



Constructing and optimizing drum-type skimmers containing poly aniline nanofibers with the aim of collecting oil spills in the sea.

Maedeh Aghaei¹, Alireza Zahedi² , Sina Tamiz³

¹ School of Advanced Technologies, Iran University of Science and Technology; aqhaei_m@nt.iust.ac.ir

² School of Advanced Technologies, Iran University of Science and Technology; zahediar@iust.ac.ir

³ School of Advanced Technologies, Iran University of Science and Technology; sina_tamiz@nt.iust.ac.ir

ARTICLE INFO

Article History:

Received: 11 Nov 2023

Last modification: 15 Apr 2026

Accepted: 16 Apr 2026

Available online: 16 Apr 2026

Article type:

Research paper

Keywords:

Drum Type Skimmer

Optimization

Oil Spill Absorption

Polyaniline Nanofiber

ABSTRACT

With the increasing maritime accidents and the transportation of oil tankers, oil spills have continuously grown. In this study, considering the serious need for cleaning oil spills from seawater, for the first time, the construction of drum-type skimmers containing polyaniline nanofibers was attempted. Polyaniline nanofibers were used to modify the structure of skimmers coated with polyurethane foam. FTIR, SEM, XRD and oil absorption tests were utilized for the physical and chemical characterization of polyaniline nanofibers. Results indicates that utilizing skimmers containing polyaniline nanofibers could improve oil recovery rate up to 23%. In order to improve the efficiency in oil recovery rate while remaining cost-effective for drum type skimmers, the morphology of polyaniline nanofibers was optimized by selecting components such as the molar ratio of aniline to ammonium persulfate, the acid to aniline ratio, and the concentration of nanofibers used in the skimmer structure. After conducting the experimental design table, an optimized sample was created, with an oil recovery rate of 217.5 milliliters per minute, a cost of 1.61 dollars, and a desirability of 58%. The results demonstrate great potential of forementioned approach and lay a rock-hard foundation for future studies.

ISSN: 2645-8136



DOI: <http://dx.doi.org/10.66224/marineeng.21.48.95>

Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license [<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>]



ساخت و بهینه‌سازی اسکیم‌های نوع درام حاوی نانوالیاف پلی‌آنیلین با هدف جمع‌آوری لکه‌های نفتی دریا

مأده آقایی^۱، علیرضا زاهدی^۲ ID، سینا تمیز^۳ ID

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، aghaei_m@nt.iust.ac.ir

^۲ دانشیار، دانشگاه علم و صنعت ایران، zahediar@iust.ac.ir

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، sina_tamiz@nt.iust.ac.ir

چکیده

با افزایش حوادث دریایی و توسعه حمل‌ونقل نفت‌کش‌ها، وقوع نشت نفت در دریاها و آب‌های آزاد به یکی از چالش‌های جدی زیست‌محیطی تبدیل شده است. در این پژوهش، با توجه به ضرورت پاک‌سازی لکه‌های نفتی از آب دریا، برای نخستین بار اسکیم‌های نوع درام حاوی نانوالیاف پلی‌آنیلین طراحی و ساخته شد. در این راستا، نانوالیاف پلی‌آنیلین به‌منظور اصلاح سطح اسکیم‌های پوشش‌داده‌شده با فوم دو جزئی پلی‌یورتان به کار گرفته شد. در این مطالعه، به منظور بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوالیاف سنتز شده، از آزمون‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس و آزمون جذب نفت استفاده شد. نتایج نشان داد که استفاده از این نانو الیاف می‌تواند نرخ جذب نفت را تا ۲۳٪ درصد افزایش دهد. همچنین به‌منظور دستیابی به عملکرد مطلوب در بازیابی نفت همراه با حفظ توجه اقتصادی، مورفولوژی نانوالیاف پلی‌آنیلین با در نظر گرفتن پارامترهایی نظیر نسبت مولی آنیلین به آمونیوم پرسولفات، نسبت اسید به آنیلین و غلظت نانوالیاف به‌کاررفته در ساختار اسکیم بهینه‌سازی شد. نتایج نشان داد که اصلاح فوم پلی‌یورتان با نانوالیاف پلی‌آنیلین موجب افزایش قابل توجه نرخ بازیابی نفت در مقایسه با فوم خام می‌شود. نمونه‌ی بهینه، نرخ بازیابی ۲۱۷/۵ میلی لیتر بر دقیقه را با هزینه‌ی پوشش ۱/۶۱ دلار و مقدار مطلوبیت ۵۸٪ نشان داد که نشان دهنده پتانسیل مناسب این پوشش برای کاربرد در اسکیم‌های بازیابی نفت است.

اطلاعات مقاله

ناریخچه مقاله:

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۸/۲۰

تاریخ اصلاح مقاله: ۱۴۰۵/۰۱/۲۶

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۵/۰۱/۲۷

تاریخ انتشار مقاله: ۱۴۰۵/۰۱/۲۷

نوع مقاله:

مقاله پژوهشی

کلمات کلیدی:

اسکیم نوع درام

بهینه‌سازی

جذب لکه‌های نفتی

نانوالیاف پلی‌آنیلین

DOI: <http://dx.doi.org/10.66224/marineeng.21.48.95>

ISSN: 2645-8136

حق نشر: © ۲۰۲۶ توسط نویسندگان. این اثر برای انتشار با دسترسی آزاد، تحت شرایط و ضوابط مجوز

(CC BY) ارسال شده است.



۱- مقدمه

با افزایش جمعیت جهان، توسعه صنعتی نیز روند رو به رشدی را در پیش گرفته است و این مسئله منجر به افزایش تقاضا برای انرژی در سطح جهانی شده است. در این میان با پیشرفت تکنولوژی، کشورهای توسعه یافته نیز به منظور ارتقای استانداردهای زندگی، به طور فزاینده‌ای به وسایل و ماشین آلات مبتنی بر نفت وابسته شده‌اند. نفت به عنوان یکی از مهم‌ترین منابع انرژی، نقش اساسی در تأمین نیازهای انرژی جهان ایفا می‌کند و همچنان یکی از اصلی‌ترین منابع پاسخ‌گویی به تقاضای فزاینده انرژی به شمار می‌رود [۱]. آلودگی آب دریا به وسیله نفت یکی از مشکلات جدی زیست محیطی است که به طور عمده در مراحل مختلفی از فرآیند حفاری، استخراج، حمل و نقل، شست‌وشوی تانکرها، تخلیه نفت پالایشگاه‌ها و بعضاً در حوادث نفتی ایجاد می‌شود. به منظور کاهش اثرات مخرب نفت، از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود. بسته به ویژگی‌های فیزیکی نفت ریخته شده در آب، از جمله چگالی، میزان فراریت، درجه انحلال‌پذیری و ضخامت لایه نفتی روی سطح آب، روش‌های مورد استفاده برای پاک‌سازی متفاوت خواهد بود. این روش‌ها به طور کلی در چهار دسته اصلی شامل روش‌های فیزیکی، شیمیایی، زیستی و حرارتی طبقه‌بندی می‌شوند [۲]. روش‌های فیزیکی یکی از پرکاربردترین و زیست‌محیطی‌ترین روش‌های تصفیه نفت محسوب می‌شوند. بوم‌ها، جاذب‌ها و اسکیمرها از اصلی‌ترین روش‌های فیزیکی پاک‌سازی نفت به شمار می‌روند که در ادامه به شرح و تفصیل هر یک از این روش‌ها پرداخته و مزایا و معایب آن‌ها بیان خواهد شد. نفت به طور کلی نسبت به آب چگالی کمتری دارد و روی سطح آب پخش می‌شود. به منظور جلوگیری از گسترش نفت در سطح آب، از تجهیزات شناور ثابتی موسوم به بوم استفاده می‌شود که وظیفه محدودسازی و کنترل انتشار لکه نفتی را بر عهده دارند. بوم‌ها درواقع موانعی فیزیکی هستند که عمده‌ی وظایف آن‌ها محدود کردن پخش نفت به مناطق دیگر است. با این حال، در برخی شرایط از بوم‌ها برای هدایت و انحراف جریان نفت از سواحل یا مناطقی که پاک‌سازی آن‌ها دشوار و پرهزینه است نیز استفاده می‌شود. همچنین این تجهیزات در حفاظت از زیستگاه‌های حساس و مناطق حیات‌وحش نقش مهمی ایفا می‌کنند. در نهایت نفت محدود شده می‌تواند با استفاده از اسکیمرها، جاذب‌ها و یا هر روش دیگر جمع‌آوری شده و تصفیه گردد [۳]. جذب با استفاده از جاذب‌ها، به دلیل ظرفیت جمع‌آوری بالا، یکی از موثرترین روش‌های کاهش اثرات نفتی به شمار می‌رود. جاذب‌ها موادی آب‌گریز و اولئوفیلک هستند که با جذب انتخابی نفت و دفع آب، فرآیند جداسازی نفت از محیط آبی را تسهیل می‌کنند. این جاذب‌ها از نظر ویژگی‌هایی مانند امکان بازیافت، توانایی ترشوندگی، چگالی، و ظرفیت جذب نفت تفاوت داشته و به سه دسته گسترده تقسیم می‌شوند [۴]:

الف) جاذب‌های آلی طبیعی، همچون پسماندهای کشاورزی، کاه، الیاف برنج، خاک‌خورد، پر پرند، الیاف گیاهی، پوست موز، پنبه، سلولز ساقه ذرت [۵].

ب) جاذب‌های غیر آلی طبیعی، مانند کربن فعال، گرافیت، شیشه، زئولیت‌ها، رس و گچ فرآوری شده [۶].

ج) جاذب‌های مصنوعی، مانند پلاستیک، پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، فوم‌های پلیمری، پلی‌یورتان، پلی‌استر، نایلون و سایر پلیمرهای مهندسی [۷، ۸].

