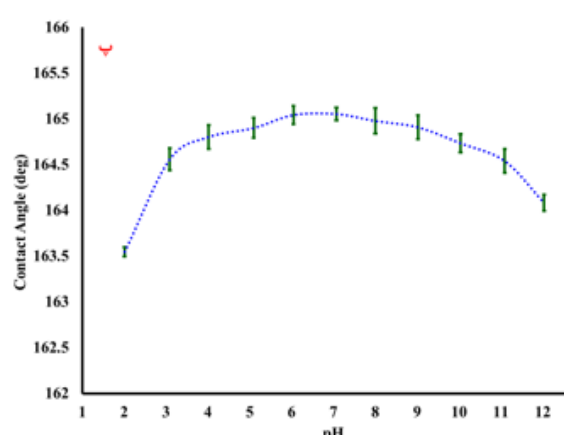
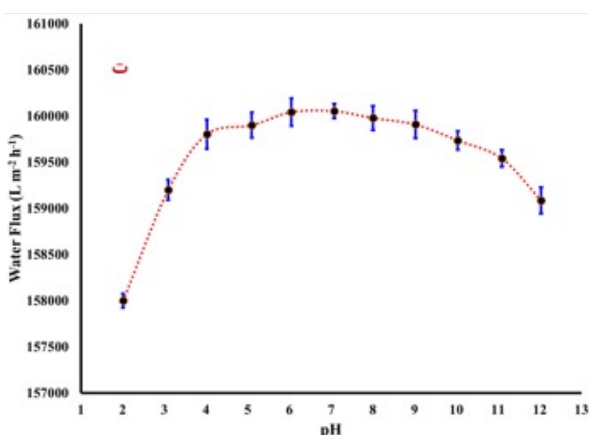
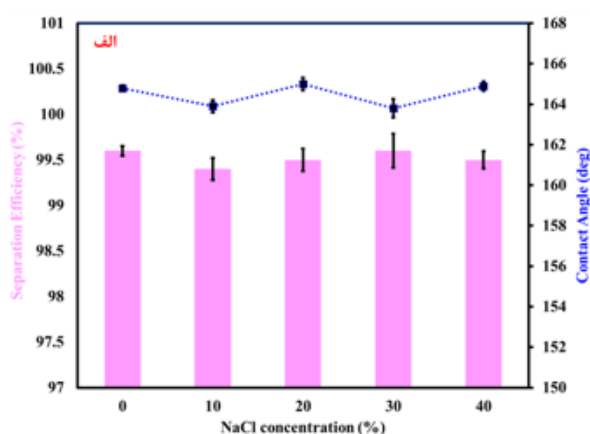
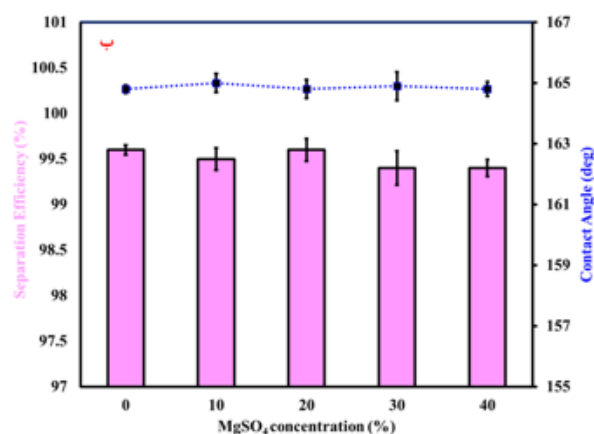
شکل ۹: راندمان جداسازی و شار آب پنج نفت معمولی همراه با نفت فرآوری شده

