

بررسی عملکرد غشای نانو-پلیمری تولید شده در حذف برخی کاتیون‌ها و نسبت جذب سدیم از زهاب

کشاورزی

سمیرا عشائری^{۱*}، تیمور سهرابی^۲، علیرضا حسن اقلی^۲، شروین احمدی^۴

۱. دانشجوی دکتری گروه آبیاری و آبادانی پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

۲. استاد گروه آبیاری و آبادانی پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

۳. دانشیار، مؤسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج

۴. استادیار گروه پلاستیک پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۳/۶ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۶/۶/۵ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۶/۱۳)

چکیده

حجم بالای زهاب‌های شور کشاورزی و ضرورت پرهیز از اثرات نامطلوب زیست‌محیطی ناشی از تخلیه آنها به منابع پذیرنده، در کنار وقوع شرایط بحرانی کمبود آب در دسترس، برنامه‌ریزی و اقدام جهت تخلیه اصولی و بهره‌برداری مجدد از این قبیل آب‌های نامتعارف را ضروری می‌سازد. هدف از این تحقیق، بررسی عملکرد و کارایی یک غشای نانو-پلیمری تولید شده در سطح آزمایشگاهی، از نظر قابلیت آن در کاهش نسبت جذب سدیم (SAR) و کاتیون‌های مرتبط در زهاب کشاورزی است. غشای نانو-پلیمری مورد نظر با ترکیب ۸۰٪ پلی‌اتیلن با درجه فیلم و ۲۰٪ پلی‌اولفین الاستومر تولید شد. جهت اجرای تحقیق، زهاب مورد نیاز از اراضی کشت و صنعت شمال خرمشهر تهیه شد و تأثیر شوری زهاب و نیز تراوایی غشا بر درصد حذف پارامترهای هدایت الکتریکی (EC)، کاتیون یک ظرفیتی سدیم (Na^+)، مجموع کاتیون‌های دو ظرفیتی کلسیم و منیزیم ($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$) و نسبت جذب سدیم (SAR) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در پنج سطح رقت زهاب، مشتمل بر بدون رقیق‌سازی یا ۰٪، ۲۰٪، ۴۰٪، ۶۰٪ و ۸۰٪ رقیق‌سازی تعریف گردید. ارزیابی خصوصیات غشا نشان داد که غشا دارای متوسط شعاع منافذ ۰/۷۷۸ نانومتر و ضخامت ۲۰ میکرومتر و تخلخل ۳۶/۴۲٪ است. توالی درصد حذف نمک‌ها به صورت $\text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$ بود که نشان‌دهنده بار مثبت غشا است. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش‌ها با خوراک زهاب، میزان حذف Na^+ و $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ زهاب در کلیه نسبت رقت‌ها به ترتیب در دامنه ۵۰/۷۱٪-۳۹/۷۶٪ و ۴۰/۹۵٪-۱۹/۳۴٪ درصد تغییر می‌یافت. مقدار حذف EC و پارامتر SAR نیز به ترتیب برابر با ۴۶/۱۸٪-۳۷/۱۰٪ و ۳۶/۳۸٪-۳۰/۸۰٪ بود. در نهایت، عملکرد این غشای نانو-پلیمری با یک نمونه غشای تجاری موجود در بازار (غشای NF2، سپرو) مقایسه گردید. نتایج نشان داد که علیرغم تراوایی کمتر غشای تولیدی، درصد حذف EC توسط آن در کلیه نسبت رقت‌ها از غشای تجاری بیشتر بود و غشاء جدید از این نظر، عملکرد بهتری را از خود نشان داد.

واژه‌های کلیدی: زهاب شور، غشاء، پلی‌اتیلن، نانوفیلتراسیون

مقدمه

از بین بخش‌های کشاورزی، شهری و صنعتی، برآورد می‌شود که بخش کشاورزی در ایران در حدود ۹۰٪ از میزان آب استحصال شده را مصرف می‌نماید. منابع آب جدید فقط در قسمت‌های محدودی از جهان به مقدار کافی وجود دارد (همانند اسکانديناوی). بنابراین هنگامی که منابع محدود می‌گردند، بخش آبیاری تحت تأثیر قرار می‌گیرد. مشکل مهم دیگر تلفات آب است. بخشی از کل حجم آبیاری با نفوذ عمقی به سفره‌های آب زیرزمینی باز می‌گردد، اما سهم تبخیر و تعرق و نیز مصرف آب

در فرآیند رشد گیاه قابل توجه است. برآورد شده است تقریباً ۷۰٪ از کل حجم آب آبیاری به سفره‌های آب مجاور باز نمی‌گردند و خطر اینکه ۳۰٪ نفوذیافته نیز آنها را آلوده سازد، زیاد است (EEA, 2012). بسیاری از اراضی کشاورزی به‌ویژه در مناطق خشک و نیمه‌خشک، از اثرات جنبی و ناخواسته آبیاری، مانند بالا آمدن سطح ایستابی و شوری خاک رنج می‌برند. از طرف دیگر در کل، دفع بدون برنامه زهاب در دریاچه‌ها، مسیل‌ها و اراضی، با حجم عظیم و به‌خصوص در مناطق فاقد سرمایه‌گذاری در ساختارهای زیربنایی، رو به افزایش است. ممنوعیت زهکشی اراضی می‌تواند مشکل شدیدی را در جوامع کشاورزی ایجاد نماید، زیرا فقدان زهکشی اراضی منجر به شور شدن

* نویسنده مسئول: ashaeri@ut.ac.ir

مکعب در سال زهاب شور تولید نموده است. نانوفیلتراسیون به عنوان آخرین فناوری جداسازی با غشا، توانست به طور انتخابگر، بیش از ۹۵ درصد سلیوم و بیش از ۹۰ درصد دیگر آنیون‌های چند ظرفیتی را از آب بسیار آلوده حذف نماید. چنین غشاهایی خروجی آب بیشتری را حاصل نموده و نیاز به فشار کمتر و تصفیه مقدماتی کمتری دارند، بنابراین اثربخشی-هزینه بیشتری نسبت به غشاهای اسمز معکوس قدیمی حاصل می‌شود (Kharaka *et al.*, 1996). در مطالعه‌ای دیگر، محققان کاربرد غشای نانوفیلتراسیون (NF) انتخابگر و غشای اسمز معکوس (RO) به صورت سری را مطالعه نمودند، به طوری که سیستم بتواند آب بازیافتی با سطوح مفید یون‌های مغذی و نسبت جذب سطحی سدیم (SAR) کمتر را تولید نماید. بازیافت مواد مغذی و یون‌های مفید از فاضلاب می‌تواند آب بازیافت و تصفیه شده با NF-RO را به گزینه‌ای مطلوب برای آبیاری کشاورزی تبدیل کند (Zou *et al.*, 2008). فاضلاب منطقه ریو گراند (Rio Grande) آمریکا ترکیبی از چندین منبع مختلف شامل آب آبیاری بازگشتی کشاورزی، رواناب شهری، جریان‌های سیلابی و پساب حاصل از سامانه‌های تصفیه فاضلاب محلی است. با هدف ایجاد یک منبع جدید از آب با کیفیت مناسب، پروژه تصفیه غشایی آب آبیاری بازگشتی و دیگر جریان‌های دارای کیفیت پایین در این مناطق اجرا شد. نتایج مطالعات نشان می‌دهد، هزینه واحد آب تولیدی توسط سیستم نانوفیلتراسیون با مقیاس کامل، به میزان شوری آب خام ورودی بسیار حساس است. حتی با فرض نمودن بدترین شرایط برای کلیه متغیرهای کلیدی در سیستم نانوفیلتراسیون در مقیاس کامل، این چنین پروژه‌ای از نقطه نظر اقتصادی بسیار مطلوب می‌باشد. سایر نتایج نشان داد که جوانه‌زنی و ادامه حیات گیاه پیاز از روش آبیاری و نوع خاک، به‌ویژه سطح اولیه شوری خاک، به همراه شوری محلول آبیاری تأثیر می‌پذیرد. در آبیاری سطحی خاک ماسه لومی، جوانه‌زنی و ادامه حیات پیاز صرف‌نظر از شوری محلول بکار رفته، بسیار قابل توجه بود (Fahy *et al.*, 2011).

ارزیابی امکان‌سنجی نمک‌زدایی از زهاب کشاورزی کانال اصلی زهکشی با دبی ۶ میلیارد مترمکعب در سال جهت استفاده مجدد در مناطق فاریاب مابین رودخانه فرات و رودخانه دجله در عراق صورت گرفته است. مقادیر حذف زیاد آنیون‌ها و کاتیون‌ها نشان داد که استفاده از غشای نانوفیلتراسیون در نمک‌زدایی زهاب کشاورزی کانال زهکش اصلی عراق امیدبخش است. کیفیت زهاب تصفیه شده برای آبیاری، مطابق طبقه‌بندی ویلکاکس خوب در نظر گرفته شد، لیکن در این مطالعه از زهاب واقعی استفاده نشده و صرفاً به صورت محلول‌های خوراک تک

تدریجی خاک و تخریب مناطق وسیعی از اراضی حاصلخیز کشاورزی می‌گردد. بسیاری از طرح‌های توسعه شبکه‌های آبیاری و زهکشی در منطقه جنوب خوزستان در اراضی بسیار شور و سدیمی قرار دارند که به مصرف مقادیر قابل توجهی آب برای آبرسانی نیاز خواهند داشت. از سویی، حجم زهاب‌های تولید شده در اراضی تحت آبیاری این نواحی قابل توجه است. به عنوان مثال، دبی زهاب فقط در واحدهای توسعه نیشکر امیرکبیر و میرزا کوچک خان (به وسعت مجموع ۲۴۰۰۰ هکتار) در ماه حداکثر (مرداد ماه) به ۲۴/۳۰ مترمکعب در ثانیه بالغ می‌شود. در سال‌های اخیر راه‌کارهای متعددی برای مدیریت و دفع این زهاب‌ها به کار گرفته شده که هر یک مشکلات و عوارض خاص خود را داشته است (Sharifipour *et al.*, 2015).

تحقیقات در استفاده از منابع آب شور (زهاب‌ها) غالباً برای بررسی اثر آن در آبیاری محصولات بوده است و تجاری که تصفیه و استفاده مجدد از آن‌ها را نشان دهد کم است. نمک-زدایی و استفاده مجدد از زهاب می‌تواند فرصت دیگری را برای بهره‌وری بیشتر و اجتناب از آلودگی منابع آب طبیعی فراهم آورد. غشاهای نانوفیلتراسیون (NF) در برخی از زمینه‌ها مانند نرم‌سازی و تصفیه آب، داروسازی و نیز بیوتکنولوژی کاربرد یافته‌اند. برای مثال، در سامانه‌های نمک‌زدایی، نانوفیلتراسیون به‌عنوان پیش‌تصفیه هر دوی آب دریا و یا آب شور خوراک سامانه بکار رفته است (Al-Sofi *et al.*, 1998). در چنین کاربردهایی، غلظت نمک‌ها به‌طور معمول بالاست و در دامنه ۲۵۰۰۰-۱۰۰۰۰ ppm قرار دارد (Mohammad *et al.*, 2007).

