

بررسی اثر خاک رس بر عملکرد غشای اولترافیلتراسیون در تصفیه شیرابه زباله

مهفر مازنی، احمد رحیم پور*⁺

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

چکیده: در این پژوهش، تأثیر افزودن غلظت‌های گوناگون خاک رس بر روی ساختار و عملکرد غشای اولترافیلتراسیون پلی سولفونی بررسی شده است. غشاها به روش جدایش فازی با استفاده از پلی سولفون در حلال N-متیل پیرولیدون تهیه شدند. عملکرد و رفتار گرفتگی غشاهای اصلاح شده با استفاده از سیستم جریان عرضی تصفیه شیرابه بررسی شد. ساختار غشاهای اصلاح شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و میکروسکوپ نیروی اتمی و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های عملکرد و پس‌زنی غشاها در تصفیه جریان عرضی نشان داد که غشاهای شامل جاذب، شار عبوری بالاتر و کاهش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی بیش‌تری نسبت به غشای پایه داشتند. میزان پس‌زنی اکسیژن مورد نیاز شیمیایی و مواد آلی طبیعی برای غشای شامل ۱۵٪ خاک رس به ترتیب برابر ۳۵٪ و ۵۱٪ بود که بیش‌تر از مقادیرهای آن‌ها در غشای پایه (۲۴٪ حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی و ۳۴٪ حذف مواد آلی طبیعی) است. از آنجا که غشای پایه قادر به حذف تنها ۲۴٪ از COD است، می‌توان نتیجه گرفت که جاذب مورد استفاده تأثیر به‌سزایی در بهبود عملکرد غشای اولترافیلتراسیون داشته است.

واژه‌های کلیدی: شیرابه زباله؛ غشا؛ پس‌زنی؛ خاک رس.

KEYWORDS: Landfill Leachate; Membrane; Retention; Clay.

مقدمه

مقدار آب سطحی را که ممکن است به داخل محل دفن نفوذ کند، کمینه می‌کند. از این رو دفن کردن زباله افزون بر این که مقرون به صرفه است، مضرات زیست‌محیطی کم‌تری دارد و به زباله‌ها اجازه می‌دهد که در شرایط کنترل شده‌ای به مواد بی‌اثر تبدیل شوند [۲]. در حال حاضر ۹۵٪ زباله‌های جامد به صورت دفن کردن، دفع می‌شوند. با این حال پس از دفن زباله در اثر نفوذ آب باران، فرایندهای شیمیایی زیستی در درون محل دفن زباله و آب ذاتی خود زباله، مایعی قهوه‌ای رنگ و سمی به نام شیرابه تولید می‌شود [۳]. شیرابه به عنوان منبع مستعد در ایجاد آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی شناخته شده است.

در دهه‌های گذشته همراه با مدرنیزه شدن سبک زندگی و رشد و توسعه صنعت و فناوری در بیش‌تر کشورهای جهان میزان تولید پسماندهای جامد شهری و صنعتی به سرعت افزایش یافته است و خطری جدی برای محیط‌زیست محسوب می‌شود. روش‌های دفع زباله‌های جامد شامل سوزاندن، تبدیل کردن به کود^(۱) و دفن زباله^(۲) است. امروزه در بیش‌تر کشورهای جهان دفن بهداشتی زباله به عنوان روش نهایی دفع مواد زائد جامد، با توجه به برتری‌های اقتصادی آن به طور گسترده پذیرفته شده است [۱]. پوشاندن مواد در مدفن‌های بهداشتی زباله به طور موثر از تماس حشره‌ها، جوندگان، پرندگان و سایر حیوانات با زباله‌ها جلوگیری کرده و لایه پوششی خاک نیز از تبادل هوا و مواد زائد جلوگیری کرده و

*E-mail: ahmadrahimpour@nit.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

(۱) Composting

(۲) Landfilling

جدول ۱- ویژگی‌های شیرابه زباله بر اساس سن [۴].

قدیمی	متوسط	جوان	
>۱۰	۵-۱۰	<۵	سن (سال)
>۷٫۵	۶٫۵-۷٫۵	<۶٫۵	pH
<۴۰۰۰	۴۰۰۰-۱۰۰۰۰	>۱۰۰۰۰	COD (mg/l)
<۰٫۱	۰٫۱-۰٫۵	۰٫۵-۱	BOD/COD
>۴۰۰	گزارش نشده	<۴۰۰	NH ₃ _N (mg/l)
کم	کم	کم تا متوسط	فلزات سنگین (mg/l)
کم	متوسط	بالا	زیست تخریب پذیری

ویژگی‌های شیرابه از محلی به محل دیگر بسته به ترکیب‌های پسماند، آب و هوا، سن محل دفن، ساختار و هیدرولوژی محل دفن و فرایندهای زیستی و شیمیایی که در داخل محل دفن رخ می‌دهد، متغیر است؛ بنابراین قابلیت استفاده از یک روش برای تصفیه شیرابه به‌طور گسترده به ویژگی‌های شیرابه وابسته می‌باشد. با توجه به حجم بالای زباله تولیدی در داخل کشور و در نتیجه، ایجاد مقادیرهای چشمگیری شیرابه، انتخاب یک روش مناسب برای تصفیه اینگونه پساب‌ها ضروری به نظر می‌رسد.

روش‌های متداول تصفیه شیرابه شامل تصفیه زیستی شامل فرایندهای هوازی و بی‌هوازی و روش‌های فیزیکی - شیمیایی شامل اکسایش شیمیایی، جذب سطحی، رسوب شیمیایی، انعقاد/لخته سازی، ته‌نشینی/ شناوری، عریان سازی هوا می‌باشد. در سال‌های اخیر، تکنولوژی غشایی به دلیل برتری‌های اقتصادی و جداسازی بهتر به‌طور گسترده در تصفیه پساب‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۶].

از زمان آغاز توسعه غشاهای، تهیه غشاهایی با ساختار و عملکرد بهتر برای تصفیه مورد مطالعه پژوهشگران بوده است. فرایند تهیه غشاهای قابلیت انعطاف پذیری بالایی دارد؛ یکی از روش‌های بهبود عملکرد غشاهای پلیمری استفاده از مواد افزودنی در محلول پلیمری غشا می‌باشد [۷].