جدول ۲: مقایسه عملکرد جداسازی امولسیون برخی از مواد گزارش شده

ردیف	غشا (با پایه SSM)	شار آب (Lm ² h ⁻¹)	تعداد دفعات قابل استفاده‌ی غشاه	مرجع
1	هیدروکسید لایه دوگانه	150000	-----	18
2	استات سلولز؛ پلی وینیل الکل؛ نانوذرات سیلیکا	430	10	20
3	پلی (متیل متاکریلات-کو-گلیسیدیل متاکریلات)	90	-----	21
4	نانو ساختمانی از دی اکسید تیتانیوم	1033	-----	22
5	چیتوسان نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی استات سلولز	6002:5	---	23
6	هیدروژل پلی وینیل الکل	573/72	10	24
7	پلی (اکریلو نیتریل-کو-متیل اکریلات)	14341	11	25
8	نری اکسید ننگستن / دی اکسید تیتانیوم	1300	10	26
9	M _{4,300} LBL	160222±102	20	در این پژوهش

از ۱۵۷ درجه می‌باشد. علاوه بر این، شار آب مخلوط دی کلرو اتان / آب روی مش هیبریدی M_{4,300} LBL نیز در محیط‌های pH مختلف مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱۰ قسمت ت). همانطور که در شکل ۱۰ قسمت ت نشان داده شد، شار آب دارای مقدار ثابت (L.m⁻².h⁻¹) ۹۵ ± ۱۶۰۰۰۰ در اکثر pH ها (یعنی ۴ تا ۹) است، اگرچه به دلیل آسیب سطحی اندک مش هیبریدی، شار آب کمی در محیط اسیدی و بازی غلیظ کاهش یافته است. همه نتایج تایید نمود که مش هیبریدی M_{4,300} LBL دارای عملکرد و پایداری شیمیایی بالایی

از ۹۹/۰۰ درصد است، که نشان می‌دهد مش هیبریدی M_{4,300} LBL مقاومت بالایی در برابر خوردگی نمک دارد. پایداری مش هیبریدی M_{4,300} LBL با غوطه ور شدن در محلول های مختلف pH به مدت یک روز مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که از شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، زاویه تماس روغن زیر آب در محدوده وسیع pH ثابت می‌باشد (یعنی از ۴ تا ۹)، و کاهش بسیار کمی در محلول های اسید قوی و قلیایی مشاهده گردید. با این حال، همه زاویه تماس روغن زیر آب در تمام مقادیر pH همچنان بالاتر از



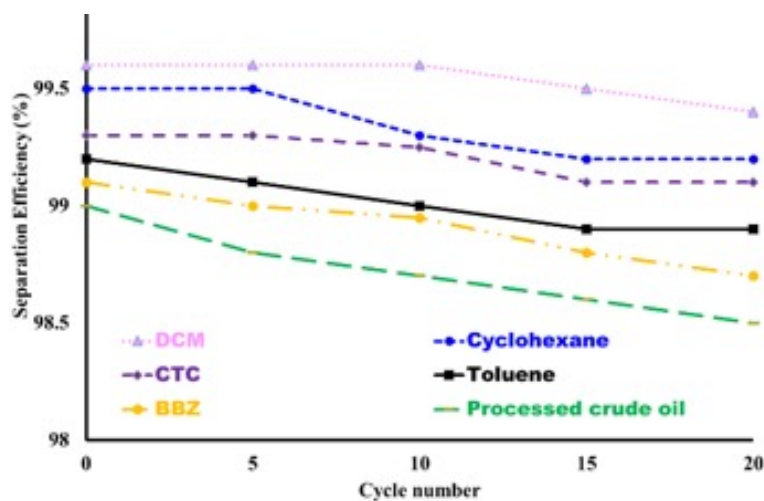
شکل ۱۰: اثر نمک (الف و ب) بر UOCA و راندمان جداسازی توسط مش هیبریدی و تأثیر pH محلول بر خاصیت مرطوب کنندگی (ب) و شار آب (ت).