تصفیه آب شور و لب‌شور و استفاده مجدد در کشاورزی در حال حاضر در برخی از مناطق دنیا اجرا می‌شود. به طور مثال کشور اسپانیا ۲۲٪ از ظرفیت آب نمک‌زدایی شده (Zarzo *et al.*, 2012) و ۷۱٪ از فاضلاب احیا شده (Iglesias *et al.*, 2010) را در صنایع کشاورزی استفاده می‌نماید. کاربرد فناوری غشایی در احیاء و استفاده مجدد از زهاب کشاورزی در دره سن‌یواکین (یکی از مراکز بزرگ کشاورزی جهان واقع در سواحل غربی ایالات متحده)، مورد توجه جدی قرار گرفته است (Ron *et al.*, 2003). در ایالات متحده آمریکا، مناطق بزرگی از اراضی کشاورزی در ۱۷ استان غربی، زهاب شور آلوده با غلظت سلیوم (Se) بیش از ۵ میلی‌گرم بر لیتر (معیار کیفیت آب سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا در حفاظت از زندگی آبریان) را تولید می‌کنند. مقادیر سلیوم در برخی از مناطق روستای سن‌یواکین کالیفرنیا به بیش از ۴۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌رسد. آلودگی سلیومی در روستای سن‌یواکین تقریباً ۲۰۰ هزار هکتار اراضی کشاورزی را آلوده نموده و تقریباً 4×10^8 متر-

۱۸۰- ۲۳۰- ۲۳۰- ۲۰۰- ۲۰۰- ۲۰۰ درجه سانتیگراد ترکیب شد و به کمک دستگاه تولید فیلم (غشاء) دمشی ساخت شرکت برابندر آلمان، مخصوص تهیه فیلم پلی اتیلن (فیلم‌های اولیه جهت ساخت صفحات اولیه غشا) در پژوهشکده پلیمر و پتروشیمی ایران، تهیه گردید. فیلم‌ها به مدت ۴۸ ساعت در حلال آلی بنزن و در دمای محیط غوطه‌ور گردیدند تا فرآیند استخراج منافذ صورت گیرد. سپس غشای مذکور به مدت دو ساعت در آب مقطر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور و در نهایت غشای تهیه شده پس از سرد کردن با آب دیونیزه (DI) شستشو و تا زمان استفاده در آن نگهداری شد.

تهیه زهاب واقعی به عنوان محلول خوراک

کیفیت زهاب بسته به کیفیت آب آبیاری، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک و نیز گیاه و اقلیم، تغییرات زمانی و مکانی بسیاری دارد. زهاب ممکن است حاوی انواع مواد شیمیایی، مواد آلی، نمک‌های حل شده، آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، کودهای حیوانی و کودهای معدنی باشد. زهاب مورد استفاده در این تحقیق از اراضی کشت و صنعت شمال خرمشهر، واقع در استان خوزستان تهیه و به محل اجرای آزمایش‌ها منتقل شد. جدول (۱) کیفیت زهاب مذکور را نشان می‌دهد. عمده مشکل کیفی زهاب‌ها، مقدار هدایت الکتریکی بالا و میزان نسبت جذب سدیم (SAR) زیاد آنها می‌باشد که در نتیجه بالا بودن غلظت یون سدیم و پایین بودن غلظت یون‌های کلسیم و منیزیم است. بنابراین بررسی رفتار جداسازی غشا در برابر یون‌های سدیم و مجموع یون‌های کلسیم و منیزیم موجود در زهاب بسیار مهم می‌باشد.

نمکه مورد بررسی قرار گرفتند (Abid et al., 2013). لازم به ذکر است که در بیشتر مطالعات انجام گرفته، از غشاهای بازاری استفاده شده است. همچنین یکی از مسائل مهم استفاده از آب تصفیه شده، هزینه‌های اضافی تولید آب است. به همین علت، نکته مهم تولید آب برای توسعه پایدار کشاورزی کم نمودن هزینه‌های تولید تا حد امکان می‌باشد. امروزه و با پیشرفت‌های مهم در ساخت و تعیین خصوصیات مواد نانو مهندسی، مفهوم جدیدی در طراحی غشاهایی با تراوایی، گزینش‌گری و مقاومت بالا به گرفتگی به وجود آمده است (Crock et al., 2013; Kim and Van Der Bruggen, 2010).

هدف از این تحقیق، تولید و بررسی خصوصیات غشاهای نانو- پلیمری مناسب در سطح آزمایشگاهی و نیز تعیین کارایی آن در حذف یون‌های سدیم و مجموع کلسیم و منیزیم، نسبت جذب سطحی سدیم (SAR) و شوری زهاب‌های کشاورزی، به منظور استفاده مجدد از آن در آبیاری و حداقل ساختن حجم زهاب تغلیظ شده سیستم تصفیه (دارای مقادیر SAR بالا) برای دفع ایمن آن است.

مواد و روش‌ها

تهیه غشای نانو- پلیمری

غشای نانو- پلیمری مورد نظر از ترکیب ۸۰ درصد پلی اتیلن با درجه فیلم (PE020) با فرمول شیمیایی $(C_2H_4)_n$ و ۲۰ درصد پلی اولفین الاستومر (POE) با فرمول شیمیایی $H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ دارای درجه فیلم، توسط دستگاه گرانول ساز دویچه ساخت شرکت کوپریون آلمان با نسبت طول به قطر ۴۴ و سرعت ۶۰۰ دور دقیقه و چیدمان دمایی ۱۴۰-

جدول ۱. کیفیت نمونه زهاب مورد استفاده تهیه شده از کشت و صنعت شمال خرمشهر

نیترات	کاتیون‌ها (meq/l)			آنیون‌ها (meq/l)			SAR	TDS (ppm)	pH	EC (dS/m)
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}				
۹/۷۱	۶۸/۱۴	۳۰/۸۵	۷۸۹/۵۱	۴/۷۵	۸۶۵/۰۱	۲۹/۱۶	۱۱۲/۵	۳۲۶۰۰	۷/۰۷	۶۶

کنترل فشار (فشارسنج‌ها) قبل و بعد از مدول غشایی به ترتیب G1 و G2 جهت پایش تغییرات فشار نصب گردیدند. یک شیر تنظیم فشار بلافاصله بعد از فشارسنج دوم (G2) قرار داشت که با تنظیم آن، میزان فشار در حد مورد نظر در مدول غشایی تثبیت می‌شد. مدول غشایی به صورت مدور و به قطر ۴ سانتی-متر است که همان محفظه نگهدارنده لایه غشای تخت مورد آزمون است. عبور جریان از غشا به صورت عرضی (cross flow) می‌باشد. در اثر فشار اعمال شده، محلول خوراک قادر به عبور از

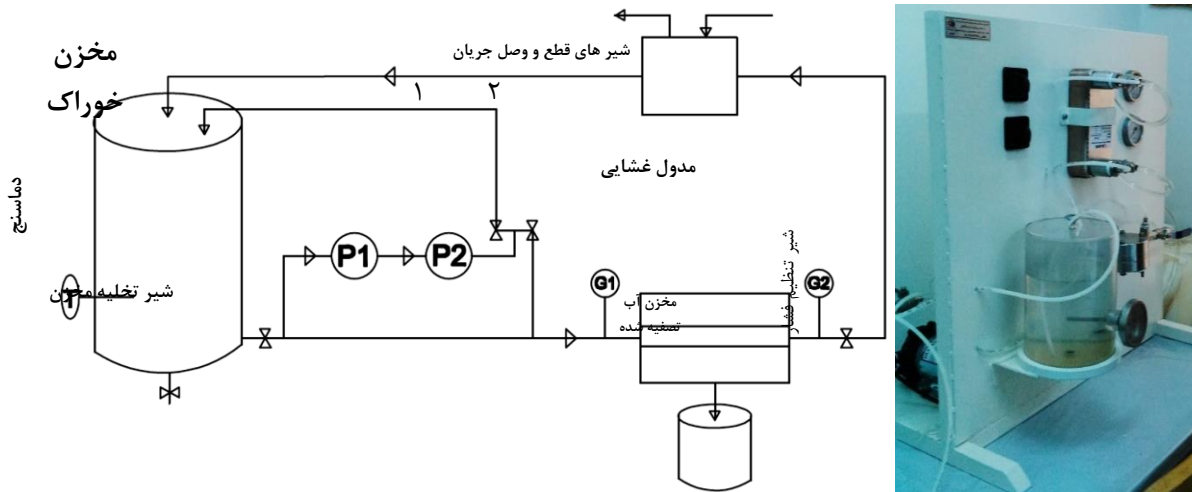
سامانه آزمایش‌های غشایی و روش انجام آزمایش

شکل (۱) نشان دهنده نمایی از سامانه تصفیه غشایی مورد استفاده در مقیاس آزمایشگاهی است که برای این تحقیق، طراحی و ساخته شد. مخزن ورودی سامانه از نوع پلکسی‌گلس شفاف می‌باشد. زهاب در مسیر حرکت از مخزن به سمت مدول غشایی، به ترتیب از یک پمپ دیافراگمی فشار پایین (P1) و یک پمپ دیافراگمی فشار بالا (P2) که به صورت سری بسته شده‌اند، عبور نموده و فشار آن افزایش می‌یابد. نشان‌گرهای

حرارتی استیل، در دمای مطلوب جهت محلول خوراک تثبیت می‌گردد، زیرا دمای آب در اثر کارکردن پمپ‌ها افزایش می‌یابد.