از آنجایی که جذب سطحی با توجه به کارایی و کاربرد آسان از روش‌های متداول تصفیه آلاینده‌ها می‌باشد، استفاده از جاذب‌ها به عنوان افزودنی در غشا می‌تواند یک گام رو به جلو در فناوری غشایی باشد. در سال‌های اخیر، از جاذب‌های گوناگونی در ساختار غشا به منظور بهبود عملکرد غشا استفاده شده است [۸، ۹].

نفوذ شیرابه به داخل خاک و رسیدن آن به سفره‌های آب زیرزمینی به علت وجود آلاینده‌هایی مانند هیدروکربورها، فلزهای سنگین و مانند آن‌ها باعث آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی می‌شود. همچنین حرکت افقی شیرابه در محل‌های دفن زباله‌های شهری و خروج شیرابه از سطح خاک در نقطه‌های کم ارتفاع، باعث آلودگی آب‌های سطحی می‌شود و چنانچه این آب‌ها مورد استفاده عموم قرار گیرند، شیوع بیماری‌های خطرناک بسیار محتمل خواهد بود [۲].

شیرابه زباله در طی دفن بهداشتی مرحله‌های گوناگونی را طی می‌کند که در طی این مسیر ترکیب‌های شیرابه به‌طور گسترده تغییر می‌یابد. بر این اساس ویژگی‌های شیرابه بر اساس سن محل دفن تغییر می‌کند. ویژگی‌های شیرابه زباله به‌طور عموم با پارامترهای اساسی اکسیژن خواهی شیمیایی^(۱) (COD) و اکسیژن خواهی بیولوژیکی^(۲) (BOD)، نسبت BOD/COD، pH، جامدهای معلق، نیتروژن آمونیاکی (NH₃-N) و فلزهای سنگین بیان می‌شود. جدول ۱، ویژگی‌های شیرابه را با توجه به سن محل دفن نشان می‌دهد.

تغییرهای تجزیه‌پذیری بیولوژیکی شیرابه به واسطه تعیین نسبت BOD/COD پایش می‌شود. تجزیه‌پذیری زیستی با زمان متفاوت است. از آنجایی که شیرابه جوان دارای غلظت بالای مواد آلی با قابلیت تجزیه‌پذیری بیولوژیکی بالا مانند اسیدهای چرب فرار است، دارای نسبت بالای BOD/COD می‌باشد. هرچه از عمر واحد دفن می‌گذرد، عملیات تجزیه و تخمیر کاهش یافته، pH شیرابه بیش‌تر شده و از حلالیت آن کاسته می‌شود. بنابراین شیرابه‌هایی که از محل دفن جدید جاری می‌شوند، آلودگی بیش‌تری دارند [۵، ۶]. بخش زیادی از BOD، که بخش تجزیه‌پذیر COD می‌باشد، در فرایند تثبیت تجزیه می‌شود.

(1) Chemical oxygen demand

(2) Biological oxygen demand

سدیم دودسیل سولفات^(۵) (SDS) از شرکت مرک خریداری شد و به عنوان سورفکتانت مورد استفاده قرار گرفت. خاک رس (آلی دوست) از شرکت BYK خریداری شد.

یک رس آلی دوست، از رس آب دوست به این صورت تهیه می شود که تبادل یونی با یک کاتیون آلی مانند یون آلکیل آمونیوم انجام می شود. مونتموریلونیت های آلی دوست را با نام تجاری "کلویزیت" می شناسند. مونتموریلونیت آلی دوست استفاده شده در این پژوهش از نوع "کلویزیت ۳۰B" می باشد. شیرابه زباله استفاده شده در این مطالعه از محل دفن زباله شهرستان قائمشهر تهیه شد و در یخچال در دمای ۴ °C نگهداری شد تا از تغییر شیمیایی و اسیدی شدن جلوگیری شود.

تهیه غشا

برای ساخت غشای نامتقارن پلی سولفونی، از فرایند تغییر فاز به روش رسوب دهی غوطه وری استفاده شد [۱۲]. بر این اساس، نخست باید محلول به طور کامل یکنواختی از پلیمر در حلال مناسب تهیه نمود. برای ساخت غشای پایه، ۱۶ درصد وزنی پلی سولفون به عنوان پلیمر پایه، ۲ درصد وزنی پلی اتیلن گلیکول ۶۰۰ به عنوان شکل دهنده حفره ها و ۱ درصد وزنی ماده فعال سطحی تریتون X-۱۰۰ به عنوان عامل آب دوست کننده به حلال ان - متیل - دو پیرولیدون افزوده شدند. افزودن تریتون X-۱۰۰ به محلول قالبی باعث تشکیل حفره های بزرگ انگشتی در لایه زیرین غشا و افزایش تخلخل غشا می شود. این محلول به مدت ۲۴ ساعت به وسیله همزن مغناطیسی با دور ۴۰۰ دور در دقیقه هم زده شد و پس از همگن شدن، پیش از استفاده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگه داشته شد، تا حباب های هوا از آن خارج شود.

محلول همگن حباب زایی شده بر روی نگهدارنده پارچه ای بافته نشده از جنس پلی استر و با استفاده از یک ضخامت دهنده یا فیلم کش به صورت فیلم هایی با ضخامت ۱۰۰ μm قالب گیری شد. فیلم های پلیمری تهیه شده بلافاصله در حمام، شامل آب مقطر و ۰/۱٪ وزنی سدیم دو سیل سولفات به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق غوطه ور شدند تا جدایش فازی رخ دهد [۱۳]. غشاها پس از خروج از حمام چندین بار با آب مقطر شستشو داده شدند، تا اطمینان به دست آید حلال از ساختار غشا خارج شده است.

به عنوان نمونه، از جمله مطالعاتی که در زمینه تصفیه آب انجام شد، قائمی^(۱) و همکاران، غشاهای کامپوزیتی PES-Clay را سنتز کردند و با افزایش غلظت خاک رس تغییر چشم گیری در ساختار غشا دیدند که منجر به افزایش نفوذ پذیری غشا و افزایش پس زنی آفت کش ها شد [۱۰].