فوم پلی‌یورتان یکی از مواد متخلخل سه‌بعدی تجاری است که به دلیل ساختار شبکه‌ای و قابلیت اصلاح سطح، در تولید جاذب‌های با خاصیت آب‌گریزی بالا برای جداسازی نفت از آب مورد توجه قرار گرفته است. با این وجود، مشکل عمده این فوم‌ها همانند دیگر فوم‌های آب‌گریز، دوام پایین مکانیکی آنها تحت شرایط فیزیکی و شیمیایی شدید می‌باشد [۹]. این مسئله می‌تواند ناشی از چسبندگی نسبتاً ضعیف بین اجزای اسکلت سه‌بعدی ساختار متخلخل باشد. با این حال، به کارگیری روش‌های نوین اصلاح و بهینه‌سازی می‌تواند به تولید فوم‌های جاذب با تخلخل بالا، استحکام مکانیکی مناسب و ظرفیت مطلوب جذب روغن منجر شود [۱۰]. در آخر، اسکیمرها دستگاه‌هایی هستند که معمولاً با بوم‌ها به کار می‌روند. آن‌ها می‌توانند بسته به شرایط ریزش نفت، سیار یا ساکن باشند. این دستگاه‌ها، نفتی که توسط بوم‌ها محدود شده است را جمع‌آوری و با استفاده از روش‌های اسکیمینگ و یا جذب، بازیابی می‌کنند و سپس آن را به واحدهای ذخیره‌سازی در کشتی‌ها یا ساحل‌ها پمپاژ می‌کنند [۱۱]. اسکیمرها دستگاه‌هایی هستند که ویژگی‌های نفت را در طول فرآیند جمع‌آوری و پمپ کردن تغییر نمی‌دهند. برخلاف فرآیندهای شیمیایی و حرارتی که ساختار اساسی نفت را تغییر می‌دهند و آن را عملاً بی‌استفاده می‌سازند، نفت جمع‌آوری شده در این روش می‌تواند مجدداً فرآیند تصفیه را طی کرده و برای مصارف دیگر مورد استفاده قرار گیرد [۱۲]. مانند بوم‌ها، هیچ اسکیمری نیز وجود ندارد که بتواند به‌طور هم‌زمان در شرایط سخت دریایی عملکرد مطلوبی داشته باشد و تمامی انواع نفت را به‌طور مؤثر جمع‌آوری کند. پیش از انتخاب اسکیمر مناسب، لازم است مجموعه‌ای از عوامل مورد توجه قرار گیرد. این عوامل شامل نوع محیط آبی محل وقوع نشت، ویژگی‌های فیزیکی نفت منتشر شده (از جمله ویسکوزیته و میزان چسبندگی)، و شرایط محیطی نظیر سرعت باد، شدت امواج سطحی، وجود یخ، جلبک‌های دریایی و سایر عوامل مؤثر در محل حادثه است. همچنین عملکرد اسکیمرها با کاهش ضخامت لایه نفتی روی سطح آب افت می‌کند و این تجهیزات زمانی بیشترین بازدهی را دارند که ضخامت لایه نفت در محدوده مناسبی قرار داشته باشد [۱۳]. اسکیمرها به طور عمده به سه دسته تقسیم می‌شوند. این دسته‌بندی‌ها عبارت‌اند از:

۱. اسکیم‌های اولئوفیلیک

۲. اسکیم‌های مکشی

۳. اسکیم‌های شناور

اسکیم‌های اولئوفیلیک بر اساس پارامترهای طراحی و ویژگی‌های عملکردی در انواع مختلفی ساخته می‌شوند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به اسکیم‌های درام، دیسکی، تسمه‌ای و برسی اشاره کرد [۱۴]. اساس ساخت اسکیم‌های نوع درام برپایه‌ی یک درام یا برش استوانه‌ای شکل است که جنس آن می‌تواند از فولاد، پلی اتیلن، چوب یا پلیمر باشد. در حین عملکرد، درام به آرامی روی سطح آب حرکت می‌کند و در تماس با مخلوط نفت و آب قرار می‌گیرد. خواص آب‌گریزی درام باعث می‌شود عمدتاً نفت بر روی سطح درام جذب شود. سپس نفت به کمک یک تیغه از روی درام جدا شده و به محفظه‌ای جهت ذخیره‌سازی هدایت می‌شود. در طی سه دهه‌ی گذشته، به منظور بهبود عملکرد اسکیم‌های اولئوفیلیک، مطالعات مختلفی بر روی آن‌ها صورت گرفته است. در سال ۲۰۰۳، پژوهشی توسط حمود و همکارانش صورت گرفت که در آن از پی وی سی بعنوان پوششی بر روی سطح اسکیم‌های درام استفاده کردند [۱۵]. علاوه بر این، آن‌ها مطالعات زیادی را در رابطه با تاثیر مواد به کاررفته در سطح اسکیم‌های دیسکی بر نرخ بازیافت نفت انجام دادند. بر اساس نتایج آن‌ها، اسکیم‌های دیسکی ساخته‌شده از چوب مصنوعی بالاترین نرخ بازیافت نفت را به خود اختصاص می‌داد [۱۶]. در مطالعه‌ای دیگر در سال ۲۰۰۶، بروج و همکارانش به انجام پژوهشی بر روی اصلاح هندسه‌ی سطح اسکیم‌های درام، برای افزایش نرخ بازیافت نفت پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که حجم کل نفت بازیابی شده برای سطوح شیاردار بسیار بیشتر از سطوح صاف است [۱۷]. در پژوهشی که یک سال بعد بر روی اسکیم‌های نوع درام انجام شد، نتایج حاکی از تاثیرگذاری بالای جنس سطح بر روی نرخ بازیابی نفت بود. در نتایج این پژوهش آمده است که با اصلاح مواد سطح اسکیم‌های نوع درام، می‌توان تا ۲۰ درصد نرخ بازیابی نفت را بهبود داد [۱۸]. در سال ۲۰۱۴ محققان با انجام پژوهشی نشان دادند که مواد با خاصیت آب‌گریزی و نفت‌دوستی و با ساختار متخلخل، بهترین گزینه برای بازیابی نفت هستند. اندازه‌ی منافذ، ساختار ماده‌ی متخلخل، نوع نفت و حلال آلی، عوامل اصلی اثرگذار بر ظرفیت جذب ماده‌ی متخلخل می‌باشند [۱۹]. یکی از چالش‌های اصلی در استفاده از مواد جاذب آن است که برای انجام فرآیند جذب نفت، به مقادیر قابل‌توجهی از این مواد نیاز است؛ موضوعی که می‌تواند توجیه اقتصادی این روش را تحت تاثیر قرار دهد [۲۰]. بر اساس مطالعه‌ای که در سال ۲۰۱۶ در زمینه‌ی بازیابی نفت ریخته‌شده به آب‌ها و همچنین نشت حلال‌های آلی انجام شد، معلوم گردید که مواد متخلخل به دلیل خاصیت دفع آب، در مقایسه با نفت و سایر حلال‌های آلی از ظرفیت جذب بالاتری برخوردار

هستند [۲۱]. سه سال بعد، در سال ۲۰۱۹، مطالعات جی و همکارانش حاکی از به‌دست آمدن روشی ساده و ارزان برای ساخت اسفنج‌های کربنی مقاوم و فوق آب‌گریز بود. این اسفنج‌ها، عملکردی عالی در زمینه‌ی آب‌گریزی و نفت دوستی داشتند؛ به‌علاوه دارای مقاومت شیمیایی بالا، پایداری محیطی، دوام مکانیکی و کارایی بالا در جداسازی نفت و آب بودند [۲۲، ۲۳]. در سال ۲۰۲۱، پژوهشی صورت گرفت که اثر پوشش نانوسرامیک، بر عملکرد اسکیم‌های نوع درام را بررسی می‌کرد. در انتهای این پژوهش نتایج نشان دادند که با استفاده از پوشش نانوسرامیک، می‌توان نرخ بازیافت نفت را تا ۲۰ درصد افزایش داد [۲۰]. همچنین در همان سال دو پژوهش صورت گرفت که ثابت می‌کرد به کارگیری روش‌های مبتنی بر استفاده از جاذب‌ها، در مواردی که نشت نفت در نزدیکی سواحل رخ داده است و لایه‌ی نفتی ایجاد شده نازک به حساب می‌آید، کارایی بیشتری دارد. از دیگر نتایج این پژوهش‌ها آن بود که مواد جاذب مبتنی بر سلولز، یک جایگزین پایدار برای جذب لکه‌های نفتی به شمار می‌روند [۲۴]. در نهایت در سال ۲۰۲۲ تحقیقی صورت گرفت که در آن ثابت شد با پوشاندن سطح اسکیم‌های نوع درام به وسیله‌ی یک اسفنج، نسبت به حالتی که سطح اسکیم از جنس فولاد ساخته شده باشد، می‌توان جمع‌آوری نفت را تا ۲۴ درصد افزایش داد [۱۴]. با وجود پیشرفت‌های انجام‌شده در به‌کارگیری اسکیم‌های مختلف و استفاده از مواد پلیمری جاذب برای بازیابی نفت، همچنان چالش‌هایی نظیر بازده محدود، هزینه‌ی نسبتاً بالا و عدم بهینه‌سازی همزمان پارامترهای عملکردی و اقتصادی وجود دارد. به‌ویژه، اگرچه فوم‌های پلی‌یورتان به‌طور گسترده به‌عنوان ماده‌ی جاذب در اسکیم‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اما اصلاح هدفمند سطح این فوم‌ها با هدف بهبود مورفولوژی و افزایش کارایی جذب نفت، کمتر به‌صورت نظام‌مند بررسی شده است. در این راستا، پژوهش حاضر با تمرکز بر اصلاح فوم پلی‌یورتان و به‌کارگیری روش بهینه‌سازی پاسخ سطحی، به بررسی اثر پارامترهای سنتز بر نرخ بازیابی نفت و هزینه‌ی پوشش می‌پردازد و تلاش می‌کند نمونه‌ای بهینه با عملکرد بهبودیافته و توجیه اقتصادی مناسب ارائه دهد. علاوه بر این، در راستای کاهش هزینه‌های عملیاتی و توجه به جنبه‌های پایداری فرآیند، در این پژوهش آب مقطر موردنیاز سنتز از طریق یک سیستم تقطیر مبتنی بر کلکتور خورشیدی تأمین شده است.