جریان خروجی جهت جریان

غشای نانو- پلیمری است. محلول تراوش یافته از غشا در مخزن آب تصفیه شده قرار گرفت. بخشی از آب ورودی به مدول غشایی که از غشا عبور نکرده، جریان عبور نیافته یا جریان ناتراویده نامیده شده که در مسیر خود با گذر از یک مبدل حرارتی



شکل ۱. نمایی از مسیر جریان و تجهیزات بکار رفته در سامانه تصفیه غشایی در مقیاس آزمایشگاهی

به فشار ۲۰ بار تراکم اولیه یافت تا دوام غشا در فشارهای بالا بررسی گردد. غشا ابتدا داخل مدول تثبیت شد و شدت جریان تراوش آب خالص پس از مدت ۴ ساعت، به تعادل و شرایط پایدار رسید. این مرحله برای رسیدن به شدت جریان پایدار آب و نیز حذف نمک و تولید نتایج تکرارپذیر طی آزمایش‌ها بعدی، ضروری است. سپس سالم بودن غشا (عدم وجود حفرات بزرگ یا پارگی) بررسی شد. دبی جریان عبوری از غشا (F) یا تراوایی آب خالص (لیتر بر مترمربع بر ساعت) توسط اندازه‌گیری حجم آب تصفیه شده (V لیتر) پس از عبور از غشایی با مساحت A ($10^{-4} \times 12/56$ مترمربع) در مدت زمان ΔT (ساعت)، تعیین شد (مطابق رابطه ۱):

$$F (\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}) = V / (A \times \Delta T) \quad (\text{رابطه ۱})$$

پس از حصول اطمینان از مقاومت و سالم بودن غشا، دستگاه راه‌اندازی و زهاب به عنوان محلول خوراک (در تیمارهای رقت مختلف) در سیستم جریان یافت. سپس میزان حذف پارامترهایی مانند هدایت الکتریکی (EC)، نسبت جذب سدیم (SAR)، کاتیون یک‌ظرفیتی سدیم، مجموع کاتیون‌های دو ظرفیتی کلسیم و منیزیم، در محلول تراویده نسبت به محلول زهاب خوراک مورد بررسی قرار گرفت. جهت مشاهده اثر غلظت زهاب (اثر رقت‌های مختلف) بر رفتار جداسازی غشا، آزمایش‌ها در پنج سطح رقت (۸۰٪، ۶۰٪، ۴۰٪، ۲۰٪ و ۰٪) در فشار اعمال شده ۵ بار و در قالب طرح کاملاً تصادفی و با سه تکرار

جریان ناتراویده دوباره به مخزن خوراک بازچرخانی می‌شود. مبدل حرارتی استیل مجهز به ورودی جریان آب خنک کننده و نیز خروجی آن با لوله‌کشی جداگانه می‌باشد، به گونه‌ای که جریان مذکور به هیچ عنوان با جریان زهاب مخلوط نمی‌گردد و فقط با گردش یافتن آن در داخل مبدل حرارتی، دمای زهاب به میزان مورد نظر کاهش می‌یافت. بنابراین تغییرات خصوصیات شیمیایی زهاب و میزان شوری آن تغییری قابل چشم‌پوشی است. پایش دمای آب داخل مخزن خوراک، با دماسنج نصب شده بر آن انجام می‌گردد. شیرهای قطع و وصل جریان بلافاصله بعد از پمپ‌ها نصب گردیده است که با بسته بودن شیر اول و باز بودن شیر دوم، جریان سیال، مسیر فوق‌الذکر را می‌پیماید. در صورت باز بودن شیر اول و بسته بودن شیر دوم می‌توان پمپ‌ها را شستشو داد. از یک ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ گرم برای اندازه‌گیری تغییرات حجم زهاب تصفیه شده در گام‌های زمانی مشخص استفاده گردید.

جهت اجرای هر آزمون، ابتدا یک لایه غشا به شکل دایره-ای به قطر ۴ سانتی‌متر برش داده شد و به صورت تخت بر روی یک صفحه متخلخل برنجی داخل مدول دیسکی استیل قرار گرفت و توسط واشر پلاستیکی آب‌بندی و در محل تثبیت گردید. این عمل به نحوی صورت گرفت که سطح فعال غشا ثابت باقی بماند. پس از بستن پیچ‌های مدول و آزمون آب‌بندی آن، غشا با آب مقطر تحت شرایط افزایش فشار تدریجی تا رسیدن

معادلات انتقال

غشاهای نانو-پلیمری معمولاً با پارامترهای ساختاری مانند شعاع منافذ و ضخامت غشا و نیز پارامترهای الکتریکی مانند چگالی بار توصیف می‌شوند. روش‌های متعددی جهت ارزیابی شعاع منافذ مانند استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (Atomic force microscopy, AFM) وجود دارد. چگالی بار نیز با اندازه-گیری پتانسیل زتا غشاها بدست می‌آید. معمولاً این روش‌ها علاوه بر صرف هزینه زیاد، مقادیر معقولی از پارامترهای حاصل از ارزیابی غشاهای نانوفیلتراسیون (NF) را حاصل نمی‌نمایند، که به علت محدودیت در سنجش اندازه منافذ در مقیاس نانو است. یک روش تقریباً غیرمستقیم، مطابقت دادن مقادیر حذف مواد حل شده آلی خنثی (مانند انواع ساکاریدها، الکل‌ها و ...) با استفاده از مدل‌های ریاضی است که انتقال مواد حل شده از طریق غشا را توصیف می‌نماید (Bowen et al. 1997). مطالعات مختلف نشان داده‌اند که پارامترهای مربوط به بار الکتریکی و ساختار غشا که با استفاده روش فوق به دست آمده‌اند، می‌توانند در مدل‌سازی پیش‌بینی مقادیر حذف نمک‌های مختلف و یون‌ها به کار روند (Bowen and Mohammad 1998; Schaep et al. 2001, 1999).

مدل Speigler-Kedem

انتقال املاح محلول از غشاهای NF می‌تواند توسط قوانین ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر بیان گردد که در آن، غشا به عنوان جعبه سیاه در نظر گرفته می‌شود. Kedem and Katchalsky رابطه بین شدت جریان حجمی (J_V) (معادله ۳) و شدت جریان املاح حل شده (J_S) (معادله ۴) از میان غشا را با معادلات زیر پیشنهاد نمودند (Kedem and Katchalsky, 1963):

$$J_V = L_P (\Delta P - \Delta \pi) \quad (\text{رابطه ۳})$$

$$J_S = P_S \Delta C + (1 - \sigma) C J_V \quad (\text{رابطه ۴})$$

شدت جریان‌های J_V و J_S به ترتیب با سه پارامتر غشایی σ ، P_S و L_P یعنی ضرایب انعکاس، تراوایی املاح حل شده و تراوایی آب خالص مرتبط هستند. مطابق معادله (۴) شدت جریان املاح برابر با مجموع عبارت‌های همرفتی و پخشیدگی است. انتقال املاح حل شده توسط جریان همرفتی به علت گرادیان فشار اعمال شده از میان غشا اتفاق می‌افتد. اختلاف غلظت بین دو طرف غشا نیز عامل انتقال پخشیدگی است. معادلات بالا توسط Speigler and Kedem بکار گرفته شد و عبارت مقدار حذف املاح حل شده، مرتبط با شدت جریان هیدرودینامیک را به شکل زیر به دست آوردند (معادلات ۵ و ۶):

$$R_{obs} = \sigma \frac{1 - F}{1 - \sigma F} \quad (\text{رابطه ۵})$$

انجام پذیرفت. در هر آزمایش از زهاب موجود در مخزن خوراک (گنجایش مخزن ۳ لیتر)، قبل از شروع به کار سامانه و نیز محلول تراویده (زهاب تصفیه شده) در مخزن جمع‌آوری آب تصفیه شده نمونه برداری گردید. عملیات تصفیه هنگامی متوقف می‌شد که حداقل حجم ۱۰ میلی‌لیتر آب تصفیه شده جمع‌آوری می‌گردید. از آنجایی که حجم میزان آب برداشت شده (همان حجم زهاب تصفیه شده) در برابر حجم زهاب خوراک اولیه کم بود، تغییرات غلظت محلول خوراک اولیه ناشی از بازچرخانی آن در سیستم، قابل صرف نظر می‌باشد. درصد حذف (R)، بدین صورت تعریف شد:

$$R(\%) = (1 - C_P / C_F) \times 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$

که در آن، C_P و C_F به ترتیب غلظت یون مورد نظر در جریان تراویده و جریان محلول خوراک است.

آزمایش‌های مربوط به تعیین غلظت یون‌ها در نمونه‌ها، در آزمایشگاه کیفیت آب پردیس کشاورزی دانشگاه تهران انجام یافت. غلظت یون سدیم به کمک دستگاه فلیم فتومتر JENWAY اندازه‌گیری شد. مجموع غلظت کلسیم و منیزیم به روش تیتراسیون با محلول EDTA تعیین گردید. در کلیه آزمایش‌ها از دستورالعمل‌های موجود در کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب استفاده شد (APHA, 2012). پارامتر هدایت الکتریکی (EC) با دستگاه EC متر (AZ, 86503) و پارامتر pH با دستگاه pH متر (AZ, 86502) و نیز کل جامدات محلول (TDS) با دستگاه (AZ, 86505) اندازه-گیری شد. غلظت مواد محلول خنثی با آنالیزگر کربن آلی کل (TOC) در مرکز خدمات آزمایشگاهی پژوهشکده علوم و فناوری نانو، واقع در مرکز تحقیقات آب و انرژی دانشگاه صنعتی شریف اندازه‌گیری شد (ANA TOC, SERIES II).

ارزیابی خصوصیات غشا

ارزیابی خصوصیات غشای نانو-پلیمری شامل تعیین پارامترهای متوسط شعاع منافذ، تخلخل و ضخامت غشا می‌باشد. نتایج به-دست آمده از آزمایش‌های سنجش تراوایی آب خالص و مقدار درصد حذف مواد آلی خنثی (بدون بار)، در مدل‌سازی غشا با استفاده از معادلات انتقال مورد استفاده قرار گرفت. بررسی خصوصیات فیزیکی شامل تعیین مورفولوژی سطحی و تصویر مقطع عرضی غشا بود. نوع بار سطحی غشا با روش سنجش درصد حذف نمک‌ها از محلول‌های آبی حاوی نمک‌های مختلف تعیین گردید. نمک‌های مورد بررسی شامل NaCl ، CaCl_2 و Na_2SO_4 به صورت جداگانه در آب خالص حل گردیدند تا سه محلول تک نمک دارای غلظت یکسان ۰/۱ مولار حاصل گردد.

که λ نسبت شعاع مواد حل شده (r_s) به شعاع منافذ غشا یا r_p است و به عبارتی؛ $\lambda = r_s / r_p$.

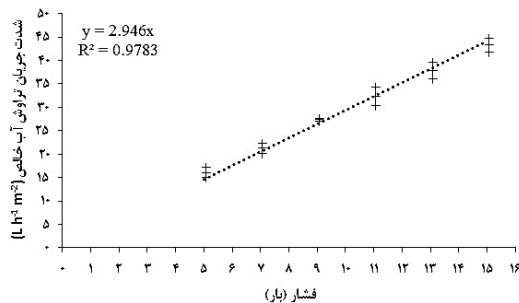
تصویربرداری با میکروسکپ الکترونیکی و آنالیز تصاویر

تصاویر سطح غشا و مقطع عرضی غشا با استفاده از میکروسکوپ FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) مدل HITACHI S-4160 با دقت ۵ نانومتر و بزرگنمایی ۲۰ تا ۳۰۰۰۰ برابر، تحت حداکثر ولتاژ شتاب دهنده KV 30 تهیه گردید. تصویر برداری با دستگاه مذکور در آزمایشگاه لایه نازک گروه برق دانشگاه تهران انجام یافت.

نتایج و بحث

شدت جریان تراوش آب خالص

شدت جریان آب خالص (J_w) با افزایش یافتن فشار، به صورت خطی افزایش می‌یابد (شکل ۲) و از قانون دارسی یعنی $J_w = L_p \times \Delta P$ تبعیت می‌نماید. بر اساس مراجع موجود، روش مرجع برای اطمینان از سالم بودن غشا همان رسم نمودار شدت جریان آب خالص عبوری از غشا نسبت به فشار اعمال شده و بررسی خطی بودن نمودار مذکور است (Mulder, 1996). شکل (۲) نمودار تغییرات شدت جریان تراوش آب خالص ($L h^{-1} m^{-2}$) را نسبت به فشار، در سه تکرار نشان می‌دهد.