میرزوا^(۲) و همکاران، درصد های گوناگون نانوذره های خاک رس را به عنوان افزودنی به محلول پلیمری غشای پلی اترسولفونی افزودند و نفوذ پذیری آب سطحی و محلول آلژینات سدیم را ارزیابی کردند. آن ها دیدند غشای با ۲٪ خاک رس بیشترین نفوذ پذیری را با وجود گرفتگی بیش تر از خود نشان داد، افزودن خاک رس سبب افزایش تخلخل و افزایش سایز حفره های سطحی غشا شد [۱۱].

خاک رس یکی از انواع جاذب هاست که به دلیل قابلیت جذب مناسب در تصفیه شیرابه و همچنین به عنوان لایه پوششی در مدفن های بهداشتی زباله استفاده می شود. در این پژوهش از خاک رس به عنوان افزودنی به محلول پلیمری غشا استفاده شد تا با تلفیق خاصیت جذب خاک رس و قابلیت جداسازی غشایی عملکرد غشا در تصفیه شیرابه بهبود یابد.

در این پژوهش اثر افزودنی خاک رس اصلاح شده در محلول پلیمری از ۰/۵ تا ۲ درصد وزنی روی ساختار و عملکرد غشای پلی سولفون در تصفیه شیرابه بررسی شد. آزمون های بررسی شار آب مقطر و شیرابه با استفاده از سیستم جریان عرضی انجام شد. ساختار و ریخت شناسی غشا با اندازه گیری تخلخل، زاویه تماس و تصویرهای FESEM از سطح و مقطع غشا مورد ارزیابی قرار گرفت. گرفتگی و مقاومت برگشت ناپذیر غشاها نیز مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و روش ها

پلی سولفون^(۳) (PSf) از شرکت سالوی خریداری شد و به عنوان پلیمر پایه استفاده شد. n-متیل پیرولیدون تهیه شده از شرکت مرک به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت. پلی اتیلن گلیکول^(۴) (PEG) با وزن مولکولی ۶۰۰ و تریتون ایکس ۱۰۰ از شرکت مرک خریداری شد و به عنوان عامل آب دوست کننده به غشا افزوده شد.

(۱) Ghaemi

(۲) Mierzwa

(۳) Polysulfone

(۴) Polyethylene glycol

(۵) Sodium dodecyl sulfate

جدول ۲- ترکیب درصد غشاهای اولترافیلتراسیون با استفاده از درصدهای گوناگون خاک رس.

	پلی سولفون (Psf)	تریتون X-100	پلی اتیلن گلایکول (PEG 600)	NMP	Clay
UF _{0/5}	۱۶	۱	۲	۸۰٫۵	۰٫۵
UF ₁	۱۶	۱	۲	۸۰	۱
UF _{1/5}	۱۶	۱	۲	۷۹٫۵	۱٫۵
UF ₂	۱۶	۱	۲	۷۹	۲

در این معادله J میزان شار خروجی از غشا ($L/m^2.h$)، Q حجم جریان خروجی از غشا (L)، A مساحت غشا (m^2)، ΔT بازه زمانی (h) است. نمونه‌های عبوری از غشا در پایان هر آزمایش جمع‌آوری شد. COD با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر Aqualytic اندازه‌گیری شد. مواد آلی طبیعی^(۲) (NOM) موجود در شیرابه در طول موج 254 nm توسط دستگاه اسپکتوفتومتر CT-2200 اندازه‌گیری شد. همه نمونه‌ها پیش از این دو آنالیز از صافی سرنگی سلولزاستات با اندازه حفره $0.45 \mu m$ عبور داده شدند.

اندازه‌گیری‌های ریخت شناسی غشا

برای اندازه‌گیری تخلخل غشا، از روش خشک و تر استفاده شد. به این ترتیب که نخست وزن غشای تر ($m_{wet}(g)$) اندازه‌گیری شد، سپس غشا را بین دو دستمال قرار داده تا آب سطحی آن حذف شود؛ پس نمونه در آن با دمای $50^\circ C$ قرار داده شد. آنگاه وزن خشک آن ($m_{dry}(g)$) نیز ثبت شد. سرانجام درصد تخلخل کلی غشا (ε %) طبق معادله‌ی (۲) محاسبه شد [۱۷].

$$\varepsilon(\%) = \frac{(m_{wet} - m_{dry}) / \rho_w}{(m_{wet} - m_{dry}) / \rho_w + (m_{dry} / \rho_p)} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله ρ_w (g/mL) دانسیته آب و ρ_p (g/mL) دانسیته پلیمر می‌باشد.

سطح و مقطع غشا در مرکز پژوهش متالورژی رازی با استفاده از FESEM تصویربرداری شد. برای گرفتن تصویر غشاها نخست به مدت ۳۰ ثانیه درون نیتروژن مایع با دمای -170° درجه سلسیوس قرار داده شدند تا به‌طور کامل منجمد شوند. غشاهای یخ‌زده بدون این‌که تغییری در ساختار آن‌ها ایجاد شود، شکسته شدند. سپس غشاهای شکسته شده با ذره‌های طلا پوشش داده شدند تا روی سطح مقطع و بالای آن‌ها یک لایه‌ی نازک و رسانا تشکیل شود.

پس از آن غشاها به مدت یک شبانه روز بین دو کاغذ صافی و در دمای محیط خشک شدند.

برای تهیه محلول پلیمری غشای اصلاح‌شده نخست مقدار معینی جاذب به حلال افزوده شد، محلول به دست آمده به مدت یک ساعت در حمام اولتراسونیک به منظور پراکنش بهتر جاذب‌ها قرار داده شد. سپس پلیمر به محلول افزوده شد [۱۴]. سایر مرحله‌ها مانند تهیه غشای پایه است. جدول ۲ ترکیب درصد غشاهای اصلاح‌شده را نشان می‌دهد.