۲- روش آزمایش

۲-۱- مواد

در این پژوهش ترکیب مواد به گونه‌ای انتخاب شد تا علاوه بر سازگاری مناسب با یکدیگر، اهداف مورد نظر در این پژوهش نیز برآورده کند. برای تولید پلی‌آنیلین، از آنیلین به‌عنوان ماده اولیه سنتز نانوالیاف و از آمونیوم پرسولفات به‌عنوان عامل اکسیدکننده استفاده

نهایت ساخت بدنه دستگاه اسکیم. نانوالیاف پلی‌آنیلین با درصد وزنی معین ۰/۲ درصد نسبت به مجموع وزنی پلی‌ال و ایزوسیانات، به وسیله پروب التراسونیک در پلی‌ال دیسپرس شد. با توجه به ویسکوزیته بالای پلی‌ال قبل از اضافه کردن نانوالیاف به آن اقدام به رقیق‌سازی پلی‌ال توسط مقداری استون شد. پس از رقیق شدن پلی‌ال، نانوالیاف پلی‌آنیلین به آن اضافه و پروب که از قبل استریل شده بود، داخل ظرف حاوی مواد قرار گرفت. در ادامه، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه و با قدرت ۱۵۰ وات تحت فرآیند همگن‌سازی قرار گرفتند. نسبت اختلاط پلی‌ال به ایزوسیانات در این پلیمر به صورت ۱/۸ به ۱ بود. پس از اختلاط پلی‌ال و ایزوسیانات، این دو ماده در یک قالب مناسب به وسیله یک همزن به خوبی مخلوط شدند. پس از گذشت ۱۵ الی ۲۰ ثانیه فرایند پلیمریزاسیون شروع شده و مخلوط به تدریج وارد مرحله فوم‌شدن شد. پس از گذشت ۳۰ دقیقه فوم بدست آمده از قالب بیرون آورده شد.

پس از این مرحله، دو نوع فوم پلی‌یورتان سنباده‌خورده و سنباده‌نخورده با ضخامت ۱ سانتی‌متر تهیه شد. پس از نصب این فوم‌ها بر روی اسکیم نوع درام، آزمون جذب نفت برای هر دو نمونه به‌منظور مقایسه عملکرد آن‌ها انجام گرفت. در ساخت بدنه اسکیم از صفحات پلکسی شفاف استفاده شد. به‌منظور تأمین قابلیت شناوری دستگاه، در بخش زیرین بدنه مخزنی با ارتفاع ۴ سانتی‌متر تعبیه گردید. هوای محبوس در این مخزن موجب کاهش چگالی کلی مجموعه و در نتیجه شناور ماندن آن بر سطح آب می‌شود. همچنین از یک استوانه چوبی با قطر ۴ سانتی‌متر و طول ۹ سانتی‌متر به‌عنوان غلتک استفاده شد. این استوانه، به وسیله یک شفت دوار به موتور متصل شد. موتور مورد استفاده در این پژوهش، یک پیچ‌گوشتی برقی، ساخت شرکت بوش و با مدل تجاری GSR120-LI بود. این موتور توسط دیواره‌ای با ارتفاع ۵ سانتی‌متر از سایر قسمت‌ها جدا می‌شود. با چرخش غلتک، نفت موجود بر روی سطح آب توسط غلتک جذب شده و با استفاده از تیغه تعبیه شده از سطح غلتک جدا شده و درون محفظه جمع‌آوری نفت ریخته می‌شود. جنس تیغه مورد استفاده، از فوم ضربه‌گیر بوده و طول آن ۹ سانتی‌متر می‌باشد. شکل ۱ نمایشی از دستگاه اسکیم ساخته شده را نشان می‌دهد.



شکل ۱- نمایشی از دستگاه اسکیم ساخته شده

شد. متان‌سولفونیک اسید، نیتریک اسید، سولفوریک اسید و هیدروکلریک اسید نیز به‌عنوان اسیدهای دوپ‌کننده در فرآیند سنتز به کار گرفته شدند. همچنین به‌منظور سنتز فوم پلی‌یورتان، از پلی‌ال و ایزوسیانات به‌عنوان مواد تشکیل فوم و از استون به‌عنوان حلال استفاده گردید.

۲-۲- سنتز پلی‌آنیلین

در این روش به‌منظور تهیه محلول اکسیدان، ۰/۱۸۴ گرم آمونیوم پر سولفات در ۲۰۰ میلی‌لیتر اسید یک مولار متان‌سولفونیک اسید حل شده و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده شدند. پس از بررسی تأثیر نسبت آنیلین به اسید در مورفولوژی و بازدهی واکنش پلیمریزاسیون، مقدار ۱۵۰ میلی‌گرم آنیلین به همراه ۳ میلی‌لیتر اسید یک مولار، طی ۲۴ ساعت با استفاده از کیسه دیالیز ۱۲۰۰۰ دالتون در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به محلول اکسیدان اضافه شد. برای شست‌وشو و خشک کردن محلول جمع‌آوری شده حاصل از پلیمریزاسیون، نمونه به مدت ۲۴ ساعت و با استفاده از کیسه‌ی دیالیز با وزن مولکولی برش ۱۲۰۰۰ دالتون، درون محفظه ۴ لیتری حاوی آب مقطر قرار داده شد. پس از هر ۲۴ ساعت، میزان پی‌اچ محلول پلی‌آنیلین اندازه‌گیری شده و در صورت خنثی نبودن، این مرحله به مدت ۲۴ ساعت دیگر تا رسیدن به پی‌اچ ۷، تکرار گشت. پس از رسیدن پی‌اچ محلول پلی‌آنیلین به مقدار ۷، پلیمر ته‌نشین شده جمع‌آوری شده و با قراردادن آن به مدت ۳ ساعت درون آن خلاء با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، خشک گردید. ۳ نوع پلی‌آنیلین دیگر با استفاده از اسیدهای هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید و نیتریک اسید ۰/۲ مولار دقیقاً با تکرار مراحل ذکر شده برای سنتز پلی‌آنیلین با متان‌سولفونیک اسید، توسط کیسه دیالیز ۱۲۰۰۰ دالتون و با همان فرایند شست‌وشو تهیه شد [۲۵]. ازجمله نوآوری‌های پژوهش پیش رو، استفاده از سیستم هیبریدی کلکتور خورشیدی- آب‌شیرین‌کن به‌منظور تهیه آب مقطر بود [۲۶]. این انتخاب به‌منظور کاهش هزینه‌های عملیاتی و مصرف انرژی و همچنین تأمین آب مقطر موردنیاز فرآیند سنتز پلی‌آنیلین صورت گرفت. بهره‌گیری از سیستم تجدیدپذیر یکپارچه سبب کاهش چشم‌گیر هزینه‌های تولید پلی‌آنیلین خواهد شد. برای تأمین حرارت موردنیاز سیستم تولید آب مقطر، از کلکتور خورشیدی سهموی- خطی استفاده شد. بازتاب‌کننده کلکتور از جنس استیل آینه‌ای با ضریب انعکاس ۰/۹ بود.

۲-۳- ساخت دستگاه اسکیم نوع درام

در این مرحله، به منظور ساخت اسکیم نوع درام، سه گام دنبال شد؛ نخست دیسپرس کردن نانوذرات پلی‌آنیلین در پلی‌ال، سپس تشکیل فوم حاوی نانوالیاف پلی‌آنیلینی و استقرار آن بر روی غلتک و در

۴-۲- معادلات حاکم

در این پژوهش به منظور ارزیابی عملکرد فوم به عنوان جاذب از استاندارد ASTM F726 بهره گرفته شد. به منظور بررسی عملکرد اسکیمر در جذب نفت، از پارامتری به نام نرخ بازیابی نفت (Oil Recovery Ratio) که فاکتوری مهم و اساسی در ارزیابی کارایی اسکیمرها جهت جذب انواع نشتی‌های احتمالی در خطوط انتقال نفت می‌باشد، استفاده می‌شود [۲۷]. رابطه‌ی زیر نحوه‌ی محاسبه‌ی نرخ بازیابی نفت را نشان می‌دهد:

$$ORR = \frac{V_{oil}}{t} \quad (۱)$$

که در آن ORR نرخ بازیابی نفت بر حسب لیتر بر دقیقه، V_{oil} حجم نفت جمع‌آوری شده توسط اسکیمر بر حسب لیتر و t زمان جمع‌آوری است. در این آزمایش، اسکیمر درون محفظه‌ای مکعبی شکل به ابعاد $۵ \times ۵ \times ۰.۲$ متر قرار داده شد. درون محفظه، ۱۲ لیتر آب و ۱ لیتر نفت خام لاوان ریخته‌شد؛ بدین ترتیب ضخامت لایه نفتی روی آب، ۴ میلی‌متر شد. پس از سوارکردن فوم بر روی غلتک، دستگاه اسکیمر به مدت ۱ دقیقه، با سرعت ثابت ۴۵ دور بر دقیقه، مشغول به جمع‌آوری لکه‌های نفتی شد. در این حالت، ارتفاع یک سانتی‌متر از غلتک درون آب و نفت و مابقی خارج از آن قرار داشت. پس از گذشت این زمان، نفت جمع‌آوری شده توسط اسکیمر درون استوانه‌ای مدرج ریخته شد و بدین ترتیب حجم آن محاسبه شد.