شکل ۲. تراوایی آب خالص از غشا ($L h^{-1} m^{-2}$) بر حسب فشار اعمال شده (bar)

تراوایی هیدرولیکی غشا (L_p) از شیب خط مستقیم در شکل (۲) محاسبه گردیده است که بسیار نزدیک به آنچه که توسط دیگر محققین به دست آمده می‌باشد (Paugam, 2002; Ben Farese, 2006; Mehiguene et al., 1999; Garba, 1999). با افزایش فشار در گام‌هایی به میزان ۲ بار، مقدار تراوایی آب خاص نیز به صورت خطی افزایش یافت. در فرآیند ساخت غشا در آزمایشگاه، حصول غشا سالم، همگن و با توزیع یکنواخت منافذ در آن مستلزم دقت فراوانی در مراحل ساخت است. نمودار برازش یافته، خطی با شیب $2/94$ و با ضریب همبستگی تقریباً 0.98 را نشان می‌دهد.

$$F = \exp\left(-\frac{1-\sigma}{P_s} J_v\right) \quad (\text{رابطه ۶})$$

که در آن: R_{obs} مقدار حذف مشاهده شده و J_v شدت جریان آب است. روش Speigler-Kedem معمولاً هنگامی بکار می‌رود که واکنش‌های الکترواستاتیک بین غشا و مواد حل شده وجود نداشته باشد. این مورد می‌تواند درباره غشاهایی که دارای بار الکتریکی نیستند (مانند غشاهای اسمز معکوس) یا زمانی که مواد حل شده خنثی باشند (ترکیبات آلی)، صدق کند. بسیاری از دانشمندان (Diwara et al., 2003; Hafiane et al., 2000; Gilron et al., 2001) از این مدل در حذف الکترولیت‌ها توسط غشاهای NF که دارای بار الکتریکی بوده‌اند نیز استفاده نموده‌اند. پارامترهای σ و P_s به بار الکتریکی مؤثر غشا و به غلظت مواد حل شده محلول خوراک بستگی دارند.

مدل SHP

برای برآورد پارامترهای ساختاری غشا، مدل ممانعت فضایی منافذ SHP (Steric Hindrance Pore) توسعه یافت و توسط (Nakao and Kimura, 1982) برای حذف مواد آلی حل شده، توسط غشاهای اولترافیلتراسیون (UF) بکار گرفته شد. این مدل توسط (Wang et al., 1995) در غشاهای نانوفیلتراسیون با موفقیت بکار رفته است. مدل SHP هر دو اثرات ممانعت فضایی مواد حل شده و واکنش بین مواد حل شده و دیواره منافذ غشا را در نظر می‌گیرد. در مدل مذکور، ضرایب انعکاس و تراوایی املاح حل شده به ترتیب از معادلات (۷) و (۸) به دست می‌آیند:

$$\sigma = 1 - H_F S_F \quad (\text{رابطه ۷})$$

$$P_S = H_D S_D D_S \left(\frac{A_K}{\Delta x}\right) \quad (\text{رابطه ۸})$$

که در آنها: D_S پخشیدگی مواد حل شده و A_K تخلخل غشا است. H_D و H_F به ترتیب پارامترهای وابسته به طرز استقرار اجزاء اتم در فضای همرفتی و پخشیدگی هستند که به فاکتورهای اصلاحی دیواره‌های مواد حل شده مرتبط می‌باشند. به طور مشابه، S_D و S_F به ترتیب ضرایب توزیع متوسط مربوط به پخشیدگی و همرفت، فقط برای اثرات وابسته به طرز استقرار اجزاء اتم در فضا می‌باشند. پارامترها از معادلات زیر حاصل می‌شوند:

$$H_F = 1 + \frac{16}{9} \lambda^2 \quad (\text{رابطه ۹- الف})$$

$$H_D = 1 \quad (\text{رابطه ۹- ب})$$

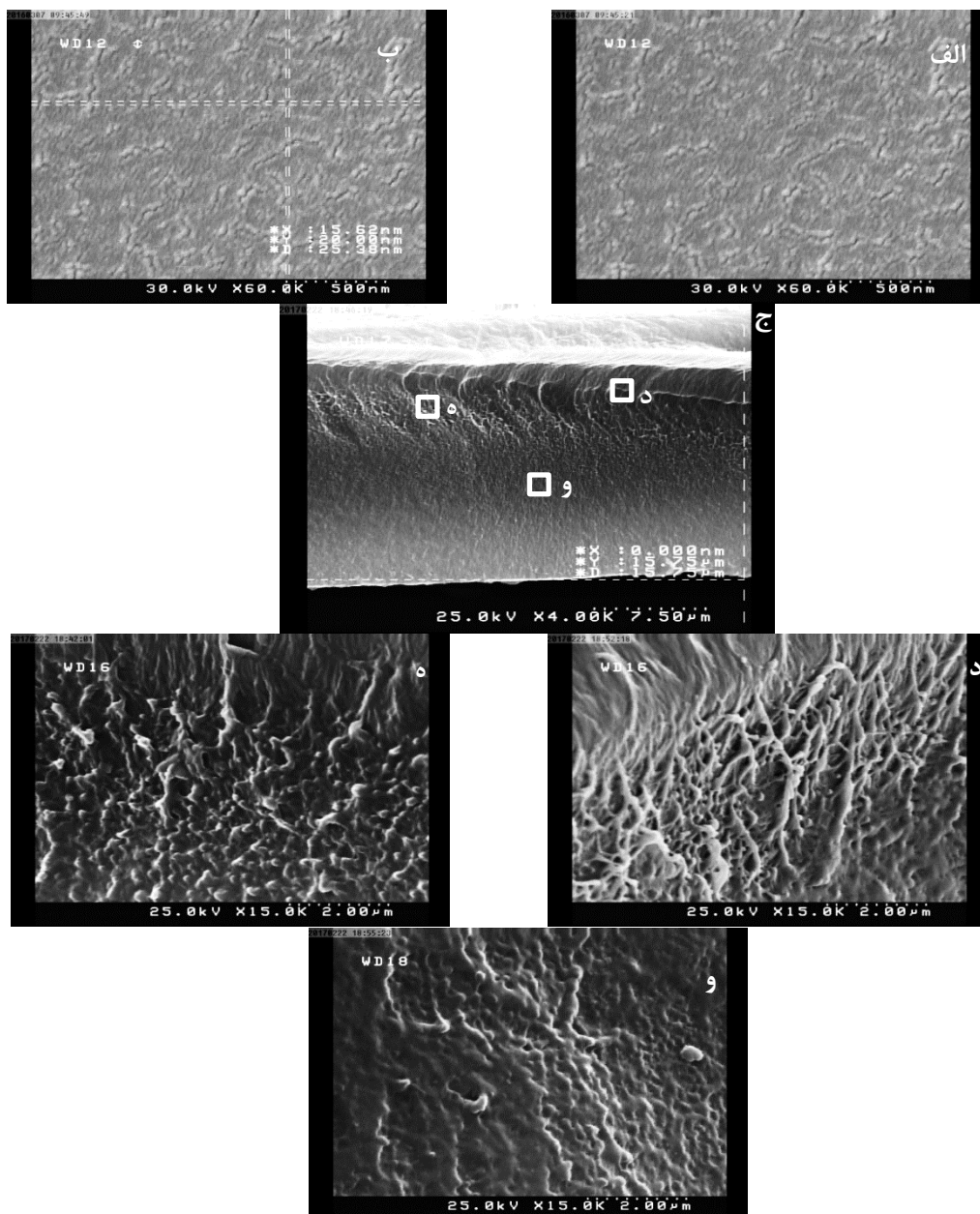
$$S_F = (1 - \lambda)^2 [2 - (1 - \lambda)^2] \quad (\text{رابطه ۹- ث})$$

$$S_D = (1 - \lambda)^2 \quad (\text{رابطه ۹- د})$$

سطحی است و می‌تواند عددی متفاوت باشد. تصویر مقطع عرضی غشا در شکل (۳-ج) نشان دهنده این موضوع است. همچنین ضخامت این نمونه غشا برابر ۱۵/۷۵ میکرومتر می‌باشد. البته ضخامت غشا در نمونه‌های مختلف، اندکی تفاوت داشت. همان‌طور که در شکل (۳-د) مشاهده می‌شود، منافذ سطحی اندازه بزرگتری دارند، ولی منافذ میانی به شکل اسفنجی و با تخلخل زیاد (شکل ۳-ه) و سپس منافذ تحتانی ساختار اسفنجی منسجم و تراکم زیادی دارند که با حرکت به سمت رویه کف غشا متراکم‌تر می‌گردند (شکل ۳-و).

تصاویر FESEM

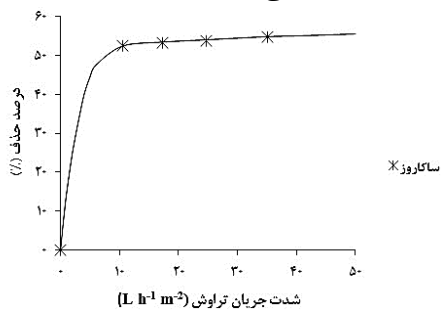
مورفولوژی سطحی غشای PE که با تصویربرداری FESEM از سطح آن به دست آمده است، در شکل (۳-الف و ب) مشاهده می‌گردد. مشاهده می‌گردد که پتانسیل نفوذ هم‌زمان آب در بیشتر نقاط سطح وجود داشته و به عبارت دیگر نفوذ آب به‌طور تصادفی در نقاط محدودی از سطح به سرعت و در سایر نقاط به تدریج و با تأخیر رخ نمی‌دهد. رویه سطحی غشا با دقت ۵۰۰ نانومتر تصویربرداری گردید (شکل ۳-الف). اندازه یک شکاف سطحی برابر ۱۵×۲۰ نانومتر و به عمق ۲۵ نانومتر است (شکل ۳-ب)، لیکن قطر متوسط منافذ غشا متفاوت از قطر منافذ



شکل ۳. تصاویر FESEM از مورفولوژی سطحی و مقطع عرضی غشا PE

تعیین متوسط اندازه منافذ غشا

نمودار درصد حذف مواد حل شده خنثی (ساکاروز) توسط غشا نسبت به شدت جریان آب تراوش یافته در شکل (۴) نشان داده شده است. خط ممتد در شکل (۴) توسط معادله Spiegel-Kedem (معادله ۳) محاسبه شده که در آن σ و P_s با بهترین برازش به دست آمد. مناسب ترین شعاع منافذ برای هر ماده حل شده از پارامترهای انتقال σ و P_s بر اساس مدل SHP توسط معادلات (۷)، (۹-الف) و (۹-ب) محاسبه شدند. مقادیر پارامترهای غشا مشتمل بر σ ، P_s و r_p در جدول (۲) خلاصه شده است. قطر متوسط منافذ غشا برابر 0.78 نانومتر و تخلخل غشا برابر $36/42$ درصد می باشد.