کنش قوی بین ورق های GO، صفحات LDH و زنجیره های کیتوسان می باشد. پایداری مکانیکی مش هیبریدی M_{4,300} LBL با ضربه شنی به صورت جداگانه برای بیش از ۱۰۰ بار ارزیابی گردید نتایج نشان داد که ویژگی های سطح مش هیبریدی حداقل در ۱۰۰ چرخه سایش بدون تغییر در زاویه می تواند تماس مقاومت کند. علاوه بر این، اثر ارتفاع ضربه بر پایداری سطح شبکه هیبریدی M_{4,300} LBL مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش ارتفاع ضربه تا ۳۵ سانتی متر، زاویه تماس آب زیر روغن روند کاهشی تدریجی را نشان می دهد، اگرچه زاویه تماس آب زیر روغن همچنان بیشتر از ۱۵۰ درجه بود. با این حال، هنگامی که ارتفاع ضربه به ۴۵ سانتی متر افزایش یافت زاویه تماس کوچکتر از ۱۵۰ درجه گردید. که به نوبه خود نشان می دهد آسیب کوچکی به هیبرید GO-LDH-CS با ساختار میکرو/نانو به دلیل برخورد قوی با شن های زرد وارد شده است. علاوه بر این، مش هیبریدی M_{4,300} LBL تحت ضربه سریع آبشار در طول فلاش برای مدت طولانی، پایداری بالایی از خود نشان داد. این نتایج (آزمایش های سایشی آب و شن) ثابت کرد که شبکه هیبریدی M_{4,300} LBL دارای مقاومت سایشی بسیار بالایی می باشد.

می باشد و آن را به عنوان غشای امیدوارکننده در تصفیه فاضلاب روغنی با ماتریس پیچیده ارائه می کند.

۳-۳ پایداری مکانیکی

مدول یانگ پارامتر مهمی برای تخمین خاصیت مکانیکی مش های هیبریدی هستند. سطح ناهموار و ضریب یانگ مش اکسید شده و مش هیبریدی M_{4,300} LBL توسط AFM بررسی گردید. توپوگرافی AFM نشان داد که سطح مش هیبریدی M_{4,300} LBL به طور یکنواخت ناهموار است و زبری متوسط (Ra) و میانگین مربع زبری ریشه (Rq) به ترتیب حدود ۷۲/۱۳ نانومتر و ۱۰۸/۸۸ نانومتر است. و Ra و Rq مش اکسید شده به ترتیب حدود ۱۶/۱۰ و ۱۹/۸۵ نانومتر بدست آمد. این نتایج حاکی از آن است که سطح مش هیبریدی M_{4,300} LBL بسیار ناهموار بوده، که منجر به حالت کیسی-باکستر^۲ پایدار می شود که شرایط مرطوب شدن شدید را مطلوب می کند. ضریب یانگ مش هیبریدی M_{4,300} LBL که با تکنیک نانو دندان زنی AFM تعیین و به میزان ۵۹/۱۰ ± ۶/۲۰ GPa بدست آمد ۲۷. خواص شیمیایی/مکانیکی مش هیبریدی M_{4,300} LBL به دلیل لایه بندی منظم به شکل "آجر و ملات" با برهم 1-Atomic Force Microscope
2-Cassie-Baxter



شکل ۱۱: آزمایش قابلیت استفاده مجدد برای مخلوط های روغن / آب و نمونه واقعی با مش هیبریدی

گردید. لایه هیدراتاسیون در تماس با سطح مش هیبریدی LBL، منجر به تشکیل یک سیستم سه تایی نفت / آب / جامد می شود. خط اتصال نفت / آب / جامد، را می توان از طریق معادله زیر بدست آورد.

$$\cos \theta_{ow} = \frac{\gamma_{OA} \cos \theta_O - \gamma_{WA} \cos \theta_W}{\gamma_{OW}} \quad \text{معادله ۱}$$