ارزیابی عملکرد و ویژگی‌های غشا

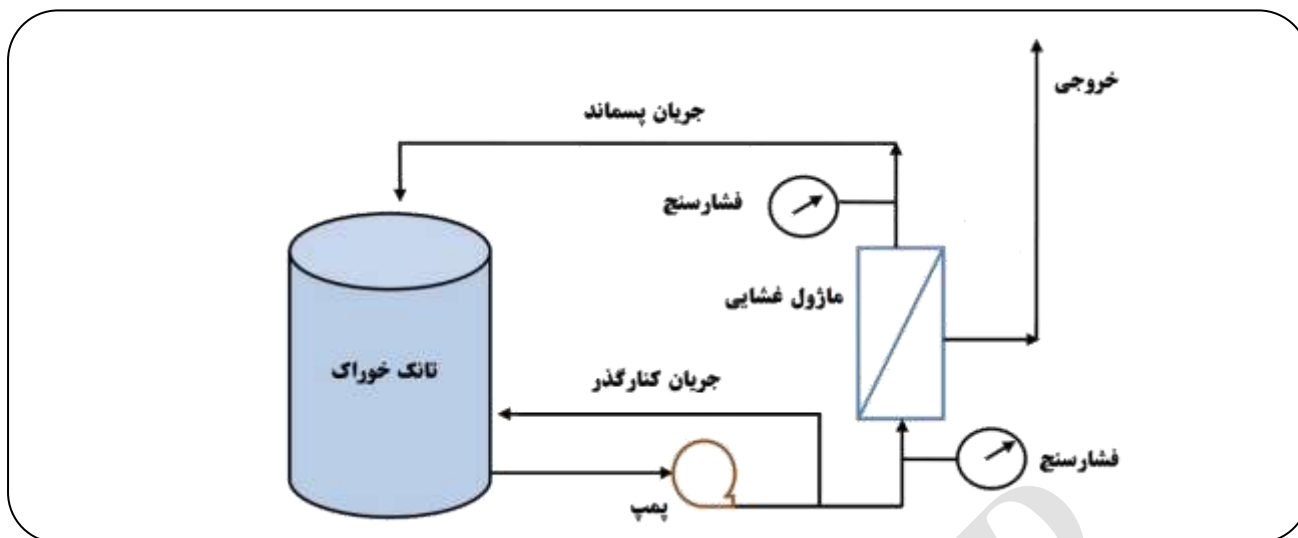
بررسی عملکرد جریان عرضی غشا

به منظور محاسبه تراوش‌پذیری غشا از سیستم جریان عرضی^(۱) استفاده شد. این سیستم در مقیاس آزمایشگاهی شامل یک مخزن، یک پمپ، شیرها، فشارسنج و یک سلول غشایی است. شمای سیستم جریان عرضی استفاده شده در شکل ۱ نشان داده شده است. غشاهای تهیه شده به اندازه سل غشایی بریده شدند و در محفظه‌ی سل قرار داده شدند. غشاها پیش از استفاده در آزمایش‌های جداسازی، نخست به مدت ۱ ساعت با خوراک آب مقطر و در فشار ۳۰۰ kPa فشرده شدند [۱۵]. سپس شار آب مقطر ($J_{pw,1}$) به مدت ۳۰ دقیقه اندازه‌گیری شد و پس از آن به مدت ۲ ساعت سیستم با خوراک شیرابه زباله راه‌اندازی شد و شار شیرابه زباله (J_{fn}) اندازه‌گیری شد. سپس به مدت ۲۰ دقیقه شستشوی فیزیکی با آب مقطر انجام شد و در مرحله پایانی به منظور ارزیابی میزان بازگشت شار، شار آب مقطر پس از تصفیه ($J_{pw,2}$) اندازه‌گیری شد. در همه مرحله‌ها میزان شار خروجی از معادله‌ی (۱) محاسبه می‌شود [۱۶]:

$$J = \frac{Q}{A \times \Delta T} \quad (1)$$

(1) Cross flow

(2) Natural organic matter



شکل ۱- شمای سیستم فیلتراسیون جریان عرضی

اندازه‌گیری زاویه تماس

زاویه تماس بین آب و یک سطح، راهی آسان برای تشخیص آب‌دوستی سطح است [۱۸]. برای تعیین میزان آب‌دوستی غشاهای ساخته شده، زاویه‌ی تماس بین آب و سطح غشا با استفاده از دستگاه plus ۱۵ Dataphysics-OCA در دانشگاه صنعتی شریف اندازه‌گیری شد. برای کمینه کردن خطای اندازه‌گیری، زاویه‌ی تماس در چهار مکان گوناگون از نمونه اندازه‌گیری و میانگین آن‌ها به عنوان زاویه‌ی تماس گزارش شد.

آزمون بررسی مقاومت غشا در برابر گرفتگی

گرفتگی غشا یکی از عامل‌های اصلی است که بر عملکرد فرایند اولترافیلتراسیون تأثیر می‌گذارد. گرفتگی غشا شامل گرفتگی برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر است. گرفتگی برگشت‌پذیر از جذب برگشت‌پذیر مواد آلی روی سطح غشا به دست می‌آید که با شستشوی ساده با آب قابل حذف شدن هستند. در مقابل، گرفتگی برگشت‌ناپذیر از جذب قوی مولکول‌های مواد آلی روی سطح غشا و یا به دام افتادن آن‌ها درون حفره‌های غشا ناشی می‌شود که حتی پس از شست‌وشو نیز باقی می‌مانند. مقدارهای بازگشت شار بیش‌تر و مقاومت برگشت‌ناپذیر کم‌تر، ویژگی‌های ضدگرفتگی^(۱) بهتر غشاهای اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. برای بررسی بهتر مقاومت غشاهای سنتز شده در برابر گرفتگی، پارامترهای مربوط به گرفتگی غشا شامل: بازگشت شار^(۲) (FRR)،

برای آنالیز دقیق ساختار و بررسی زبری سطح، از میکروسکوپ الکترونی اتمی استفاده شد. برای گرفتن عکس‌های AFM، غشاها در اندازه‌های ۱ cm×۱ cm بریده شده و بر روی لام چسبانده می‌شوند. در این پروژه تصویرها توسط دستگاه AFM مدل Nanosurf AG موجود در پژوهشکده فناوری نانو دانشگاه صنعتی بابل گرفته شد. پارامترهای زبری سطح، Sa (زبری متوسط) و Sq (متوسط مجموع مربع‌ها) و Sz (متوسط اختلاف ۵ نقطه مرتفع و پست موجود بر روی سطح غشا) نیز اندازه‌گیری شد.