شکل ۴. درصد حذف ماده آلی (ساکاروز) به عنوان تابعی از شدت جریان تراوش در غلظت محلول خوراکی 200ppm

جدول ۲. مقادیر σ و P_s ماده حل شده خنثی و r_p و $\Delta x/\Delta x$ تعیین شده از مدل SHP

A_K	$\Delta x (m^{-1})$	$\frac{A_K}{\Delta x} (m^{-1})$	λ	$r_p (nm)$	$P_s (L h^{-1} m^{-2})$	Σ	ماده خنثی حل شده
۰/۳۶۴۲	۰/۰۰۰۰۲	۱۸۲۱۰	۰/۶۱۸	۰/۷۷۸	۵	۰/۵۴	ساکاروز

ظرفیتی بهتر از یون های تک ظرفیتی حذف شدند. درصد حذف نمک با مقدار اندازه یون های آبدار مطابق است. از طرفی، شعاع یون کلسیم بیشتر از یون سدیم است. ($r_h(Ca^{2+}) > r_h(Na^+)$) (Kiriukhin and Collins, 2002). این پدیده را می توان توسط اثر دافعه دونان تشریح نمود که به موجب آن، غشای دارای بار مثبت، کاتیون های دو ظرفیتی (Ca^{2+}) دارای بار هم نام را نسبت به کاتیون های یک ظرفیتی (Na^+) بیشتر حذف می نماید و درصد حذف آنیون دو ظرفیتی (SO_4^{2-}) دارای بار مخالف، به میزان کمتری است. در این آزمایش ها با محلول خوراکی نمک Na_2SO_4 که دارای بار مخالف SO_4^{2-} بودند، به علت جاذبه الکترواستاتیکی قوی تر آن در مقایسه با یون Cl^{-1} ، عبور املاح از میان منافذ غشا بیشتر بود (Donnan, 1995). به علاوه، شعاع های استوکس و هیدراته بزرگتری از Na^+ دارد (Nightingale, 1959). همانطور که قبلاً عنوان شد، سازوکارهای انتقال از میان غشا نانوفیلتراسیون

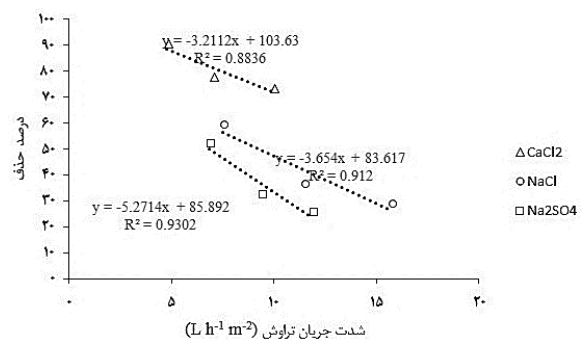
ساختار اسفنج مانند چندین مزیت دارد. اولاً افزایش یافتن مقدار حذف را به علت انحنا و پیچ و خم و توزیع اندازه منافذ باریک تسهیل می نماید (Wang et al., 2009; Garcia-Payo et al., 2000). به علاوه، ساختار اسفنج مانند احتمالاً پایداری عملکردی بهتری را، به خصوص در زمان های کاری بلند مدت فراهم می آورد (Teoh and Chung, 2009; Widjojo et al., 2011). شکاف های سطحی در تصویر سطح غشا (۳-الف) معلول آب زدایی است. در این تحقیق، متراکم سازی و شستشوی غشاهای PE با استفاده از آب بسیار خالص انجام پذیرفت؛ و مطابق شکل (۴) محصولی با نظم ساختاری خوب که دارای توزیع حفرات مناسب می باشد، حاصل گردیده است که این مسئله خود می تواند انتخاب گری غشا را ارتقاء دهد. در مطالعات دیگر، اثر نوع آب بکار رفته طی مرحله متراکم سازی و شستشوی غشای نانو- پلیمری، بر عملکرد غشا و خصوصیات سطح آن بررسی گردیده و نشان داده شد که سطح این ساختارها بعد از متراکم کردن با آب بسیار خالص قابل رؤیت است (Semiao et al., 2013). محققان دیگر در بررسی تصاویر چندین غشای تجاری PE جهت کاربرد در سامانه های تقطیر غشایی، به مورفولوژی سطحی و مقطع عرضی مشابهی دست یافتند (Zuo et al., 2016).

اندازه گیری درصد حذف نمک

درصد حذف نمک های کلرید کلسیم، کلرید سدیم و سولفات-سدیم با غلظت یکسان 0.1 مولار، در شدت جریان های تراوایی مختلف مورد بررسی قرار گرفت. مقدار pH کلیه محلول ها در دامنه $6/2-6/5$ تنظیم گردید. توالی درصد حذف به صورت $CaCl_2 > NaCl > Na_2SO_4$ ، نشان دهنده بار مثبت غشا است (Schaep et al., 2001). درصد حذف آنیون های دو جزئی (SO_4^{2-}) کمترین بود، در حالی که مقدار حذف کاتیون های یک جزئی (Ca^{2+}) بیشترین بود. در مورد نمک کلرید سدیم که دارای جفت یونی با ظرفیت یک به یک است، درصد حذف نمک بین دو نمک مذکور است. توالی حذف به دست آمده با نظریه ممانعت دونان مطابقت دارد. این مدل بیان می نماید که درصد حذف نمک در غشاهایی که دارای بار مثبت هستند، با افزایش بار الکتریکی هم نام با بار غشا و یا کاهش بار مخالف با بار غشا افزایش می یابد. همانطور که انتظار می رفت، یون های دو

بنابراین جهت بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف زهاب بر پارامترهایی مانند شدت جریان تراوش یا همان تراوایی ($L h^{-1} m^{-2}$) و درصد حذف عواملی همچون هدایت الکتریکی (EC)، غلظت یون سدیم، غلظت مجموع یون‌های کلسیم و منیزیم و نسبت جذب سدیم (SAR)، زهاب مورد استفاده در نسبت‌های ذکر شده با آب بسیار خالص رقیق گردید نکته قابل ذکر اینکه با افزایش غلظت زهاب خوراک، شدت جریان تراوش از میان غشا کاهش می‌یافت. کاهش در شدت جریان تراوش، بیشتر به علت افزایش لزجت سیال و چگالی آن بود. تأثیر غلظت زهاب بر شدت جریان تراوش تحت شرایط پایدار، در شکل (۷-الف) نشان داده شده است. کاهش شدت جریان بسیار مهم است و این به دلیل اثر اسمزی است که در نتیجه غلظت زیاد نمک‌ها به وجود می‌آید (Mohammad *et al.*, 2007). همچنین اثر غلظت زهاب و نیز فشار اعمال شده بر تراوایی غشا مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷-ب). سه سطح فشار ۵، ۷ و ۹ بار مورد بررسی قرار گرفت. تراوایی غشا با افزایش فشار و غلظت اعمال شده به ترتیب افزایش و کاهش یافت. شکل (۷) نشان می‌دهد که در غلظت‌های بیشتر، گرفتگی شیمیایی غشا می‌تواند مقدار تراوایی آن را کاهش دهد. گرفتگی غشاء تنها منتج از واکنش‌های شیمیایی نیست، بلکه فرآیندهای فیزیکی (هیدرودینامیک) نیز در آن دخالت دارد. مطالعات نشان داده است که گرفتگی با افزایش یافتن غلظت و متعاقباً افزایش قدرت یونی محلول خوراک، بیشتر می‌گردد. این امر را می‌توان با افزایش مقاومت هیدرولیکی ناشی از ایجاد لایه گرفتگی تشریح نمود که در اثر افزایش قدرت یونی به وجود می‌آید (Hong and Elimelech, 1997). شرایط هیدرودینامیک مدول‌های غشایی اثر مهمی بر انتقال جرم، جداسازی و رفتار گرفتگی غشا دارد. در بیشتر مدول‌های جریان عرضی، میدان جریان مرکب از جریان همرفتی عمود بر غشا (جریان تراوش) و جریان نیروی کششی موازی بر سطح غشا (جریان عرضی) است. قطبش غلظتی، که عبارت از تجمع یون‌ها بر بالای سطح رویه غشا است نیز می‌تواند منجر به کاهش شدت جریان تراوش گردد (Song and Elimelech, 1995). از بین این عوامل شیمیایی، حضور کاتیون‌های دو ظرفیتی مانند کلسیم و منیزیم، اثر قابل توجهی بر گرفتگی غشا دارد. گرفتگی شدید غشا نانوفیلتراسیون هنگامی انتظار می‌رود که آب طبیعی با سطوح نسبتاً بالای کاتیون‌های سختی‌زا، مراحل فرآیند را طی می‌نماید. علاوه بر عوامل شیمیایی، شدت جریان تراوش نیز نقش اساسی را در میزان گرفتگی ایفا می‌کند. گرفتگی سریع غشا ممکن است در مقادیر تراوایی بالا حتی در محلول‌های خوراک دارای خصوصیات شیمیایی نامطلوب برای

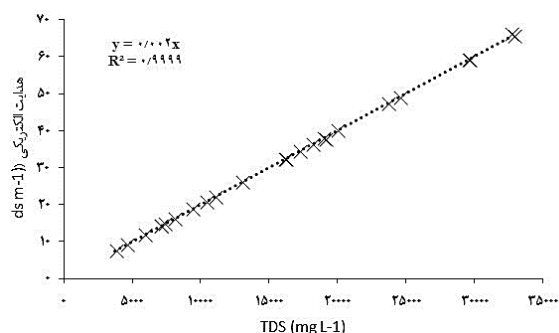
شامل مقدار دافعه و نیز برهمکنش بار است. انتقال همرفتی در مورد یون Ca^{2+} به علت اختلاف اندازه آن در مقایسه با Na^{+} ، ممانعت بیشتری دارد. بنابراین مقدار حذف نمک $CaCl_2$ بیش از نمک $NaCl$ بود. این نتایج ثابت می‌نماید که مقدار حذف نمک‌ها توسط یک غشا باردار نه تنها به اندازه منافذ بستگی دارد، بلکه به شدت از جاذبه و دافعه الکترواستاتیکی بین غشا و یون‌های موجود در محلول نیز متأثر است. آزمایش‌ها نشان داد که درصد حذف کلرید کلسیم، کلرید سدیم و سولفات دی‌سدیم بسته به شرایط آزمایشگاهی به ترتیب در دامنه ۷۵-۹۰ درصد، ۶۰-۳۰ درصد و ۲۵-۵۰ درصد است (شکل ۵).