بطوریکه، γ کشش سطحی است. به دلیل رفتار فوق آبدوست مش هیبریدی LBL، می تواند به طور کامل توسط نفت و آب موجود در هوا خیس شود. از آنجایی که γ_{WA} در هوا به طور قابل توجهی بزرگتر از γ_{OA} بود، θ_{OW} باید بیشتر از ۹۰ درجه باشد. از سوی دیگر، معادله (۱) اشاره کرد که مش هیبریدی فوق آب دوست LBL خیس شده با نفت در سطوح جامد / آب / نفت تبدیل به اولتوفوبیک می شود. همچنین بر اساس تئوری چسبندگی، در خط اتصال جامد / آب / نفت مش هیبریدی LBL فوق آب دوست، چسبندگی بین جامد / آب بزرگتر از جامد / نفت است. بنابراین، مش هیبریدی خیس شده با نفت در زیر آب خاصیت آب دوستی نشان داده است ۲۸ و متعاقباً مش هیبریدی فوق آب دوست LBL خیس شده با نفت به سرعت توسط آب خیس گردید. در نتیجه مش هیبریدی LBL فوق آب دوست آلوده با نفت توسط قطرات نفت تجمعی و دفع از مش هیبریدی LBL خود، تمیز گردید، ویژگی های مرطوب کننده مش هیبریدی GO-LDH-CS جداسازی موثر مخلوط نفت / آب را امکان پذیر می کند. مش هیبریدی توسعه یافته LBL با قابلیت استفاده مجدد بالا به عنوان یک جایگزین امیدوار کننده برای جداسازی مداوم مخلوط های نفت / آب با راندمان بسیار زیاد در مقیاس های بزرگ به نظر می رسد.

۳-۵ رابطه بین هزینه های فرآیندهای غشایی با ظرفیت واحدها

استفاده از روش های غشایی امکان تولید آبی با کیفیتی بالا در حد آب آشامیدنی را فراهم می نماید. این روش به دلیل عدم وجود قطعات متحرک دارای مصرف انرژی پائین بوده و بدلیل امکان بکارگیری

به منظور تعیین عملکرد قابلیت استفاده مجدد مش هیبریدی $M_{4,300}$ LBL، جداسازی روغن از آب ۲۰ بار تکرار گردید. همانطور که از شکل ۱۱ مشاهده می شود، راندمان جداسازی مخلوط های دی کلرو اتان / آب، کربن تتراکلرید / آب، برموبنزن / آب، سیکلوهگزان / آب و تولوئن / آب با مش هیبریدی LBL $M_{4,300}$ همچنان بالای ۹۸/۷۰ درصد است، که نشان می دهد مش هیبریدی مناسب برای جداسازی سیستم های نفت / آب معمولی و واقعی و دارای ثبات بازیافت بالایی می باشد.

۳-۴ مکانیسم

مش هیبریدی فوق آب دوست LBL $M_{4,300}$ به شکل خشک شده، به دلیل عدم وجود لایه هیدراتاسیون، به سادگی توسط فاز نفت خیس می شود. با این حال، هنگامی که مخلوط نفت و آب روی مش هیبریدی LBL $M_{4,300}$ ریخته می شود. مولکول های آب به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی عمل می کنند و به اتم های اکسیژن روی سطح مش هیبریدی LBL متصل می شوند. مولکول های آب به دام افتاده می توانند لایه هیدراتاسیون را تشکیل دهند [۲۸]. مکانیسم جداسازی نفت / آب توسط مش هیبریدی LBL GO-LDH-CS، غربال مولکولی نانوصفحات GO چروکیده و نانوصفحات LDH می باشد [۲۹]. نانو کانال های انتقال آب دوست دولایه بین نانوصفحات گرافن اکسید و LDH ها به عنوان یک مسیر مطلوب برای حرکت آب و بلوک های پایدار برای قطرات نفت عمل می کنند. این کانال های انتقال، بزرگتر از فاصله بین لایه ورق های گرافن اکسید بوده و به دلیل گروه های شیمیایی آب دوست پیوند شده در سطح مش هیبریدی LBL و مسدود شدن فیزیکی برای قطرات نفت / آب راحت تر منتقل می شود. در حالی که قطرات نفت در خارج از کانال های انتقال دولایه آب دوست مسدود می شوند. در نتیجه، نفت بسیار کمتری در فیلتر از طریق غشای مش هیبریدی LBL GO-LDH-CS مشاهده