۴-۵- طراحی آزمایش

مولفه‌های مختلفی در فرآیند سنتز پلی‌آنیلین وجود دارد که از بین آن‌ها نسبت مولی آنیلین به آمونیوم پرسولفات و نسبت اسید عامل به آنیلین به عنوان مولفه‌های تاثیرگذار انتخاب شدند. همچنین میزان غلظت پلی‌آنیلین در فوم خام پلی‌یورتان به عنوان مولفه تاثیرگذار در میزان جذب انتخاب شد. در این پژوهش، هدف اصلی دستیابی به بالاترین میزان بازیابی نفت خام می‌باشد، از این رو یکی از پاسخ‌های اصلی انتخاب شده نرخ بازیابی نفت است. از دیگر پاسخ‌های انتخابی که تاثیر و اهمیت به‌سزایی در تجاری‌سازی محصول نهایی دارد، هزینه می‌باشد. پس از تعیین پارامترهای طراحی مؤثر و انتخاب پاسخ‌های مورد نظر، با مشخص کردن بازه تغییرات هر عامل می‌توان طرح آزمایش مناسبی را برای دستیابی به اهداف پژوهش تدوین کرد (جدول ۱).

در این پژوهش طراحی آزمایش به کمک روش شناسی بهینه‌سازی پاسخ سطح بر اساس طراحی مرکب مرکزی با ۳ نقطه مرکزی و ۱۴ نقطه غیرمرکزی انجام شد.

جدول ۱- بازه تغییرات پارامتر طراحی

بازه تغییرات	پارامتر طراحی
$0.75 \leq X \leq 2.5$	Aniline/APS
$7 \leq X \leq 34$	Acid/ Aniline
$1000 \leq X \leq 5000$	PANI Conc. (ppm)

۲-۶- آزمون‌ها

جهت مشخصه‌یابی، بررسی و صحت‌سنجی آزمایشات و بررسی عملکرد نانوالیاف پلی‌آنیلین و اسکیمرها پلی‌یورتان جاذب از تست‌های متعددی بهره گرفته شد. از این‌رو، جهت صحت‌سنجی تشکیل پلی‌آنیلین و فوم پلی‌یورتان از تست FTIR با دستگاه S8400 ساخت شرکت Shimadzu ژاپن، استفاده گردید. آزمون SEM جهت بررسی مشخصات نانوالیاف پلی‌آنیلینی سنتز شده و فوم‌های حاوی نانوالیاف پلی‌آنیلینی با استفاده از دستگاه Tescan VEGA/XMU انجام شد. همچنین، جهت مشخصه‌یابی و بلورشناسی از تست غیرمخرب پراش اشعه ایکس XRD با دستگاه Bruker با محدوده 2θ 10-60 استفاده شد.

۳- نتایج و بحث در نتایج

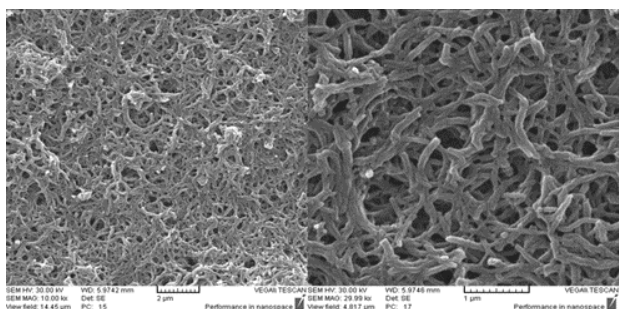
برای افزایش میزان بازیابی نفت، سه موضوع اصلی مورد توجه قرار گرفت که شامل دستیابی به مورفولوژی نانوالیافی در پلی‌آنیلین سنتز شده، ایجاد تخلخل مناسب در ساختار آن و کاهش قطبیت گروه‌های عاملی موجود بر زنجیره پلی‌آنیلین به‌منظور افزایش تمایل به جذب زنجیره‌های هیدروکربنی بود. پس از تحلیل نتایج، عملکرد اسکیمرها نوع درام پوشش‌داده‌شده با فوم پلی‌یورتان حاوی نانوالیاف پلی‌آنیلین سنتز شده با اسیدهای مختلف مقایسه شد. هم‌زمان، با استفاده از آزمون‌های مشخصه‌یابی، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی هر نمونه ارزیابی گردید و در نهایت مناسب‌ترین اسید برای ادامه فرآیند انتخاب شد. سپس طراحی آزمایشی با دو هدف کاهش هزینه و افزایش نرخ بازیابی نفت بر اساس پارامترهای مستقل مؤثر در سنتز پلی‌آنیلین صورت گرفت و سنتز عملی نمونه‌ها انجام شد. پس از سوار کردن فوم‌های پلی‌یورتان حاوی نانوالیاف پلی‌آنیلین بر روی اسکیمر، نتایج میزان بازیابی نفت هر یک ثبت شد. در نهایت به کمک نرم افزار Design Expert، نمونه بهینه تعیین و ساخت آن انجام گرفت.

۳-۱- بررسی مورفولوژی و ساختار شیمیایی پلی‌آنیلین‌های

سنتز شده

۳-۱-۱- طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

دارای میانگین قطر حفرات ۳/۵۹۳۶ نانومتر است که نسبت به سایر دوپنت‌ها مقدار کمتری را ارائه می‌دهد و این یک نقش مثبت در امر ذخیره‌سازی ایفا می‌کند.

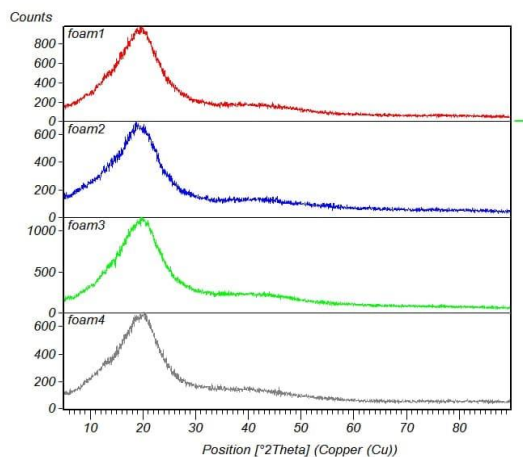


شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای پلی‌آنیلین سنتز

شده با دوپنت متان سولفونیک اسید

۳-۱-۳- الگوی پراش اشعه ایکس

با بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های پلی‌آنیلین، تشکیل نمک پلی‌آنیلین مشخص شد. در شکل ۴ آنالیز نمودارهای الگوی پراش اشعه ایکس با دوپنت‌های مختلف، تشکیل نانوالیاف پلی‌آنیلین با ساختار آمورف را تایید می‌کند [۲۹].



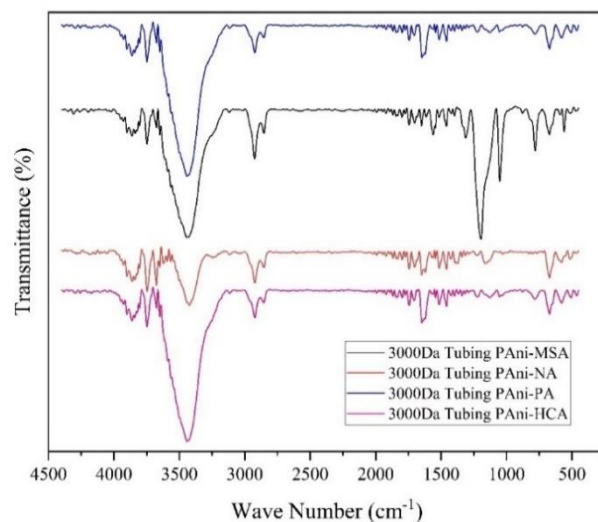
شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس برای فوم پلی‌یورتان حاوی

نانوالیاف پلی‌آنیلین با دوپنت‌های مختلف:

foam1 (متان سولفونیک اسید، نیتریک اسید،
foam2 (سولفوریک اسید و foam4 (هیدروکلریک اسید

الگوهای پراش اشعه ایکس فوم‌های پلی‌یورتان حاوی نانوالیاف پلی‌آنیلین نشان‌دهنده حضور پیک‌ها و هاله‌های پهن در بازه‌های مشخص ۲θ است که بیانگر غالب بودن ساختار آمورف تا نیمه‌بلوری پلی‌آنیلین در بستر فوم پلی‌یورتان می‌باشد. عدم مشاهده پیک‌های تیز بلوری نشان می‌دهد که نانوالیاف پلی‌آنیلین به‌صورت یکنواخت

به منظور بررسی خواص شیمیایی نمونه‌های سنتز شده از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز بهره گرفته شد. پس از رسم نتایج حاصله توسط نرم‌افزار IRsolution1.1، به وسیله نرم‌افزار OriginPro2018 تحلیل پیک صورت گرفت. طیف‌سنجی‌های تبدیل فوریه مادون قرمز برای پلی‌آنیلین‌های سنتز شده با دوپنت‌های مختلف نشان می‌دهند که پیک جذبی مشاهده شده در محدوده cm^{-1} ۱۵۶۰^۱ مربوط به حلقه کوئینوئید و پیک جذبی مشاهده شده در محدوده cm^{-1} ۱۴۷۰ مربوط به حلقه بنزوئید می‌باشند که با طیف‌سنجی مربوط به پلی‌آنیلین‌ها هم‌خوانی دارند. به‌طور کلی می‌توان گفت که در اینجا ۴ باند ارتعاشی اصلی مشاهده شده در cm^{-1} ۱۵۶۰^۱، cm^{-1} ۱۴۷۰، cm^{-1} ۱۲۲۰ و cm^{-1} ۲۹۲۰، طیف‌های جذبی شاخص مربوط به نمک پلی‌آنیلین است. باند جذب در cm^{-1} ۱۲۲۰ مطابق با الکترون‌های π نامتمرکز برانگیخته شده در زنجیره پلیمری است که در اثر فرآیند پروتونه شدن ایجاد شده‌اند. در **Error!** **Reference source not found.** نمودار طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای پلی‌آنیلین سنتز شده با دوپنت‌های متان سولفونیک اسید (MSA)، نیتریک اسید (NA)، سولفوریک اسید (PA) و هیدروکلریک اسید (HCA) قابل مشاهده است [۲۸].