شکل ۵. درصد حذف $CaCl_2$ و $NaCl$ ، Na_2SO_4 به عنوان تابعی از شدت جریان تراوش در غلظت خوراک ۰/۱ مولار

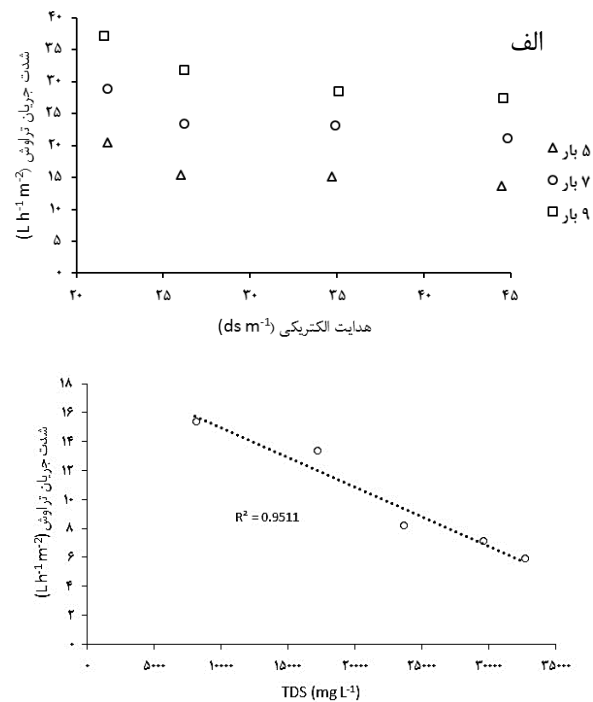
تأثیر غلظت زهاب ورودی بر شدت جریان تراوش

از آنجایی که زهاب کشاورزی مخلوط پیچیده‌ای از ترکیبات معدنی و آلی محلول و معلق بوده و نیز ممکن است دارای تنوع وسیعی از میکروارگانیزم‌ها باشد (Le Gouellec and Elimelech, 2002)، لذا در این تحقیق تأثیر غلظت زهاب بر پارامتر کل جامدات محلول (TDS) بر حسب میلی‌گرم بر لیتر (یا همان قسمت در میلیون، ppm) نشان داده شد. در برخی موارد نیز برای نشان دادن غلظت زهاب، از پارامتر هدایت الکتریکی (EC) استفاده گردید، زیرا مطابق نتایج حاصل شده از مطالعه حاضر پارامتر TDS با مقدار EC زهاب مورد استفاده دارای رابطه مستقیم با ضریب همبستگی نزدیک واحد می‌باشد (شکل ۶).



شکل ۶. رابطه بین کل جامدات محلول ($TDS, mg L^{-1}$) در مقابل هدایت الکتریکی ($mmhos cm^{-1}$) در زهاب مورد مطالعه

وقوع گرفتگی (مانند قدرت یونی پائین، سطوح پایین کاتیون-های دو ظرفیتی و اسیدیته بالا)، اتفاق افتد. علاوه بر این، در شرایط شیمیایی معین، یک شدت جریان تراوش بحرانی وجود دارد که در مقادیر کمتر از آن، شدت گرفتگی بسیار پائین است (Hong and Elimelech., 1997). لازم به ذکر است که در آزمایش‌های انجام‌یافته در تحقیق حاضر، از هیچ نوع محلول شستشو دهنده‌ای برای غشاء مورد آزمون استفاده نگردید. اهمیت شستشوی مؤثر غشا برای بهره‌برداری کارآمد سیستم-های غشای نانوفیلتراسیون، درست به اندازه اهمیت فرآیندهای تصفیه مقدماتی می‌باشد (Potts et al., 1981).



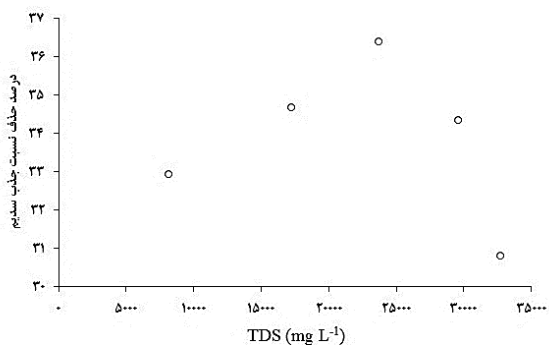
شکل ۷- شدت جریان تراوش ($L h^{-1} m^{-2}$) نسبت به الف: کل جامدات محلول ($mg L^{-1}$) و ب: هدایت الکتریکی ($mmhos cm^{-1}$)

تأثیر غلظت زهاب ورودی بر میزان حذف هدایت الکتریکی و کاتیون‌های غالب

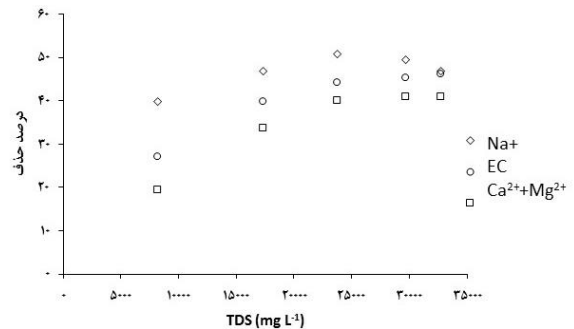
هنگامی که مخلوط یونی چند جزئی، مرکب از آنیون‌ها و کاتیون‌های یک و چند ظرفیتی با غلظت‌های مختلف مورد استفاده قرار گیرد، پیش‌بینی رفتار غشا سخت‌تر و بسیار پیچیده‌تر از حالتی است که فقط از یک محلول تک نمک و حتی چند ترکیبه ساده در فرآیند نانوفیلتراسیون استفاده شود. زهاب به عنوان مخلوطی پیچیده با غلظت بالا از انواع ترکیبات یونی و آلی به شمار می‌آید. با افزایش مقدار TDS محلول خوراک، درصد حذف یون یک ظرفیتی سدیم ابتدا افزایش یافت، سپس ثابت شده و در نهایت با کاهش مواجه گردید. درصد حذف پارامتر هدایت الکتریکی (EC) نیز از روند مشابهی

پیروی نمود. به‌علاوه، می‌توان گفت که کاهش در میزان حذف نمک با افزایش غلظت نمک، تابعی از مدل دافعه دونان بود. مطالعات پیشین نیز نشان داده‌اند که با افزایش قدرت یونی، بار الکتریکی سطحی غشا سپر گردیده که منجر به بار الکتریکی مؤثر کمتر و در نتیجه، حذف مقادیر کمتری از نمک می‌گردد (Wang et al., 2008). با افزایش یافتن غلظت زهاب، در واقع غلظت کاتیون‌های دو ظرفیتی محلول نیز بیشتر گردیده و از آنجایی که یون‌های دو ظرفیتی، دارای شعاع یونی بزرگتری هستند و انرژی آبپوشی بالایی دارند، قادر به عبور از غشا نبوده و بالطبع، میزان حذف آنها با افزایش غلظت افزایش می‌یابد. از آنجایی که در نمونه زهاب مورد استفاده، غلظت یون سدیم تقریباً هشت برابر مجموع یون‌های کلسیم و منیزیم است، برهم-کنش بین آنیون‌های غالب مانند آنیون کلر و بارهای مثبت سطح غشا می‌تواند بارهای سطح غشا را خنثی نموده و منجر به حذف کمتر کاتیون‌های دو ظرفیتی گردد. این در حالی است که مطابق شکل (۵)، با آزمایش‌های محلول‌های تک نمک که همه دارای غلظت یکسان ۰/۱ مولار بودند، درصد حذف کاتیون دو ظرفیتی کلسیم، بیشتر از کاتیون یک ظرفیتی سدیم بود. لیکن در شرایط زهاب واقعی که کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف با غلظت‌های گوناگونی ممکن است در آن وجود داشته باشد، درصد حذف مجموع کاتیون‌های دو ظرفیتی کلسیم و منیزیم، کمتر از کاتیون یک ظرفیتی سدیم بوده که با افزایش غلظت زهاب، این اختلاف کمتر می‌گردد. لذا ملاحظه می‌گردد که میزان حذف یون سدیم با افزایش غلظت آن افزایش یافت. هنگامی که غلظت Na^+ افزایش می‌یابد، میزان دافعه سطحی آن نیز بر روی غشا که دارای بار مثبت است، بیشتر می‌گردد. بنابراین میزان جاذبه را بین آنیون‌ها افزایش می‌دهد. اما همچنان درصد حذف منیزیم و کلسیم در کلیه فشارها قابل توجه بوده و در غلظت‌های بالا، چندان متأثر از تغییرات فشار نیست، زیرا حذف کاتیون‌های دو ظرفیتی، به دلیل بار و اندازه بزرگی که دارند عمدتاً به واسطه مکانیزم غربالگری صورت می‌گیرد. میزان و نحوه حذف EC (شکل ۸) نشان از آن دارد که ۴۵ درصد ترکیبات یونی موجود در زهاب ورودی حذف شده که در نتیجه آن، تغییراتی در هدایت الکتریکی زهاب تصفیه شده حاصل گردیده است. روند تغییرات میزان حذف EC با افزایش TDS نیز مشابه روند تغییرات درصد حذف یون سدیم با تغییرات غلظت زهاب است. مقادیر درصد حذف EC مابین مقادیر درصد حذف کاتیون سدیم و مجموع کاتیون‌های کلسیم و منیزیم قرار داشت.

(mg L^{-1}) تا 25000 میلی‌گرم در لیتر، ابتدا نسبت جذب سدیم افزایش و سپس کاهش یافت. با توجه به نتایج اخیر ذکر شده، به نظر می‌رسد کاربرد زهاب واقعی بدون رقیق نمودن، منجر به میزان حذف بیشتر کاتیون‌های سدیم، کلسیم و منیزیم و نیز شوری (هدایت الکتریکی) گردید. همچنین زهاب تصفیه‌شده از نسبت جذب سدیم کمتری برخوردار بود که جزو اهداف مورد نظر در تصفیه زهاب، به منظور کاهش اثرات مخرب شوری و سدیمی بودن آن است. البته مطابق شکل (۷)، با افزایش یافتن غلظت زهاب، میزان تراوایی غشا کاهش می‌یابد که منجر به مدت زمان کارکرد طولانی‌تر سیستم و در نتیجه، مصرف انرژی بیشتر و نیز تسریع روند گرفتگی شیمیایی غشاء خواهد شد که انجام مطالعات بهینه‌سازی درصد حذف یون‌های مورد نظر در برابر انرژی مصرفی را در مطالعات آتی ضروری می‌نماید. نتایج تجزیه شیمیایی نمونه پساب‌های تصفیه شده بر اثر تیمارهای مختلف رقت در جدول (۳) ارائه گردیده است.



شکل ۹. درصد حذف نسبت جذب سدیم به عنوان تابعی از کل جامدات محلول (mg L^{-1})



شکل ۸. درصد حذف EC، غلظت کاتیون سدیم (Na^+) و مجموع کاتیون‌های کلسیم و منیزیم ($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$) به‌عنوان تابعی از کل جامدات محلول زهاب (mg L^{-1})

یافته‌های محققان نشان می‌دهد که شیمی آب‌های طبیعی، به‌خصوص کاتیون‌های دو ظرفیتی و اسیدیته، اثر معناداری بر جذب سطحی آنیون‌ها دارد (Day et al., 1994; Tipping, 1981; Schlautman and Morgan, 1994). پژوهشگران، مطالعات آزمایشگاهی را بر شرایط تشکیل رسوب گچ بر سطوح غشاء نانوفیلتراسیون در احیاء زهاب‌های کشاورزی انجام داده و گزارش نمودند که رسوب در نسبت‌های بازیافت پایین اتفاق می‌افتد و بیشتر به‌دلیل تجمع سولفات کلسیم (گچ) بر سطح غشا است (Le Gouellec and Elimelech, 2002). شایان ذکر است که در تحقیق حاضر، از هیچ ماده ضد رسوبی استفاده نگردید نیز کلیه آزمایشات در فشار کاربردی ۵ بار و درجه حرارت ۲۵ درجه سلسیوس انجام یافت. مقدار pH کلیه نمونه زهاب‌ها در دامنه ۷/۱-۷/۴ بود.