۵- منابع

- Zhang, X.; Wang, J.; Wang, X.; Cai, Z., Facile preparation of hybrid coating-decorated cotton cloth with superoleophobicity in air for efficient light oil/water separation. *Surfaces and Interfaces* 2022, 31, 102033.
- Yan, L.; Yang, X.; Zhao, Y.; Wu, Y.; Moutloali, R. M.; Mamba, B. B.; Sorokin, P.; Shao, L., Bio-inspired mineral-hydrogel hybrid coating on hydrophobic PVDF membrane boosting oil/water emulsion separation. *Separation and Purification Technology* 2022, 285, 120383.
- Rodgers, N.; Aughenbaugh, J., S09, E14: Exxon Valdez and Deepwater Horizon Accountability. 2022.
- Wang, Z.; Guan, M.; Yang, X.; Li, H.; Wang, L., Molecular and nanostructure designed superhydrophilic material with unprecedented antioil-fouling property for diverse oil/water separation. *Science China Technological Sciences* 2022, 1-10.
- Dai, J.; Wang, L.; Wang, Y.; Tian, S.; Tian, X.; Xie, A.; Zhang, R.; Yan, Y.; Pan, J., Robust nacrelite-like graphene oxide-calcium carbonate hybrid mesh with underwater superoleophobic property for highly efficient oil/water separation. *ACS applied materials & interfaces* 2020, 12 (4), 4482-4493.
- Deng, W.; Fan, T.; Li, Y., In situ biomineralization-constructed superhydrophilic and underwater superoleophobic PVDF-TiO₂ membranes for superior anti-fouling separation of oil-in-water emulsions. *Journal of Membrane Science* 2021, 622, 119030.
- Lee, K. P.; Arnot, T. C.; Mattia, D., A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential. *Journal of Membrane Science* 2011, 370 (1-2), 1-22.
- Azqhandi, M. H. A.; Foroughi, M.; Gholami, Z., Efficient removal of levofloxacin by a magnetic NiFe-LDH/N-MWCNTs nanocomposite: Characterization, response surface methodology, and mechanism. *Environmental Research* 2022, 113967.

تجهیزات به صورت عمودی، به فضای اندکی نیاز دارد. با توجه به رشد روز افزون دانش فنی در زمینه تولید غشاها در مقیاس صنعتی قیمت تمام شده غشاها روند کاهش چشمگیری را دارد و با توجه به تنوع غشاها می‌توان انتظار داشت هزینه راه‌اندازی واحدهای غشایی در آینده کمتر شوند. باید اشاره کرد که در روش‌های غشایی استفاده چندانی از ترکیبات شیمیایی نمی‌شود و این امر به عنوان یکی از برتری غشاها نسبت به سایر فرآیندها می‌باشد. یکی از مشکلات اساسی در فرآیندهای غشایی تشکیل لایه پلاریزاسیون غلظتی و گرفتگی می‌باشد که می‌توان اثر آن را با حذف لایه غلیظ شده از نفت در مجاورت غشا به حداقل رساند. اما علاوه بر هزینه‌های عملیاتی باید هزینه‌های کلی فرآیند نیز مورد بررسی قرار گیرد. کاملاً واضح است که در فرآیندهای غشایی اصلی‌ترین فاکتور برای تعیین نوع غشا، کیفیت آب ورودی و همچنین کیفیت مورد انتظار در جریان خروجی می‌باشد. البته بالاترین هزینه در روش‌های غشایی مربوط به تامین غشا می‌باشد بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با بالا بردن ظرفیت تصفیه، می‌توان هزینه تمام شده برای تصفیه مثلاً یک گالن را تا حد امکان کاهش داد.