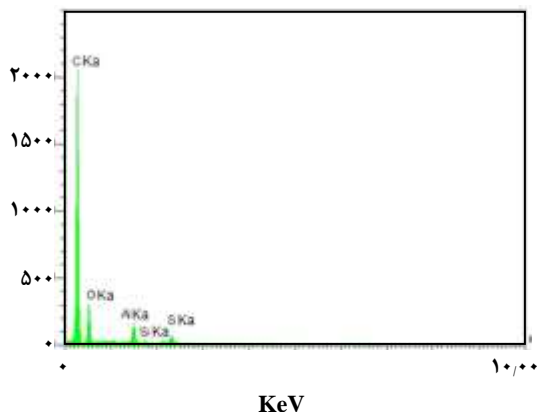
برای بررسی عنصرها سازنده غشا و بررسی حضور جاذب در ساختار غشا از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) نمونه‌های غشا استفاده شد. اساس این روش بر این اصل استوار است که هر عنصر دارای یک ساختار اتمی یگانه‌ای است که مجموعه یگانه‌ای از قله‌ها را در طیف پرتو ایکس آن ممکن می‌سازد. برای برانگیختن انتشار پرتو ایکس از یک نمونه، یک دسته پرتو پر انرژی از ذره‌های باردار مانند الکترون یا پروتون و یا یک دسته پرتو ایکس به نمونه در حال مطالعه متمرکز می‌شود. تعداد و انرژی پرتوهای ایکس تابیده از یک نمونه را می‌توان به کمک یک طیف‌سنج پراش انرژی اندازه‌گیری کرد. از آنجا که انرژی پرتوهای ایکس بیانگر اختلاف انرژی بین دو لایه و همچنین ساختار اتمی عنصری است که از آن تابیده شده‌اند، امکان اندازه‌گیری ترکیب عنصرها نمونه فراهم می‌شود.

(۱) Anti fouling

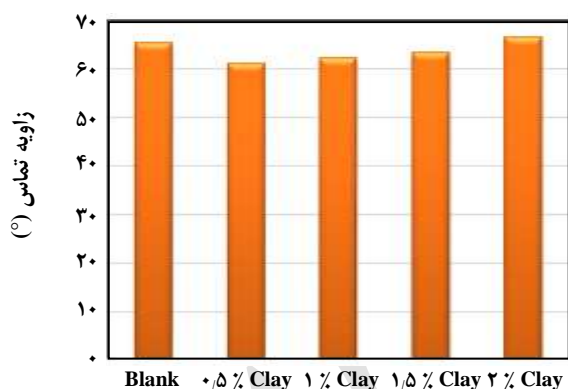
(۲) Flux Recovery Ratio

جدول ۳: درصد عناصر در ساختار غشای اصلاح شده با ۲٪ خاک رس با آنالیز EDX.

C	O	Al	Si	S	Wt (%)
۷۴٫۵۲	۱۹٫۳۶	۳٫۰۳	۰٫۷	۲٫۳۹	



شکل ۲- تصویر طیفسنجی EDX از غشای اصلاح شده با ۲٪ وزنی خاک رس.



شکل ۳- زاویه تماس غشای پایه و غشاهای اصلاح شده با خاک رس.

سطح با افزایش غلظت خاک رس تا ۲٪ وزنی باشد. به هر حال با وجود این که انتظار می رفت به دلیل حضور گروه های آبدوست در ساختار خاک رس، زاویه تماس کاهش قابل ملاحظه داشته باشد، ولی نتیجه های CA این مطلب را نشان نداد.

گرفتگی کل^(۱) (R_t)، گرفتگی برگشت پذیر^(۲) (R_r) و گرفتگی برگشت ناپذیر^(۳) (R_{ir}) طبق معادله های (۲) تا (۵) محاسبه شدند [۱۹].

$$FRR(\%) = \frac{J_{pw,r}}{J_{pw,i}} \times 100 \quad (3)$$

$$R_t(\%) = \frac{J_{pw,i} - J_{IfI}}{J_{pw,i}} \times 100 \quad (4)$$

$$R_r(\%) = \frac{J_{pw,r} - J_{IfI}}{J_{pw,i}} \times 100 \quad (5)$$

$$R_{ir}(\%) = \frac{J_{pw,i} - J_{pw,r}}{J_{pw,i}} \times 100 \quad (6)$$

نتیجه ها و بحث

بررسی ساختار و ریخت شناسی غشا

به منظور بررسی عناصر سازنده غشا و بررسی حضور جاذب در ساختار غشا، از آنالیز EDX استفاده شد. شکل ۲ و جدول ۳ نتیجه های آنالیز EDX غشای اصلاح شده با ۲٪ وزنی خاک رس را نشان می دهد. حضور عنصرهای آلومینیوم (Al) و سیلیسیوم (Si) در تصویر، نشان دهنده حضور خاک رس در ساختار غشا است. با افزودن خاک رس به حلال NMP، خاک رس در حلال پخش می شود. اگرچه خاک رس آبدوست است، اما گروه آلکیل ($C_{16}-C_{18}$) چسبیده به سطح آن آبگریز بوده و سازگاری خوبی با زنجیره پلیمری و حلال NMP دارد و این به پراکنش بهتر صفحه های خاک رس در ماتریس پلیمری کمک می کند. رفتار آلی دوست خاک رس، نیروهای جاذبه بین لایه های آن را کاهش داده و در نتیجه، درهم رفتگی زنجیره های پلی سولفون در بین فضاهای بین لایه ای خاک رس را آسان می کند. درهم رفتگی زنجیره های پلیمری باعث به هم ریختگی ساختار لایه ای خاک رس شده و با کمک همزن، خاک رس ورقه ورقه شده در سرتاسر محلول پخش می شود [۲۰].