تأثیر غلظت زهاب ورودی بر میزان نسبت جذب سدیم

مطابق شکل (۹) با افزایش یافتن مقدار کل جامدات محلول

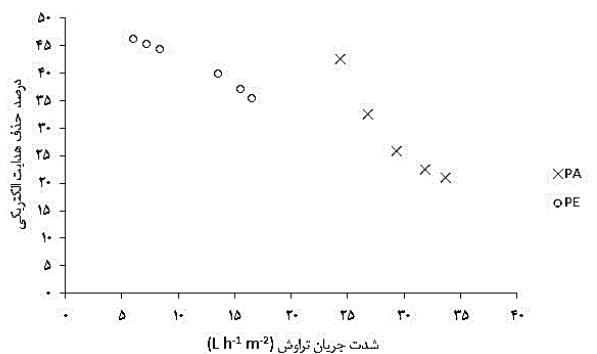
جدول ۳. نتایج تجزیه شیمیایی نمونه پساب‌های تصفیه شده بر اثر تیمارهای مختلف رقت

تیمار	محلول خوراک					محلول تراویده				
	SAR	TDS (ppm)	EC (dS/m)	$\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ (meq/l)	Na^+ (meq/l)	SAR	TDS (ppm)	EC (dS/m)	$\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ (meq/l)	Na^+ (meq/l)
زهاب واقعی	۱۱۲/۵۰	۳۲۶۰۰	۶۶/۰۰	۹۹/۰۰	۷۸۹/۵۱	۷۷/۸۵	۱۹۰۵۰	۳۷/۵۰	۵۸/۵۰	۴۲۱/۰۴
۲۰٪ رقت	۱۰۴/۶۷	۲۹۴۸۰	۵۸/۹۰	۸۹/۲۵	۶۹۹/۲۲	۶۸/۷۳	۱۶۱۲۵	۳۲/۲۵	۵۲/۷۰	۳۵۲/۸۰
۴۰٪ رقت	۹۰/۳۸	۲۳۵۹۵	۴۷/۱۸	۷۳/۲۰	۵۴۶/۸۱	۵۷/۵۰	۱۲۹۱۵	۲۵/۸۵	۴۳/۹۵	۲۶۹/۵۴
۶۰٪ رقت	۷۱/۹۷	۱۷۱۳۰	۳۴/۲۷	۵۵/۵۰	۳۷۹/۱۲	۴۷/۰۲	۱۰۳۲۰	۲۰/۶۲	۳۶/۸۰	۲۰۱/۶۸
۸۰٪ رقت	۳۶/۴۲	۸۰۲۰	۱۶/۰۵	۳۰/۵۰	۱۴۲/۲۱	۲۴/۴۳	۵۸۵۰	۱۱/۷۰	۲۴/۶۰	۸۵/۶۷

نازک با ضخامت بسیار کم، بر روی میان لایه پلی‌سولفون با منافذ میکرو ($40\mu\text{m}$) و یک لایه محافظ غیربافته پلی‌استر ($120\mu\text{m}$) قرار گرفته است. درصد حذف اسمی این غشا توسط کارخانه سازنده، برای محلول تک نمک سولفات منیزیم با غلظت 2000 میلی‌گرم در لیتر در حدود ۹۸ درصد اعلام شده است. همچنین تراوایی آن به آب خالص در درجه حرارت ۲۵ درجه

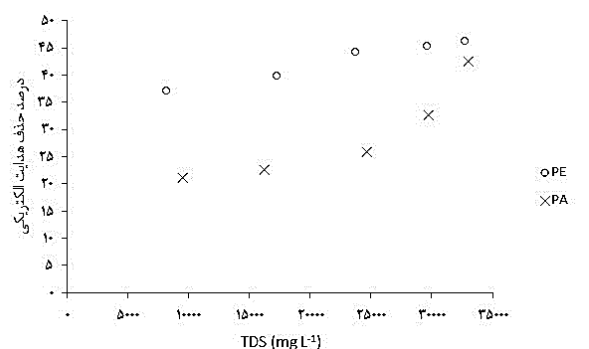
مقایسه عملکرد غشای نانو-پلیمری تولیدی با نمونه تجاری عملکرد غشای پلی‌اتیلنی آبگریز دارای بار سطحی مثبت تولید شده جهت اجرای این تحقیق، با یک غشای پلی‌امیدی آبدوست دارای بار سطحی منفی موجود در بازار، در شرایط یکسان مقایسه گردید. غشای تجاری مورد استفاده از نوع NF2 مرکب، ساخت کارخانه سپرو (Sepro) آمریکا بود که در آن، یک لایه

عکس، غشای آبرگیز تعقر رو به پایین داشت. اما نکته شایان توجه این است که به ازای ۱۰ واحد افزایش در تراوایی غشای آبرگیز، تقریباً کمتر از ۱۰ درصد کاهش در حذف شوری آبدوست گردید. این در حالی است که مقدار کاهش در غشای آبدوست حدود دو برابر، یعنی ۲۰ درصد بود، یعنی با رقیق تر شدن زهاب، شدت جریان تراوش غشا افزایش یافته، لیکن درصد حذف شوری آن کاهش می‌یابد که این مقدار کاهش در غشاهای آبدوست بیشتر است.



شکل ۱۱. مقایسه حذف شوری زهاب در غشای آبدوست پلی‌آمیدی و آبرگیز پلی‌اتیلنی، نسبت به شدت جریان تراوش ($L h^{-1} m^{-2}$).

شکل (۱۲) نیز تاییدکننده این مطلب است که با افزایش غلظت زهاب، درصد حذف شوری زهاب افزایش می‌یابد که مقدار حذف توسط غشای آبرگیز در کلیه نسبت‌های رقت بیشتر است، لیکن با افزایش غلظت، این تفاوت کمتر شده و در نهایت در زهاب اولیه و قبل از رقیق‌سازی، درصد حذف غشای پلی-اتیلنی حدود ۴۶/۱۸ درصد و در غشای پلی‌آمیدی برابر ۴۲/۴۹ درصد است.

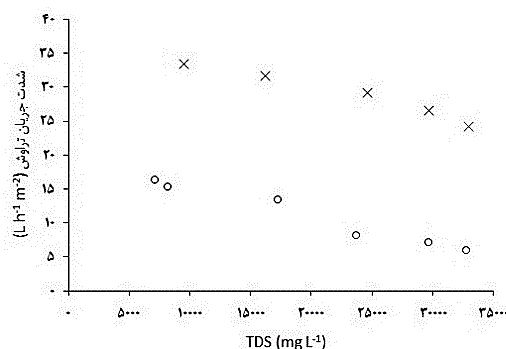


شکل ۱۲. مقایسه عملکرد حذف شوری زهاب در دو غشای آبدوست پلی-آمیدی و آبرگیز پلی‌اتیلنی نسبت به TDS (میلی‌گرم در لیتر).

نتیجه‌گیری

علیرغم اثبات کارایی کاربرد غشاها در عملیات تصفیه‌ای مختلف (مانند کاربردهای آن در صنایع شیمیایی و لبنی، نمک‌زدایی، تصفیه فاضلاب، دیافیلتراسیون، جز به جز نمودن نفت خام، تصفیه فاضلاب معادن و...) استفاده از این غشاها در کشورهای

سلسیوس و فشار ۱۰/۳ بار برابر با ۱۳۵ لیتر در ساعت در مترمربع و درصد حذف محلول ساکاروز توسط آن حدود ۹۸ درصد اعلام شده است. توالی درصد حذف نمک‌ها در محلول‌ها تک نمکه آن به صورت $MgSO_4 \approx Na_2SO_4 > NaCl > CaCl_2$ است که نشان دهنده بار منفی غشا بوده و بیانگر آن است که مکانیسم حذف نمک‌ها، بسیار متأثر از بار غشاست. متوسط شعاع منافذ این غشا برابر ۰/۳۹۲ نانومتر است (Artuğ *et al.*, 2007). اثر پارامترهای بهره‌برداری بر گزینش نانوفیلتراسیونی فسفات نیز با استفاده از غشای پلی‌اتیلنی تولید شده در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داده که بیشترین مقدار درصد حذف آنیون یک ظرفیتی فسفات برابر با ۶۳ درصد، در محلول خوراک با غلظت اولیه ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، تحت فشار ۵ بار و pH ۲/۴-۲/۱ است (Ashaeri *et al.*, 2017). در این تحقیق، به مقایسه عملکرد غشای مرکب پلی‌آمیدی مذکور با غشای متقارن پلی‌اتیلنی تولیدی نیز پرداخته شد. مطابق شکل (۱۰) با افزایش غلظت زهاب در هر دو غشاء، کاهش شدت جریان تراوش مشاهده گردید، لیکن در کل، مقدار تراوایی غشای پلی‌آمیدی تجاری دو برابر غشای پلی‌اتیلنی تولید شده بود. بدیهی است که چنانچه جنس پلیمر غشاء از حداکثر آبدوستی برخوردار باشد، فصل مشترک محلول خوراک و غشاء، چه در سطح و چه در درون حفرات، به سرعت توسط آب همراه محلول خوراک خیس شده و در نتیجه، از ایجاد سایش و اصطکاک بین حل شونده و غشاء که می‌تواند به ایجاد رسوب منتهی گردد تا حد زیادی ممانعت به عمل می‌آید (Saljoughi *et al.*, 2013).



شکل ۱۰. مقایسه شدت جریان تراوش زهاب در دو غشای نانوفیلتراسیون پلی‌اتیلنی و پلی‌آمیدی نسبت به TDS (میلی‌گرم در لیتر).

شکل (۱۱) نیز مقایسه عملکرد دو غشای آبدوست پلی-آمیدی و آبرگیز پلی‌اتیلنی در حذف شوری زهاب، با توجه به تراوایی غشا را نشان می‌دهد. در هر دو غشاء با افزایش تراوایی، میزان حذف شوری کاهش یافت، اما تقعر منحنی‌ها با یکدیگر متفاوت بود. منحنی غشای آبدوست دارای تعقر رو به بالا و بر

شد که توسعه فناوری غشاهای نانوفیلتراسیون با خصوصیات مختلف در داخل کشور و با امکانات موجود میسر است. بنابراین می‌توان غشایی با خصوصیات از قبل در نظر گرفته شده برای فرآیند جداسازی مطلوب، طراحی گردد و خصوصیات غشای تولیدی مورد ارزیابی قرار گیرد. در این تحقیق غشای نانو-پلیمری جدیدی از جنس پلی‌اتیلن تولید شد و خصوصیات فنی آن مورد بررسی قرار گرفت. هدف تهیه غشایی دارای بار مثبت به منظور دفع کاتیون‌های غالب و یک ظرفیتی و شوری‌زا در زهاب‌ها مانند کاتیون سدیم بود. سپس نتایج ارزیابی غشا و نیز نتایج مقایسه عملکرد آن با یک غشای تجاری دارای بار سطحی منفی، کارایی آن را در نانوفیلتراسیون زهاب شور کشاورزی نشان داد.