۴- نتیجه گیری

به طور خلاصه نتایج پژوهش به شرح زیر می‌باشد:

- ۱- مش هیبریدی GO-LDH-CS با خاصیت SHSO از طریق روش هیبریدی لایه‌به‌لایه سنتز گردید.
- ۲- ساختار میکرو نانو و فوق آب دوستی مش هیبریدی LBL عملکرد جداسازی عالی همراه با شار آب بالا و پایداری شیمیایی/مکانیکی مطلوبی را نشان داد.
- ۳- مش هیبریدی LBL زیر آب، قابلیت خود تمیز شوندگی در آب را دارد.
- ۴- مش هیبریدی LBL قابلیت استفاده مجدد را نشان داد. بنابراین GO-LDH-CS-SSM آماده‌شده را می‌توان به عنوان یک کاندید جدید برای جداسازی مخلوط‌های نفت/آب، مانند تصفیه و بازیابی نشت نفت دریایی و یا خالص‌سازی سوخت استفاده کرد.
- ۵- با توجه به استفاده از شیلنگ‌ها با اندازه‌های ۱/۴، ۳/۸ و ۱/۲ اینچ جهت بررسی عبور و سرعت سیال و با توجه به مقدار نمونه ها، سرعت عبور سیال از غشا تغییر مشهودی در جداسازی مشاهده نگردید.
- ۶- استفاده از این کامپوزیت و جداسازی قطرات نفتی از پساب واحد نمک زدایی باعث حذف در هزینه تعمیر یک چاه در مدت زمان ۳۰ روز به میزان حدود ۹۰ میلیارد ریال می‌گردد.