شکل ۲- آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای

پلی‌آنیلین‌های سنتز شده با دوپنت‌های مختلف

۳-۱-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پلی‌آنیلین‌های سنتز شده با دوپنت متان سولفونیک اسید در شکل ۳ قابل مشاهده و بررسی است. در شکل ساختار به‌دست آمده به‌صورت نانوالیاف با یکنواختی و تخلخل بیشتر از سایر نمونه‌ها می‌باشد. اندازه ذرات در این روش ۶۰ نانومتر بوده که به نظر می‌رسد، علت این امر گذردهی بسیار پایین غشاء ۱۲۰۰۰ می‌باشد. پلی‌آنیلین با دوپنت متان سولفونیک اسید

(ANOVA) که یک ابزار مهم جهت بررسی انطباق رگرسیون مدل می‌باشد، استفاده شده است. جدول ۴ خلاصه‌ای از وضعیت برازش را نشان می‌دهد. جداول کامل ANOVA هر پاسخ نیز در جدول ۵ گزارش شده است.

جدول ۲- مقایسه آزمون جذب اسکیمهای پوشانده شده با فوم‌های مختلف

نام نمونه	روش سنتز پلی آنیلین	نرخ بازیابی نفت (ml/min)
A1	فوم خالص	۱۶۲
A2	فوم با پلی آنیلین سنتز شده با دوپنت متان سولفونیک اسید	۱۹۹
A3	فوم با پلی آنیلین سنتز شده با دوپنت نیتریک اسید	۱۸۲
A4	فوم با پلی آنیلین سنتز شده با دوپنت سولفوریک اسید	۱۸۸
A5	فوم با پلی آنیلین سنتز شده با دوپنت هیدروکلریک اسید	۱۹۲

جدول ۳- پاسخ‌های نرخ بازیابی نفت و هزینه به دست آمده برای

نمونه‌های سنتز شده

Response 2	Response 1	Factor C	Factor B	Factor A	RUN
Cost (\$)	ORR (mL/min)	PANI Conc	Acid/Aniline	Aniline/APS	
۱/۳۹	۱۹۷	۱۸۰۰	۲۸/۵	۲/۱	۱
۱/۳۹	۱۹۸	۱۸۰۰	۱۲/۵	۲/۱	۲
۱/۹۲	۲۳۷	۴۲۰۰	۲۸/۵	۲/۱	۳
۱/۶۶	۲۱۵	۳۰۰۰	۲۰/۵	۱/۶	۴
۱/۴۱	۱۹۵	۱۸۰۰	۲۸/۵	۱/۱	۵
۱/۷۱	۲۱۲	۳۰۰۰	۲۰/۵	۰/۷۵	۶
۱/۹۱	۲۲۸	۴۲۰۰	۱۲/۵	۲/۱	۷
۱/۲۲	۱۹۱	۱۰۰۰	۲۰/۵	۱/۶	۸
۱/۹۵	۲۲۵	۴۲۰۰	۱۲/۵	۱/۱	۹
۲/۱	۲۳۵	۵۰۰۰	۲۰/۵	۱/۶	۱۰
۱/۶۵	۲۰۵	۳۰۰۰	۲۰/۵	۲/۵	۱۱
۱/۶۶	۲۱۴	۳۰۰۰	۷	۱/۶	۱۲
۱/۶۷	۲۰۴	۳۰۰۰	۳۴	۱/۶	۱۳
۱/۶۶	۲۲۳	۳۰۰۰	۲۰/۵	۱/۶	۱۴
۱/۶۶	۲۲۲	۳۰۰۰	۲۰/۵	۱/۶	۱۵
۱/۹۶	۲۲۷	۴۲۰۰	۲۸/۵	۱/۱	۱۶
۱/۴۱	۲۰۱	۱۸۰۰	۱۲/۵	۱/۱	۱۷

در ساختار متخلخل فوم توزیع شده‌اند. تفاوت‌های جزئی در شدت و پهنای پیک‌ها میان فوم‌های حاوی پلی آنیلین با دوپنت‌های مختلف، به تفاوت در درجه دوپینگ، نوع گروه‌های عاملی اسیدی و میزان نظم‌یافتگی زنجیرهای پلی آنیلین نسبت داده می‌شود. این اختلافات ساختاری می‌تواند بر میزان تخلخل مؤثر، انرژی سطحی و در نهایت عملکرد جذب نفت فوم‌ها تأثیرگذار باشد. همچنین نمودارهای الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های پلی آنیلین با دوپنت‌های مختلف با نمونه‌های استاندارد موجود در مقالات صحت سنجی شدند که صحت پلیمریزاسیون را تصدیق و تایید می‌کند [۳۰].

۲-۳- آزمون جذب نفت

۳-۲-۱- فوم خالص

نتایج نشان داد که فوم پلی‌یورتان سنباده‌خورده در مدت یک دقیقه توانست ۱۶۲ میلی‌لیتر نفت بازیابی کند، در حالی که مقدار نفت جمع‌آوری شده توسط فوم پلی‌یورتان سنباده‌خورده در همین بازه زمانی ۱۲۴ میلی‌لیتر بود. بر این اساس، عملکرد فوم سنباده‌خورده حدود ۳۰ درصد بیشتر از نمونه سنباده‌خورده ارزیابی شد. لازم به ذکر است که مقادیر گزارش شده، میانگین نتایج حاصل از چهار بار تکرار آزمایش به منظور کاهش خطاهای احتمالی است.

۳-۲-۲- فوم حاوی نانوالیاف پلی آنیلین

برای فوم‌های حاوی نانوالیاف پلی آنیلین، نتایج نشان داد که فوم سنتز شده با متان سولفونیک اسید با بازیابی ۱۹۹ میلی‌لیتر نفت در مدت یک دقیقه، بهترین عملکرد را داشته است. پس از آن، نمونه‌های سنتز شده با هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید و نیتریک اسید به ترتیب مقادیر ۱۹۲، ۱۸۸ و ۱۸۲ میلی‌لیتر نفت را در همان بازه زمانی جمع‌آوری کردند. این نتایج بیانگر تأثیر نوع دوپنت بر کارایی جذب نفت فوم‌های اصلاح شده است. در جدول ۲ نرخ بازیابی نفت برای اسکیم‌های حاوی نانوالیاف پلی آنیلینی سنتز شده با اسیدهای مختلف آورده شده است.

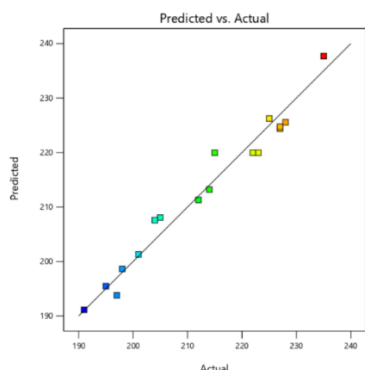
با مشخص شدن مقادیر طراحی آزمایش، نسبت به سنتز ۱۷ نمونه پلی آنیلین و متعاقباً ساخت ۱۷ نمونه فوم جاذب پلی‌یورتان حاوی نانوالیاف پلی آنیلین اقدام شد. نرخ بازیابی نفت و هزینه عملیاتی برای تمامی ۱۷ نمونه محاسبه و در جدول ۳ آورده شده است.

۳-۳- بهینه‌سازی

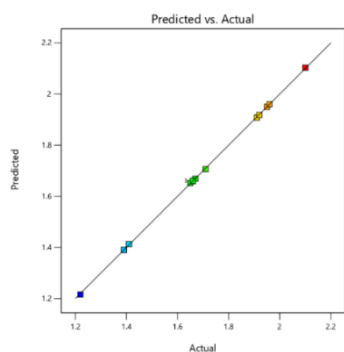
۳-۵-۱- مدل سازی

در روش‌شناسی سطح پاسخ، هدف اصلی توسعه و برازش یک مدل رگرسیونی بر داده‌های حاصل از طراحی آزمایش است تا ارتباط بین متغیرهای ورودی و پاسخ‌های مورد نظر به صورت کمی توصیف شود. از این رو برای تحلیل نتایج عملی از تحلیل واریانس

در شکل ۹-۷، گراف‌های سه بعدی پاسخ سطح به منظور بررسی برهم‌کنش‌های پارامترهای طراحی انتخابی و تاثیرات آن‌ها بر پاسخ نرخ بازیابی نفت گزارش شده‌است.