REFERENCES

- Abid, M.F., Al-Naseri, S.K. and Abdullah, S.A. (2013). Reuse of Iraqi Agricultural Drainage Water Using Nanofiltration. *Journal of Membrane and Separation Technology*. (2): 53-62.
- Al-Sofi, M., Hassan, A., Mustafa, G., Dalvi, A., Kither, M. (1998). Nanofiltration as a means of achieving higher TBT of ≥ 120 °C in MSF, *Desalination* 118 123–129.
- APHA. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22th Ed. (Method 4500-Cl-B), American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation, Washington, DC, USA. 1496p.
- Artuğ, G., Roosmasari, I., Richau, K. and Hapke, J. (2007). A Comprehensive Characterization of Commercial Nanofiltration Membranes. *Separation Science and Technology*. 42: 2947–2986.
- Ashaeri, S., Sohrabi, T., Ahmadi, S. and Hassanoghli, A. (2017). Effect of operating parameters on the selectivity of nanofiltration phosphates by use of a new Nano-polymeric membrane. In: *Iran Water & Wastewater Science & Engineering Congress*. 14-15 Feb, University of Tehran, Tehran, Iran, pp 167-173.
- Ben Farese, N., 2006. Contribution à l'étude de l'élimination des ions zinciques. Etude expérimentale et modélisation. Thèse de l'université de rennes1.
- Bowen WR, Mohammad AW (1998b) Diafiltration by nanofiltration: prediction and optimisation. *AIChE J* 44:1799–1812.
- Bowen, W. R. and Mohammad, A and Hilal, N. (1997). Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purpose – use of salts, uncharged solutes, and atomic force microscopy. *J Membr Sci* 126:91–105
- Crock, C.A., Rogensues, AR., Shan, W. and Tarabara, VV. (2013). Polymer nanocomposites with grapheme-based hierarchical fillers as materials for multifunctional water treatment membranes. *Water Res.* 47:3984–3996.
- Day, M.G., Hart, B.T., McKelvie, I.D., Beckett, R. (1994). Adsorption of natural organic matter onto goethite, *Colloids Surf. A*, 89: 1-13.
- Diwara, C.K., L'ô, S., Rumeau, M., Ponti'e, M., Sarr, O. (2003). A phenomenological mass transfer approach in nanofiltration of halide ions for a selective defluorination of brackish drinking water, *J. Membr. Sci.* 219 103–112.
- Donnan, F. (1995). Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology, *J. Membr. Sci.* 100: 45–55.
- EEA. (2012). *Towards Efficient Use of Water Resources in Europe*. [Online]. , Report. No.1. Available at <http://www.eea.europa.eu/publications/towards-efficient-use-of-water/> (accessed 02 Mar. 2012; verified 07 Mar. 2012). EEA, Copenhagen, Denmark.
- Fahy, M.P., Balliew, J.E., Tarquin, A.J., Michelsen, A., Miyamoto, S., Giovanni, G.D., Sheng, Z., Niu, G., Garcia, N., King, J.P., and Cortez, F. (2011). *Membrane Treatment of Impaired Irrigation Return and Other Flows: Creating New Sources of High-Quality Water*. Water Research Foundation, Project #4069.
- Garba, Y., 1999. Etude de la modélisation du transfert des ions cadmium par nanofiltration These de l'université de rennes1.
- Garcia-Payo, M.C., Izquierdo-Gil, M.A., Fernandez-Pineda, C. (2000). Wetting study of hydrophobic membranes via liquid entry pressure measurements with aqueous alcohol solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 230 (2) 420–431.
- Gilron, J., Gara, N., Kedem, O. (2001). Experimental analysis of negative salt rejection in nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 185: 223–236.

کتر توسعه یافته هنوز گسترش لازم را پیدا نکرده که علت آن، هزینه فناوری‌های غشایی است. با توجه به تولید چنین غشاهایی در کشورهای مبدأ و عدم ارائه جزئیات فنی مرتبط با خصوصیات و نحوه رفتار آنها، فقط کاربردهایی محدود و تعریف شده توسط سازندگان این قبیل محصولات، در عمل متصور است. از طرفی امکانات معدودی در راستای طراحی، تولید و بهینه‌سازی محصولات مشابه در کشورهای در حال توسعه، به منظور کاهش هزینه این فناوری سودمند و استفاده مؤثرتر از آن، در اختیار بهره‌برداران قرار دارد. این مهم را می‌توان تا اندازه‌ای با تلاش بیشتر در جهت تحقیق و توسعه در ساخت و درک طبیعت پیچیده جنس مواد غشا و مطالعه اثر آن بر مکانیزم‌های حذف، مرتفع نمود. با اجرای تحقیق حاضر مشاهده

- Hafiane, A., Lemordant, D., Dhahbi, M. (2000). Removal of hexavalent chromium by nanofiltration, *Desalination* 130: 305–312.
- Hong, S. and Elimelech, M. (1997). Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. 132: 159-181.
- Iglesias, R., Ortega, E., Batanero, G. and Quintas L. (2010). Water reuse in Spain: data overview and costs estimation of suitable treatment trains. *Desalination*. 263: 1–10.
- Kedem, O., Katchalsky, A. (1963). Permeability of composite membranes. Part I. Electric current, volume flow and flow of solute through membranes, *Trans. Faraday Soc.* 59: 1918–1930.
- Kharaka, Y.K., Ambats, G., Presser, T.S. (1996). "Removal of selenium from contaminated agricultural drainage water by nanofiltration membranes". *Applied Geochemistry*. 11, 797-802.
- Kim, J. and Van Der Bruggen, B. (2010). The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environ Pollut.* 158(7): 2225–2349.
- Kiriukhin, M.Y., Collins, K.D. (2002). Dynamic hydration numbers for biologically important ions, *Biophys. Chem.* 99 155–168.
- Le Gouellec, YA and Elimelech, M. (2002). Calcium sulfate (gypsum) scaling in nanofiltration of agricultural drainage water. *J Membr Sci.* 205: 279-291.
- Mehiguene, K., Garba, Y., Taha, S., Gondrexon, N., Dorange, G., 1999. Influence of operating conditions on retention of copper and cadmium in aqueous solutions by nanofiltration: experimental results and modelling. *Sep. Purif. Technol.* 15 (2), 181–187.
- Mohammad, A.W., Hilal, N., Al-Zoubi, H. and Darwish, N.A. (2007). Prediction of permeate fluxes and rejections of highly concentrated salts in nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. 289: 40–50
- Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. Second Ed. Kluwer Academic, Norwell, MA. 297p.
- Nakao, S.I., Kimura, S. (1982). Models of membrane transport phenomena and their applications for ultrafiltration data, *J. Chem. Eng. Jpn.* 15 (3) 200.
- Nightingale, E.R. (1959). Phenomenological theory of ion Solvation. Effective radii of hydrated ions, *J. Phys. Chem.* 63: 1381–1387.
- Paugam, L., 2002. Contribution à l'étude de l'élimination des ions nitrates par nanofiltration, These de l'université de rennes1.
- Potts, D.E., Ahlert, R.C. Wang, S.S. (1981). A critical review of fouling of reverse osmosis membranes, *Desalination*, 36: 235-264.
- Ron, W.L., Julius, G., Yoram, C., Chris, M. and Kurt, K. (2003). Low-pressure RO membrane desalination of agricultural drainage water. *Desalination*. 155: 109-20.
- Saljoughi, E., Ghaffarian, V. and Okhovat, A. (2013) *Technology of Preparation, modification and characterization of polymeric membrane*. Iranian Student Book Agency, Tehran.
- Schaep J, Vandecasteele, C., Mohammad, A. W., Bowen, W. R. (1999). Analysis of the salt retention of nanofiltration membranes using the Donnan-steric partitioning pore model. *Sep Sci Technol* 34:3009–3030
- Schaep, J., Vandecasteele, C., Mohammad, A.W., Bowen, R. (2001). Modelling the retention of ionic components for different nanofiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* 22/23 (1–3): 169–179.
- Schlautman, A. and Morgan, J.J. (1994). Adsorption of aquatic humic substances on colloidal-size aluminum oxide particles: influence of solution chemistry, *Geochem. Cosmochim. Acta*, 58 4293-4303.
- Semiao, A.J., Habimana, O., Cao, H., Heffernan, R., Safari, A. and Casey, E. (2013). The importance of laboratory water quality for studying initial bacterial adhesion during NF filtration processes. *Water Res.* 47: 2909–2920.
- Sharifipour, M., Naseri, A.A., Hooshmand, A.R., Moazed, H. and Hassanoghli, A. (2015). Effects of Water Quality on Trend of Desodification of Heavy Soils by Continuous Leaching. *Iranian Journal of Soil and Water Research*. 46 (1): 109-119.
- Song, L. and Elimelech, M. (1995). Theory of concentration polarization in cross flow filtration, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91 3389-3398.
- Teoh, M.M., Chung, T.S. (2009). Membrane distillation with hydrophobic macrovoid-free PVDF-PTFE hollow fiber membranes, *Sep. Purif. Technol.* 66 229–236.
- Tipping, E. (1981). The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 191-199.
- Wang, J., Yue, Z., Economy, J. (2008). Novel method to make a continuous micromesopore membrane with tailored surface chemistry for use in nanofiltration *J. Membr. Sci.* 308: 191.
- Wang, K.Y., Foo, S.W., Chung, T.S. (2009). Mixed matrix PVDF hollow fiber membranes with nanoscale pores for desalination through direct contact membrane distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48: 4474–4483.
- Wang, X.L., Tsuru, T., Togoh, M., Nakao, S., Kimura, S. (1995). Evaluation of pore structure and electrical properties of membranes, *J. Chem. Eng. Jpn.* 28 (2) 186–192.
- Widjojo, N., Chung, T.S., Weber, M., Maletzko, C., Warzelhan, V. (2011). The role of sulphonated polymer and macrovoid-free structure in the support layer for thin-film composite (TFC) forward osmosis (FO) membranes, *J. Membr. Sci.* 383 214–223.

Zarzo, D., Campos, E. and Terrero, P. (2012). Spanish experience in desalination for agriculture Spanish experience in desalination for agriculture. *Desalination Water Treat.* 51(1): 1–14.

Zou, L., Leslie, G. and Sancio, P. (2008). Using MF-NF-RO train to produce low salt and high nutrient value recycled water for agricultural

irrigation. *Water Science & Technology.* 58(9): 1837 – 1840.

Zuo, J., Bonyadi, S and Chung, T.S. (2016). Exploring the potential of commercial polyethylene membranes for desalination by membrane distill. *Journal of Membrane Science* 497: 239–247.