نتیجه های به دست آمده از آنالیز زاویه تماس غشاهای سنتز شده با خاک رس در شکل ۳ ارایه شده است. نتیجه ها بیانگر آن است که با حضور خاک رس در ساختار غشا آبدوستی سطح اندکی کاهش یافته است و در غلظت های بالاتر خاک رس تا حدودی افزایش داشته است. دلیل این امر می تواند به علت افزایش زبری

(۱) Total fouling ratio

(۲) Reversible fouling ratio

(۳) Irreversible fouling ratio

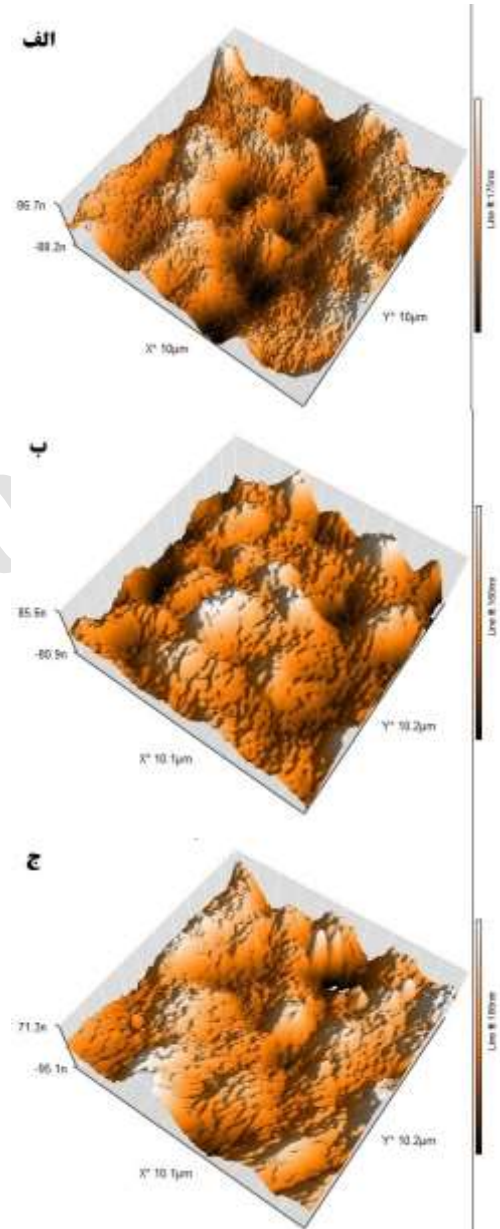
جدول ۴- پارامترهای زبری سطح غشای پایه و اصلاح شده با ۱٫۵٪ وزنی خاک رس.

نوع نمونه	میانگین زبری سطح Sa (nm)	متوسط ریشه دوم زبری سطح Sq (nm)	میانگین اختلاف بلندترین قله و عمیق ترین دره Sz (nm)
blank	۲۷٫۵۸	۳۳٫۷۶۴	۲۰٫۶
۱٪ خاک رس	۱۳٫۸۵	۱۷٫۸۹	۱۲۳٫۳۶
۱٫۵٪ خاک رس	۱۶٫۰۳۱	۲۰٫۷۴۶	۱۸۴٫۵۹

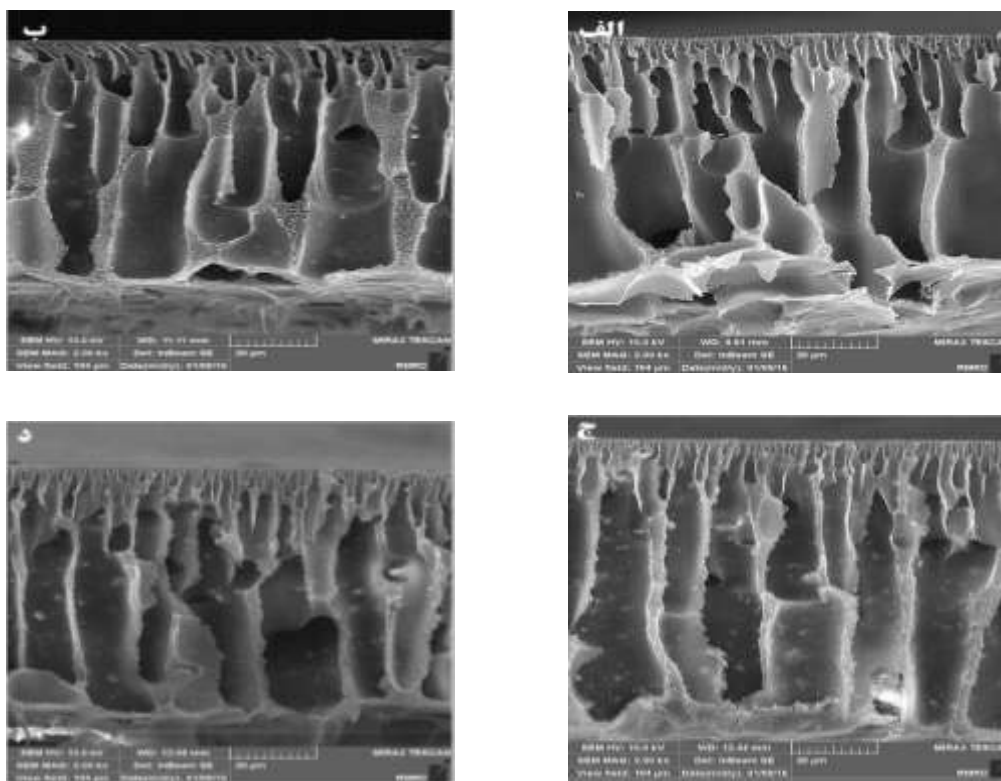
بنابراین زاویه تماس غشا از عامل‌های اصلی تعیین عملکرد غشا در این پژوهش نیست و عامل‌های دیگری همچون ساختار حفره‌ها و تخلخل کلی سطح و سایر عامل‌ها، عملکرد غشا را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۱۱].