شکل ۵- مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل انتخابی با نتایج عملی برای پاسخ نرخ بازیابی نفت



شکل ۶- مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل انتخابی با نتایج عملی برای پاسخ هزینه

از شکل‌های ۹-۷ دریافت می‌شود که نرخ بازیابی نفت رفتار غیرخطی نسبت به پارامترهای طراحی دارد. افزایش نسبت مولی آنیلین به آمونیوم پرسولفات (Aniline/APS) تا یک محدوده مشخص موجب بهبود مورفولوژی نانوالیاف پلی‌آنیلین، افزایش تخلخل مؤثر و در نتیجه افزایش تعداد سایت‌های فعال جذب نفت می‌شود؛ اما در مقادیر بالاتر، به دلیل برهم خوردن تعادل فرآیند پلیمریزاسیون و احتمال تجمع زنجیره‌ها یا کاهش یکنواختی ساختار، نرخ بازیابی نفت کاهش می‌یابد. همچنین افزایش نسبت اسید به آنیلین تا حد بهینه باعث افزایش درجه دوپینگ و تغییر انرژی سطحی پلی‌آنیلین به سمت رفتار اولئوفیلیک‌تر می‌شود، در حالی که اسیدیته بیش از حد می‌تواند منجر به افزایش قطبیت سطح یا ایجاد عیوب ساختاری و در نتیجه کاهش نرخ بازیابی نفت گردد. از سوی دیگر، افزایش غلظت پلی‌آنیلین در فوم تا حد معینی باعث افزایش زبری سطح و تعداد سایت‌های جذب می‌شود، اما در مقادیر بالاتر به دلیل مسدود شدن بخشی از منافذ فوم و کاهش نفوذپذیری نفت، افت نرخ بازیابی

نتایج تحلیل واریانس نشان داد که مدل درجه دوم برای هر دو پاسخ نرخ بازیابی نفت و هزینه از نظر آماری معنادار است ($p < 0.05$). برای پاسخ نرخ بازیابی نفت، مقدار p مربوط به مدل برابر با 0.002 بوده که بیانگر معناداری بالای مدل است. همچنین آزمون عدم برازش برای نرخ بازیابی نفت غیرمعنادار گزارش شد ($p = 0.7016$), که کفایت مدل در توصیف داده‌های تجربی را تأیید می‌کند. مقدار ضریب تعیین برای نرخ بازیابی نفت برابر با 0.9671 بود که نشان‌دهنده تطابق بسیار مناسب بین مقادیر پیش‌بینی شده و نتایج آزمایشگاهی است.

در مورد پاسخ هزینه، مدل درجه دوم نیز بسیار معنادار به‌دست آمد ($p < 0.0001$) و مقدار ضریب تعیین ($R^2 = 0.9999$) نشان‌دهنده برازش تقریباً کامل مدل با داده‌ها می‌باشد.

از نظر اثر عوامل، غلظت نانوالیاف پلی‌آنیلین (C) در هر دو پاسخ بیشترین و معنادارترین تأثیر را نشان داد ($p < 0.0001$), که بیانگر نقش غالب این پارامتر در تعیین عملکرد و هزینه نهایی سیستم است. برای نرخ بازیابی نفت، علاوه بر اثر خطی C، اثرات درجه دوم A^2 و B^2 نیز معنادار بودند که نشان‌دهنده رفتار غیرخطی سیستم نسبت به نسبت‌های سنتزی است. در مقابل، اثرات متقابل بین عوامل در ORR معنادار نبودند.

برای پاسخ هزینه، علاوه بر اثر بسیار قوی عامل C، اثر خطی A، اثر متقابل AC و جمله درجه دوم A^2 نیز معنادار گزارش شدند، در حالی که سایر جملات از نظر آماری معنادار نبودند.

اختلاف کمتر از 0.2 بین $AdjR^2$ و $PreR^2$ برای هر دو مدل انتخابی نیز موید آن است که مدل‌ها تطبیق منطقی با داده‌ها دارند. به‌طور کلی، نتایج تحلیل واریانس نشان می‌دهد که غلظت پلی‌آنیلین مهم‌ترین پارامتر تأثیرگذار بر هر دو پاسخ عملکردی و اقتصادی سیستم بوده و مدل درجه دوم توسعه‌یافته توانسته است رفتار سیستم را با دقت بالا توصیف نماید.

روابط ۲ و ۳ نشان‌دهنده رابطه‌های این ۲ مدل است که از نرم‌افزار بدست آمد.

$$R1 = 134.81 + 37.90 * A + 1.53 * B + 0.02 * C + 0.06 * AB + 8.33 * 10^{-4} * AC + 1.04 * 10^{-4} * BC - 13.40 * A^2 - 0.05 * B^2 - 1.39 * 10^{-6} * C^2 \quad (2)$$

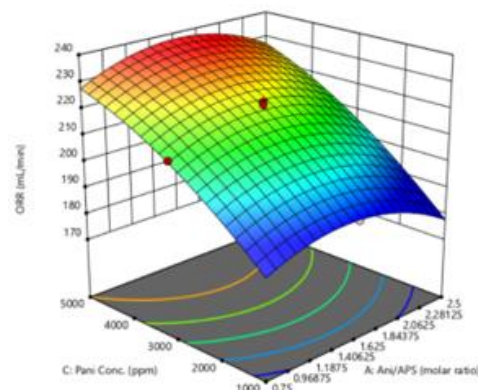
$$R2 = 134.81 + 37.90 * A + 1.53 * B + 0.02 * C + 0.06 * AB + 8.33 * 10^{-4} * AC + 1.04 * 10^{-4} * BC - 13.40 * A^2 - 0.05 * B^2 - 1.39 * 10^{-6} * C^2 \quad (3)$$

شکل ۵ و شکل ۶ میزان انطباق نتایج پیش‌بینی شده توسط مدل با نتایج عملی را نشان می‌دهد. مقایسه نتایج عملی مشاهده شده برای هر آزمایش، نسبت به پیش‌بینی مدل، طبق ضرایب به‌دست آمده برای هر پاسخ، نشان از آن دارد که مدل توسعه داده شده تطبیق خوبی با نتایج تجربی بدست آمده برای پاسخ‌های نرخ بازیابی نفت و هزینه دارند.

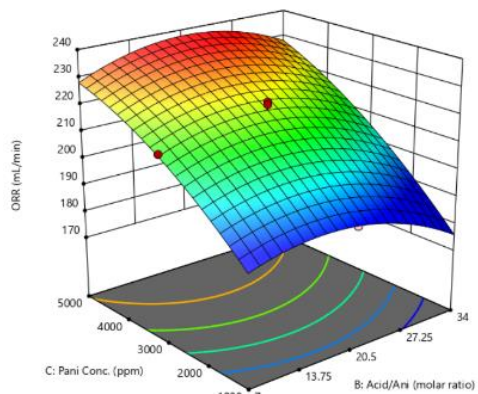
مشاهده می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد که نرخ بازیابی نفت تابعی از تعادل میان مورفولوژی نانوالیاف، درجه دوپینگ و حفظ تخلخل مؤثر فوم پلی‌پورتان است.

گراف‌های سه بعدی سطح پاسخ، به منظور بررسی برهم‌کنش‌های بین پارامترهای طراحی انتخابی و تأثیرات آن‌ها بر پاسخ هزینه، در شکل ۱۰ گزارش شده است.

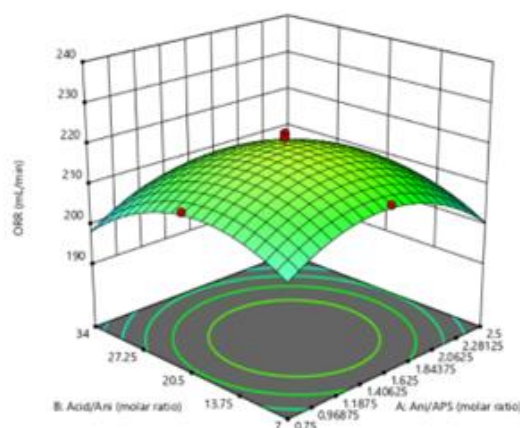
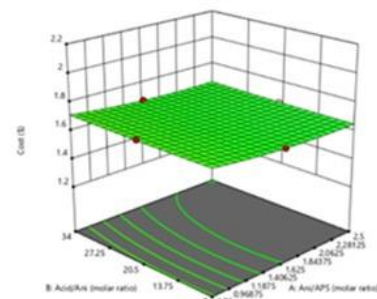
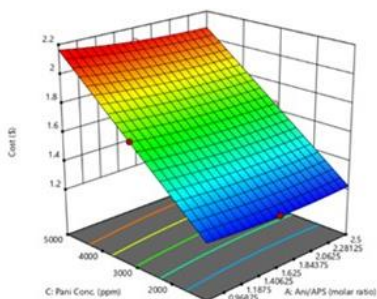
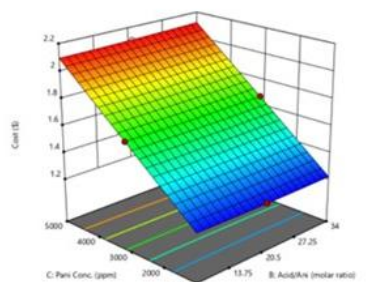
شکل ۱۰ نشان می‌دهد که هزینه نهایی پوشش عمدتاً تحت تأثیر غلظت پلی‌آنیلین (PANI Conc) مورد استفاده در ساختار فوم قرار دارد، به‌طوری‌که با افزایش غلظت، هزینه به‌صورت تقریباً یکنواخت افزایش می‌یابد. این رفتار به سهم بالای پلی‌آنیلین در هزینه مواد اولیه و فرآیند سنتز مربوط است. در مقابل، تغییرات نسبت مولی آنیلین به آمونیوم پرسولفات (Aniline/APS) و نسبت اسید به آنیلین (Acid/Aniline) تأثیر قابل‌توجهی بر هزینه نهایی ندارند، زیرا این پارامترها بیشتر بر کیفیت مورفولوژی، درجه دوپینگ و ویژگی‌های سطحی پلی‌آنیلین اثرگذار هستند تا اینکه بر مقدار ماده مصرفی اثر بگذارند. این نتایج اهمیت بهینه‌سازی هم‌زمان پارامترهای سنتز را نشان می‌دهد، به‌گونه‌ای که ضمن دستیابی به نرخ بازیابی نفت بالا، افزایش غیرضروری هزینه نیز کنترل شود.