9. Hosseini, O.; Zare-Shahabadi, V.; Ghaedi, M.; Azqhandi, M. A., Experimental design, RSM and ANN modeling of tetracycline photocatalytic degradation using LDH@ CN. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2022, 108345.
10. Khomeyrani, S. F. N.; Ghalami-Chooabar, B.; Azqhandi, M. H. A.; Foroughi, M., An enhanced removal of para-nitrophenol (PNP) from water media using CaAl-layered double hydroxide-loaded magnetic g-CN nanocomposite. *Journal of Water Process Engineering* 2022, 102516.
11. Mossavi, E.; Sabzevari, M. H.; Ghaedi, M.; Azqhandi, M. A., Adsorption of the azo dyes from wastewater media by a renewable nanocomposite based on the graphene sheets and hydroxyapatite/ZnO nanoparticles: Chemometrics studies. *Journal of Molecular Liquids* 2022, 118568.
12. Naderi, K.; Foroughi, M.; Azqhandi, M. H. A., Tetracycline capture from aqueous solutions by nanocomposite of MWCNTs reinforced with glutaraldehyde cross-linked poly (vinyl alcohol)/chitosan. *Chemosphere* 2022, 135124.
13. Omid, M.; Azqhandi, M. A.; Ghalami-Chooabar, B., Synthesis, characterization, and application of graphene oxide/layered double hydroxide/poly acrylic acid nanocomposite (LDH-rGO-PAA NC) for tetracycline removal: A comprehensive chemometric study. *Chemosphere* 2022, 136007.
14. Gupta, R. K.; Dunderdale, G. J.; England, M. W.; Hozumi, A., Oil/water separation techniques: a review of recent progresses and future directions. *Journal of Materials Chemistry A* 2017, 5 (31), 16025-16058.
15. Nikzad, E.; Sabzevari, M. H.; Ghaedi, M.; Azqhandi, M. A.; Marahel, F., Graphene oxide/double-layer hydroxide hybrids for efficient crude oil-water separation. *Materials Chemistry and Physics* 2022, 281, 125917.
16. Peng, Y.; Wen, G.; Gou, X.; Guo, Z., Bioinspired fish-scale-like stainless steel surfaces with robust underwater anti-crude-oil-fouling and self-cleaning properties. *Separation and Purification Technology* 2018, 202, 111-118.
17. Liu, P.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhang, Y.; Qu, L., Fabrication of superhydrophobic marigold shape LDH films on stainless steel meshes via in-situ growth for enhanced anti-corrosion and high efficiency oil-water separation. *Applied Clay Science* 2019, 182, 105292.
18. Xie, Y.; Gu, Y.-H.; Meng, J.; Yan, X.; Chen, Y.; Guo, X.-J.; Lang, W.-Z., Ultrafast separation of oil/water mixtures with layered double hydroxide coated stainless steel meshes (LDH-SSMs). *Journal of Hazardous Materials* 2020, 398, 122862.
19. Xu, C.-L., Surface modification to fabricate dual superlyophobic mesh for efficient oil/water separation. *Journal of Cleaner Production* 2020, 273, 122872.
20. Li, X.; Shan, H.; Zhang, W.; Li, B., 3D printed robust superhydrophilic and underwater superoleophobic composite membrane for high efficient oil/water separation. *Separation and Purification Technology* 2020, 237, 116324.
21. Deng, Y.; Zhang, G.; Bai, R.; Shen, S.; Zhou, X.; Wyman, I., Fabrication of superhydrophilic and underwater superoleophobic membranes via an in situ crosslinking blend strategy for highly efficient oil/water emulsion separation. *Journal of Membrane Science* 2019, 569, 60-70.
22. Zhang, L.; Yang, X.; Jiang, B.; Sun, Y.; Gong, Z.; Zhang, N.; Hou, S.; Li, J.; Yang, N., Superhydrophilic and underwater superoleophobic Ti foam with robust nano-array structures of TiO₂ for effective oil-in-water emulsion separation. *Separation and Purification Technology* 2020, 252, 117437.
23. Du, Y.; Li, Y.; Wu, T., A superhydrophilic and underwater superoleophobic chitosan-TiO₂ composite membrane for fast oil-in-water emulsion separation. *RSC advances* 2017, 7 (66), 41838-41846.
24. You, H.; Song, G.; Liu, Q.; Yang, C.; Qiu, J.; Zang, L.; Liu, H.; Chen, J., A facile route for the fabrication of a superhydrophilic and underwater superoleophobic

phosphorylated PVA-coated mesh for both oil/water immiscible mixture and emulsion separation. *Applied Surface Science* 2021, 537, 147986.

25. Tan, L.; Han, N.; Qian, Y.; Zhang, H.; Gao, H.; Zhang, L.; Zhang, X., Superhydrophilic and underwater superoleophobic poly (acrylonitrile-co-methyl acrylate) membrane for highly efficient separation of oil-in-water emulsions. *Journal of Membrane Science* 2018, 564, 712-721.

26. Wang, B.; Chen, C.; Liu, H.; Xia, B.; Fan, Y.; Chen, T., WO₃/TiO₂ superhydrophilic and underwater superoleophobic membrane for effective separation of oil-in-water emulsions. *Thin Solid Films* 2018, 665, 9-16.

27. Cheng, Q.; Jiang, L.; Tang, Z., Bio-inspired layered materials with superior mechanical performance. *Accounts of chemical research* 2014, 47 (4), 1256-1266.

28. Mendelsohn, I. A.; Andersen, G. L.; Baltz, D. M.; Caffey, R. H.; Carman, K. R.; Fleeger, J. W.; Joye, S. B.; Lin, Q.; Maltby, E.; Overton, E. B., Oil impacts on coastal wetlands: implications for the Mississippi River Delta ecosystem after the Deepwater Horizon oil spill. *BioScience* 2012, 62 (6), 562-574.

29. Chu, Z.; Feng, Y.; Seeger, S., Oil/water separation with selective superantwetting/superwetting surface materials. *Angewandte Chemie International Edition* 2015, 54 (8), 2328-2338.