شکل ۴ تصویرهای سه‌بعدی مربوط به غشای پایه و غشاهای اصلاح شده با خاک رس را نشان می‌دهد. پارامترهای زبری سطح، Sa (زبری متوسط) و Sq (متوسط مجموع مربع‌ها) و Sz (متوسط اختلاف ۵ نقطه بلند و پست موجود بر روی سطح غشا) در جدول ۴ آمده است. همان‌گونه که دیده می‌شود زبری سطح غشای شامل اصلاح شده خاک رس نسبت به غشای پایه کاهش داشته است. مقایسه زبری دو غشا دارای خاک رس نشان می‌دهد که در مقدارهای بالاتر خاک رس زبری اندکی افزایش می‌یابد. کاهش زبری سطح می‌تواند منجر به کاهش گرفتگی در سطح غشا شود؛ زیرا مولکول‌های مواد آلی موجود در شیرابه در نقاط پست سطح‌های غشای زبر تجمع می‌کنند و گرفتگی برگشت‌ناپذیر را سبب می‌شوند.

یکی از ویژگی‌های که به میزان چشمگیری روی عملکرد غشا تأثیر می‌گذارد، ساختار حفره‌های غشا است. بررسی ساختار حفره‌های درونی غشا با دیدن تصویرهای FESEM غشا امکان‌پذیر است. شکل‌های ۵ و ۶ تصویرهای FESEM سطح مقطع و سطح غشای پایه و غشاهای اصلاح شده با خاک رس را نشان می‌دهند. همان‌گونه که در تصویرها دیده می‌شود غشاها دارای ساختار نامتقارن، شامل یک پوسته متراکم بالایی و یک زیرلایه متخلخل هستند. لایه بالایی به عنوان لایه جداساز رفتار کرده و زیرلایه به عنوان لایه نگهدارنده برای افزایش مقاومت مکانیکی غشا انجام وظیفه می‌نماید. با افزودن نانوذره‌های خاک رس، ساختار حفره‌های درونی غشا به میزان چشمگیری تحت تأثیر قرار گرفته است. خاک رس ساختار لایه‌ای داشته و در تعامل با پلیمر، لایه‌های آن از هم جدا شده و در سراسر ماتریس پلیمر توزیع می‌شوند. حضور ورقه‌های خاک رس در محلول پلیمری، باعث ناپایداری شدن محلول



شکل ۴- تصویرهای سه‌بعدی سطح (الف) غشای پایه (ب) غشای ۱٪ وزنی خاک رس (ج) غشای ۱٫۵٪ وزنی خاک رس



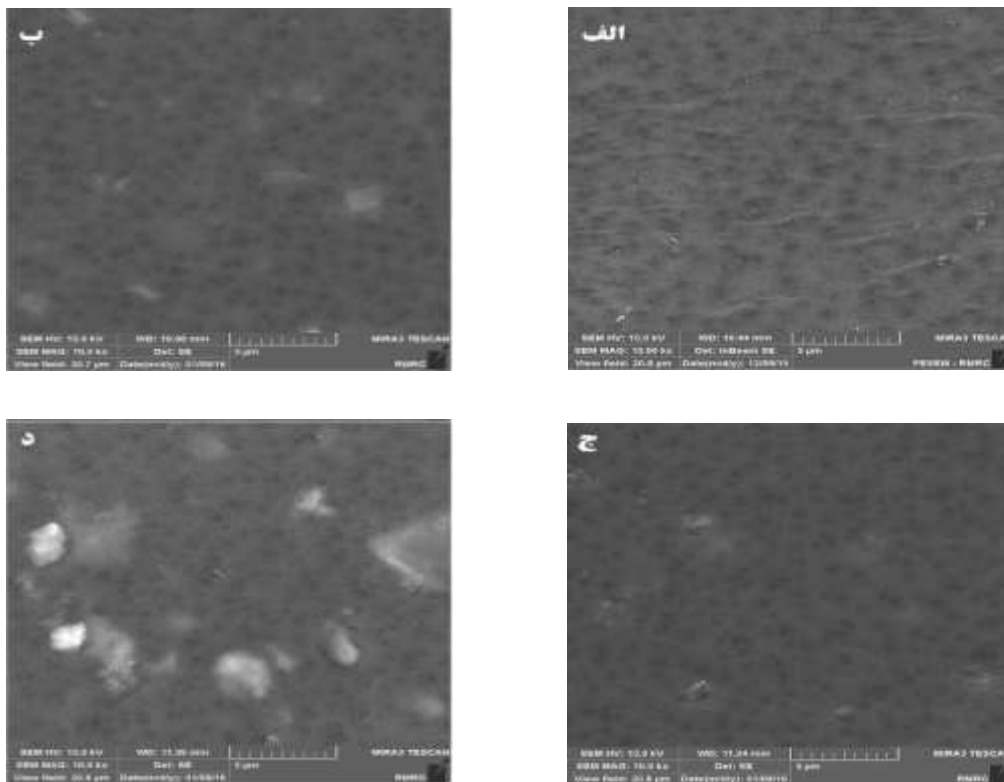
شکل ۵ - تصویرهای FESEM سطح مقطع (الف) غشای پایه (ب) غشای ۱٪ وزنی خاکرس (ج) غشای ۱٫۵٪ وزنی خاکرس (د) غشای ۲٪ وزنی خاکرس.

یک صافی رفتار کرده و با جذب آلاینده‌ها سبب افزایش پس‌زنی غشا می‌شود. افزایش گرانیروی محلول پلیمری که به روشنی مشخص است، مکانیسم تغییر فاز را کندتر کرده و در نتیجه تخلخل غشا کاهش می‌یابد. افزون بر این تجمع نانوذره‌ها در سطح و بسته شدن برخی حفره‌های سطحی نیز منجر به تخلخل غشا می‌شود (شکل د-۶).