شکل ۷- نمودارهای سه بعدی پاسخ سطح: تأثیر Aniline/APS و ORR بر PANI Conc



شکل ۸- نمودارهای سه بعدی پاسخ سطح: تأثیر Acid/Aniline و ORR بر PANI Conc



شکل ۹- نمودارهای سه بعدی پاسخ سطح: تأثیر Aniline/APS و ORR بر Acid/Aniline

شکل ۱۰- نمودارهای سه بعدی پاسخ سطح (بالا) تأثیر Acid/Aniline و

PANI Conc بر هزینه، وسط) تأثیر Aniline/APS و PANI Conc

بر هزینه و پایین) تأثیر Acid/Aniline و Aniline/APS بر هزینه

جدول ۴- خلاصه نتایج برازش برای پاسخ نرخ بازیابی روغن و هزینه

	p-value Sequential	Pre-R-Squared	Adj R-Squared	R-Squared	Model	Response
Selected	۰/۰۰۰۱ >	۰/۸۴۶۸	۰/۸۶۹۵	۰/۸۹۴	Linear	R1: Oil Recovery Rate (ORR)
	۰/۹۵۰۲	۰/۷۹۳۸	۰/۸۳۶۰	۰/۸۹۷۵	2FI	
	۰/۰۳۷۸	۰/۸۰۹۷	۰/۹۲۳۸	۰/۹۶۷۱	Quadratic	
Selected	۰/۰۰۰۱ >	۰/۹۹۸۳	۰/۹۹۸۸	۰/۹۹۹۰	Linear	R2: Cost (\$)
	۰/۳۵۶۱	۰/۹۹۸۶	۰/۹۹۸۹	۰/۹۹۹۳	2FI	
	۰/۰۰۰۸	۰/۹۹۹۴	۰/۹۹۹۸	۰/۹۹۹۹	Quadratic	

جدول ۵- جدول کامل ANOVA برای پاسخ نرخ بازیابی روغن و هزینه

R2: Cost (\$)					R1: Oil Recovery Rate (ORR)					Source
p-value	F-value	Mean Square	df	Sum of Squares	p-value	F-value	Mean Square	df	Sum of Squares	
۰/۰۰۰۱ >	۱۰۴۶۹/۲۵	۰/۱۰۷۱	۹	۰/۹۶۴۱	۰/۰۰۰۲	۲۲/۸۵	۳۲۳/۴۱	۹	۲۹۱۰/۶۸	Model
۰/۰۰۰۱ >	۳۳۳/۳۶	۰/۰۰۳۴	۱	۰/۰۰۳۴	۰/۳۸۷۳	۰/۸۴۹۷	۱۲/۰۳	۱	۱۲/۰۳	A (Aniline/APS)
۰/۰۱۷۱	۹/۶۶	۰/۰۰۰۱	۱	۰/۰۰۰۱	۰/۱۴۷۷	۲/۶۴۷۷	۳۷/۴۸	۱	۳۷/۴۸	B (Acid/Aniline)
۰/۰۰۰۱ >	۹۳۲۱۱/۸۳	۰/۹۵۳۸	۱	۰/۹۵۳۸	۰/۰۰۰۱ >	۱۸۶/۷۱	۲۶۴۲/۷۴	۱	۲۶۶۲/۷۴	C (PANI Conc)
۱/۰۰۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰۰۰	۱	۰/۰۰۰۰	۰/۸۵۶۲	۰/۰۳۵۳	۰/۵	۱	۰/۵	AB
۰/۰۰۳۱	۱۹/۵۵	۰/۰۰۰۲	۱	۰/۰۰۰۲	۰/۷۱۸۱	۰/۱۴۱۳	۲	۱	۲	AC
۰/۰۶۲۷	۴/۸۹	۰/۰۰۰۰	۱	۰/۰۰۰۰	۰/۴۷۶۷	۰/۵۶۵۲	۸	۱	۸	BC
۰/۰۰۰۲	۵۳/۳۳	۰/۰۰۰۵	۱	۰/۰۰۰۵	۰/۰۱۵۳	۱۰/۱۷	۱۴۳/۹۹	۱	۱۴۳/۹۹	A ²
۰/۱۵۷۸	۲/۵۰	۰/۰۰۰۰	۱	۰/۰۰۰۰	۰/۰۱۹۷	۹/۰۵	۱۲۸/۰۹	۱	۱۲۸/۰۹	B ²
۰/۷۹۴۵	۰/۰۷۳۲	۰/۰۰۰۰	۱	۰/۰۰۰۰	۰/۱۲۳۹	۳/۰۶	۴۳/۲۸	۱	۴۳/۲۸	C ²
		۰/۰۰۰۰	۷	۰/۰۰۰۱			۱۴/۱۵	۷	۹۹/۰۸	Residual
		۰/۰۰۰۰	۵	۰/۰۰۰۱	۰/۷۰۱۶	۰/۶۴۳	۱۲/۲۲	۵	۶۱/۰۸	Lack of Fit
		۰/۰۰۰۰	۲	۰/۰۰۰۰			۱۹	۲	۳۸	Pure Error
			۱۶	۰/۹۶۴۲				۱۶	۳۰۰۹/۷۶	Cor Total

۳-۵-۲- بهینه‌سازی فوم‌های حاوی نانوالیاف

در شرایط بهینه به‌دست‌آمده برای نانوالیاف پلی‌آنیلین، غلظت نانوالیاف ۰/۲۷ درصد، نسبت مولی آنیلین به آمونیوم پرسولفات ۱/۶۰۵ و نسبت مولی اسید به آنیلین ۱۸/۲۱۴ تعیین شد. در این شرایط، نرخ بازیابی نفت برابر با ۲۱۷/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه و هزینه برابر با ۱/۶۱ دلار بود و مطلوبیت کلی ۵۸ درصد حاصل شد. برای ارزیابی و تأیید نتایج بهینه‌سازی چندهدفه، یک آزمایش در همین شرایط انجام گرفت که طی آن اسکیم‌ساخته‌شده نرخ بازیابی نفت ۲۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه را نشان داد.

برای ارزیابی جایگاه عملکردی فوم پلی‌یورتان اصلاح‌شده با نانوالیاف پلی‌آنیلین، نتایج این پژوهش با مطالعات اخیر مقایسه شد. در بسیاری از پژوهش‌های به‌روز، تمرکز بر توسعه اسفنج‌ها و فوم‌های پلیمری فوق‌آب‌گریز/فوق‌نفت‌دوست بوده و شاخص‌هایی نظیر ظرفیت جذب جرمی (g/g) یا راندمان جداسازی گزارش شده است. به‌عنوان نمونه، در مطالعاتی برای فوم‌ها و اسفنج‌های پلی‌یورتان اصلاح‌شده، ظرفیت جذب در بازه حدود ۱۸ تا ۵۵ g/g و راندمان جداسازی تا حدود ۹۹/۹ درصد گزارش شده است [۳۱]. با این حال، این نوع آزمون‌ها عمدتاً در شرایط ایستا انجام شده و الزاماً بیانگر عملکرد جاذب در سامانه‌های عملی جمع‌آوری نفت نمی‌باشند. در مقابل، شاخص عملکردی این پژوهش بر اساس نرخ بازیابی نفت در سامانه اسکیم‌نوع درام تعریف شده است که از نظر کاربرد صنعتی به شرایط واقعی نزدیک‌تر است. نتایج بهینه‌سازی پاسخ سطح نشان داد که نمونه بهینه فوم پلی‌یورتان حاوی نانوالیاف پلی‌آنیلین قادر به بازیابی حدود ۲۱۷ mL/min نفت می‌باشد، در حالی که بیشترین مقدار تجربی ثبت‌شده در آزمایش‌ها به ۲۳۵ mL/min رسید. این مقادیر نسبت به فوم پلی‌یورتان خالص سنباده‌خورده (۱۶۲ mL/min) و فوم خام (۱۲۴ mL/min) به‌ترتیب افزایش عملکردی در حدود ۳۴ درصد و ۷۵ درصد را نشان می‌دهند.

در مطالعات محدود مشابه که بر بهبود پوشش اسکیم‌های اولئوفیلیک تمرکز داشته‌اند نیز گزارش شده است که اصلاح فوم پلی‌یورتان با پلی‌آنیلین می‌تواند حجم برداشت نفت در بازه زمانی یک دقیقه را به مقادیر نزدیک به ۲۰۰ mL برساند [۳۲]. بنابراین، استفاده از نانوالیاف پلی‌آنیلین، بهینه‌سازی سیستماتیک پارامترهای سنتز با روش پاسخ سطح و امکان کنترل هم‌زمان عملکرد و هزینه، از مزایای رقابتی این سامانه نسبت به بسیاری از جاذب‌های پلیمری گزارش‌شده محسوب می‌شود. این مجموعه نتایج نشان می‌دهد که فوم پلی‌یورتان اصلاح‌شده با نانوالیاف پلی‌آنیلین می‌تواند به‌عنوان یک جاذب مؤثر و عملی برای جمع‌آوری آلودگی‌های نفتی از سطح آب مورد توجه قرار گیرد.

۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این پژوهش، برای نخستین بار اسکیم‌نوع درام پوشش‌داده‌شده با فوم پلی‌یورتان دوجزئی حاوی نانوالیاف پلی‌آنیلین طراحی و ساخته شد و عملکرد آن در بازیابی لکه‌های نفتی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمون‌های آزمایشگاهی و میدانی نشان داد استفاده از نانوالیاف پلی‌آنیلین در ساختار پوشش پلی‌یورتان، نسبت به فوم خالص، افزایش قابل‌توجهی در میزان جذب و بازیابی نفت ایجاد می‌کند.

با توجه به تفاوت مورفولوژی پلی‌آنیلین‌های سنتز شده با دوپنت‌های مختلف، نمونه تهیه‌شده با متان‌سولفونیک اسید به‌عنوان گزینه مناسب انتخاب شد. این انتخاب به دلیل ساختار متخلخل‌تر، قطر حفرات کمتر و فراهم شدن تعداد بیشتری از سایت‌های فعال برای جذب هیدروکربن‌ها، و همچنین کاهش نسبی قطبیت گروه‌های عاملی صورت گرفت. به‌کارگیری این نمونه در پیش‌آزمون‌ها منجر به بهبود محسوس عملکرد اسکیم‌نوع در بازیابی نفت شد.

در ادامه، به‌منظور کاهش هزینه تولید هم‌زمان با حفظ و افزایش کارایی، بهینه‌سازی نانوالیاف پلی‌آنیلین انجام شد. پارامترهای مؤثر شامل غلظت پلی‌آنیلین در پوشش، نسبت مولی آنیلین به آمونیوم پرسولفات و نسبت مولی اسید به آنیلین مورد بررسی قرار گرفتند. بهینه‌سازی این عوامل باعث بهبود مورفولوژی نانوالیاف از نظر افزایش تخلخل و کاهش قطر حفرات بین الیاف و در نهایت افزایش نرخ بازیابی نفت شد.

در شرایط بهینه، غلظت پلی‌آنیلین ۰/۲۷ درصد، نسبت مولی آنیلین به آمونیوم پرسولفات ۱/۶۰۵ و نسبت مولی اسید به آنیلین ۱۸/۲۱۴ تعیین شد. در این حالت، نرخ بازیابی نفت ۲۱۷/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه، هزینه ۱/۶۱ دلار و مطلوبیت ۵۸ درصد به‌دست آمد. نتایج آزمایش عملی نیز نشان داد مقدار واقعی بازیابی نفت با مقدار پیش‌بینی‌شده توسط مدل اختلاف ناچیزی دارد، که بیانگر دقت مناسب فرآیند بهینه‌سازی است.

با توجه به نتایج حاصل از آزمون‌ها و ارزیابی‌های انجام‌شده، پوشش پیشنهادی می‌تواند به‌عنوان گزینه‌ای کارآمد برای استفاده در تجهیزات بازیابی نفت مطرح شود و از ظرفیت لازم برای توسعه و کاربرد در مقیاس صنعتی برخوردار است.

مراجع

- 1- S. Jha and P. Dahiya, "Impact analysis of oil pollution on environment, marine, and soil communities," in *Advances in Oil-Water Separation*: Elsevier, 2022, pp. 99–113.
- 2- M. M. Nuhu, E. R. Rene, and A. Ishaq, "Remediation of crude oil spill sites in Nigeria: problems, technologies, and future prospects," *Environmental Quality Management*, vol. 31, no. 4, pp. 165–175, 2022.

- 15- A. Hammoud and M. Khalil, "Performance of a rotating drum skimmer in oil spill recovery," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering*, vol. 217, no. 1, pp. 49–57, 2003.
- 16- A. Hammoud and M. Khalil, "Effect of disk material on disk skimmer performance," in *Proceedings of the Second International Conference on Oil Spill in the Mediterranean and Black Sea Regions, Istanbul-Turkey 31st October–3rd November, 2000*, pp. 153–164.
- 17- V. Broje and A. A. Keller, "Improved mechanical oil spill recovery using an optimized geometry for the skimmer surface," *Environmental science & technology*, vol. 40, no. 24, pp. 7914–7918, 2006.
- 18- V. Broje and A. A. Keller, "Effect of operational parameters on the recovery rate of an oleophilic drum skimmer," *Journal of hazardous materials*, vol. 148, no. 1-2, pp. 136–143, 2007.
- 19- J. Ge *et al.*, "Pumping through porous hydrophobic/oleophilic materials: an alternative technology for oil spill remediation," *Angewandte Chemie*, vol. 126, no. 14, pp. 3686–3690, 2014.
- 20- A. T. Hoang, S. Nizetić, X. Q. Duong, L. Rowinski, and X. P. Nguyen, "Advanced super-hydrophobic polymer-based porous absorbents for the treatment of oil-polluted water," *Chemosphere*, vol. 277, p. 130274, 2021.
- 21- Z.-R. Jiang *et al.*, "Coating sponge with a hydrophobic porous coordination polymer containing a low-energy CF₃-decorated surface for continuous pumping recovery of an oil spill from water," *NPG Asia Materials*, vol. 8, no. 3, pp. e253–e253, 2016.
- 22- N. Wang and Z. Deng, "Synthesis of magnetic, durable and superhydrophobic carbon sponges for oil/water separation," *Materials Research Bulletin*, vol. 115, pp. 19–26, 2019.
- 23- E. Piperopoulos, L. Calabrese, E. Mastronardo, C. Milone, and E. Proverbio, "Carbon-based sponges for oil spill recovery," in *Carbon Nanomaterials for Agri-Food and Environmental Applications*: Elsevier, 2020, pp. 155–175.
- 24- A. T. Hoang, X. P. Nguyen, X. Q. Duong, and T. T. Huynh, "Sorbent-based devices for the removal of spilled oil from water: a review," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, pp. 28876–28910, 2021.
- 25- A. Ghorbankhani and A. R. Zahedi, "Micro-cellular polymer foam supported polyaniline-nanofiber: Eco-friendly tool for petroleum oil spill
- 3- M. Fingas, "The challenges of remotely measuring oil slick thickness," *Remote sensing*, vol. 10, no. 2, p. 319, 2018.
- 4- B. Doshi, M. Sillanpää, and S. Kalliola, "A review of bio-based materials for oil spill treatment," *Water research*, vol. 135, pp. 262–277, 2018.
- 5- D. Angelova, I. Uzunov, S. Uzunova, A. Gigova, and L. Minchev, "Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks," *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, no. 1, pp. 306–311, 2011.
- 6- K. Okiel, M. El-Sayed, and M. Y. El-Kady, "Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon," *Egyptian journal of petroleum*, vol. 20, no. 2, pp. 9–15, 2011.
- 7- A. A. Al-Majed, A. R. Adebayo, and M. E. Hossain, "A sustainable approach to controlling oil spills," *Journal of environmental management*, vol. 113, pp. 213–227, 2012.
- 8- J. Pinto, A. Athanassiou, and D. Fragouli, "Surface modification of polymeric foams for oil spills remediation," *Journal of environmental management*, vol. 206, pp. 872–889, 2018.
- 9- J. O. Akindoyo, M. Beg, S. Ghazali, M. Islam, N. Jeyaratnam, and A. Yuvaraj, "Polyurethane types, synthesis and applications—a review," *Rsc Advances*, vol. 6, no. 115, pp. 114453–114482, 2016.
- 10- Q. Zhu *et al.*, "Robust superhydrophobic polyurethane sponge as a highly reusable oil-absorption material," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 17, pp. 5386–5393, 2013.
- 11- I. C. Ossai, A. Ahmed, A. Hassan, and F. S. Hamid, "Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 17, p. 100526, 2020.
- 12- D. Dave and A. E. Ghaly, "Remediation technologies for marine oil spills: A critical review and comparative analysis," *American Journal of Environmental Sciences*, vol. 7, no. 5, p. 423, 2011.
- 13- A. Dhaka and P. Chattopadhyay, "A review on physical remediation techniques for treatment of marine oil spills," *Journal of Environmental Management*, vol. 288, p. 112428, 2021.
- 14- M. Khalil, I. El-Boghdady, and E. Lotfy, "Oil-recovery performance of a sponge-covered drum skimmer," *Alexandria Engineering Journal*, vol. 61, no. 12, pp. 12653–12660, 2022.

- cleanup," *Journal of Cleaner Production*, vol. 368, p. 133240, 2022.
- 26- P. Taheri and A. R. Zahedi, "Techno-economic analysis of a renewable quadruple hybrid system for efficient water/biofuel production," *Solar Energy*, vol. 211, pp. 1053–1069, 2020.
- 27- M. Đorđević, Đ. Šabalja, Đ. Mohović, and D. Brčić, "Optimisation Methodology for Skimmer Device Selection for Removal of the Marine Oil Pollution," *Journal of marine science and engineering*, vol. 10, no. 7, p. 925, 2022.
- 28- M. Trchová and J. Stejskal, "Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 83, no. 10, pp. 1803–1817, 2011.
- 29- M. Bláha, M. Trchová, P. Bober, Z. Morávková, J. Prokeš, and J. Stejskal, "Polyaniline: Aniline oxidation with strong and weak oxidants under various acidity," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 194, pp. 206–218, 2017.
- 30- N.-R. Chiou, L. J. Lee, and A. J. Epstein, "Porous membrane controlled polymerization of nanofibers of polyaniline and its derivatives," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 18, pp. 2085–2089, 2008.
- 31- L. Zhu, H. Lu, T. Huo, D. Liu, Z. Yan, and J. Zhang, "Superhydrophobic PDMS/MOF-74@ PU sponge with photothermal property for efficient oil/water separation," *Separation and Purification Technology*, vol. 364, p. 132525, 2025.
- 32- A. Zahedi, M. Aghaei, and B. Kanani, "Design of advanced skimmer coatings to improve marine oil spill recovery," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 220, p. 118373, 2025.