غشاهای ساخته شده با غلظت‌های گوناگون خاکرس در محلول قالبی دارای ساختار متخلخل تری نسبت به غشا بدون خاکرس می‌باشند. بدین معنی که اندازه حفره‌های انگشتی سطح مقطع غشاهای اصلاح‌شده با خاکرس بزرگتر از غشای پایه است. از آنجایی که خاکرس تمایل زیادی به جذب آب دارد، موجب افزایش تمایل محلول پلیمری نسبت به آب (که بخش زیادی از غیرحلال است) شده و در نتیجه زمان لازم برای تبادل بین حلال و غیرحلال برای محلول‌های پلیمری دارای خاکرس کاهش خواهد یافت. جدایش فازی سریع و تشکیل لایه سطحی غشا،

از نظر ترمودینامیکی شده و این امر منجر به جدایش فازی تند در هنگام غوطه‌وری در حمام انعقاد می‌شود. در واقع افزایش میل ترکیبی غیرحلال با محلول پلیمری به دلیل حضور گروه‌های آب‌دوست در ساختار غشا منجر به رسوب سریع‌تر پلیمر می‌شود. در نتیجه، رشد لایه بالایی کاهش یافته و تشکیل منافذ انگشت‌گون در زیرلایه بهبود می‌یابد و سرانجام ساختار متخلخل‌تری شکل می‌گیرد. تصویرهای FESEM سطح مقطع غشاهای اصلاح‌شده تأیید‌کننده حضور خاکرس در ساختار غشا است.

همان‌گونه که در تصویرها دیده می‌شود، طول حفره‌های انگشتی در غشای اصلاح‌شده با خاکرس افزایش یافته است. همچنین قطر حفره‌ها در زیرلایه نیز بزرگتر شده و تخلخل زیرلایه افزایش پیدا کرده است. پروفایل حفره‌های انگشتی توسعه‌یافته منجر به کاهش مقاومت درونی غشا به دلیل شکل‌گیری مسیر آزاد بیش‌تر برای جریان سیال و در نتیجه افزایش شار می‌شود. افزون بر این، حضور خاکرس در حفره‌ها و سطح مانند



شکل ۶ - تصاویرهای FESEM سطح غشا (الف) غشای پایه (ب) غشای ۱٪ وزنی (ج) غشای ۱٫۵٪ وزنی خاک رس (د) غشای ۲٪ وزنی خاک رس.

نشان داده شده است. افزودن خاک رس موجب تغییر ریخت شناسی سطح و لایه زیرین غشا می‌شود. افزودن خاک رس در محلول پلیمری غشا دو اثر دارد:

۱) ذره‌های خاک رس جامد بوده و حضور آن‌ها در محلول پلیمری موجب افزایش ناپایداری محلول از لحاظ ترمودینامیکی شده و در نتیجه جدایش آنی فیلم پلیمری در حمام انعقاد اتفاق می‌افتد.

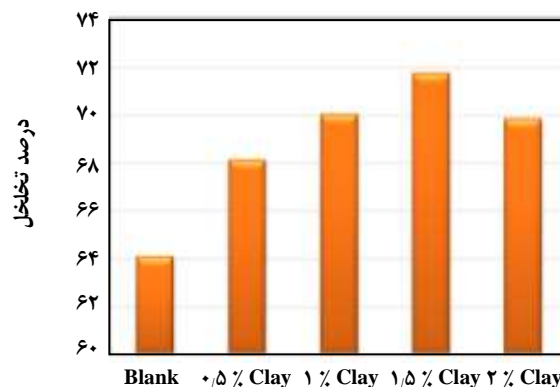
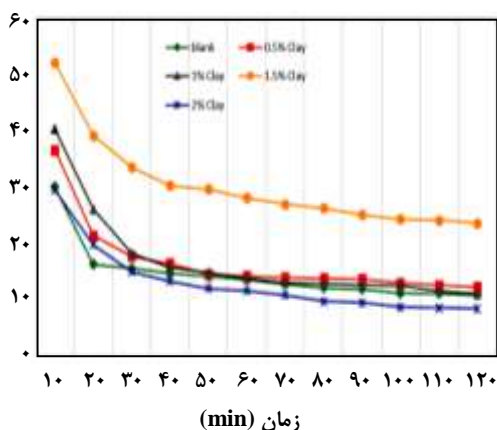
۲) خاک رس آلی‌دوست به دلیل داشتن زنجیره آلکیل مانند ماده فعال سطحی عمل کرده و تنش سطحی بین آب و محلول پلیمری غشا را کاهش می‌دهد؛ در نتیجه به علت افزایش سرعت تبادل حلال و غیرحلال در فرایند تغییر فاز سرعت رسوب تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۲۰، ۲۱].

با افزودن خاک رس، تخلخل غشا افزایش یافته که تصاویرهای FESEM و نتیجه‌های اندازه‌گیری تخلخل نیز تأیید کننده همین مطلب است. در نتیجه شار غشاهای اصلاح‌شده بیش‌تر از غشای پایه است. با افزایش غلظت خاک رس تا ۲٪ وزنی به دلیل تجمع نانوذره‌ها

مانع از نفوذ غیرحلال به لایه زیرین شده و زمان طولانی‌تری برای تبادل بین حلال و غیرحلال در لایه زیرین، نیاز خواهد بود. این امر منجر به رشد بیش‌تر فاز تهی از پلیمر شده و سرانجام حفره‌های بزرگتری در لایه زیرین غشا شکل می‌گیرند که به افزایش تخلخل غشا می‌انجامد [۲۱]. تصاویر FESEM نیز نتیجه‌های تخلخل را تأیید می‌کند. با افزایش مقدار خاک رس به ۲٪ وزنی در محلول پلیمری، گرانروی محلول پلیمری افزایش یافته و مکانیسم شکل‌گیری غشا تحت تأثیر قرار می‌گیرد. افزایش گرانروی محلول پلیمری منجر به افزایش ضخامت لایه بالایی و ساختار متراکم‌تر شده، تخلخل غشا کاهش می‌یابد [۱۹]. شکل ۷ نتیجه‌های به دست آمده از آزمون تخلخل غشاهای سنتز شده با غلظت‌های گوناگون خاک رس را نشان می‌دهد.

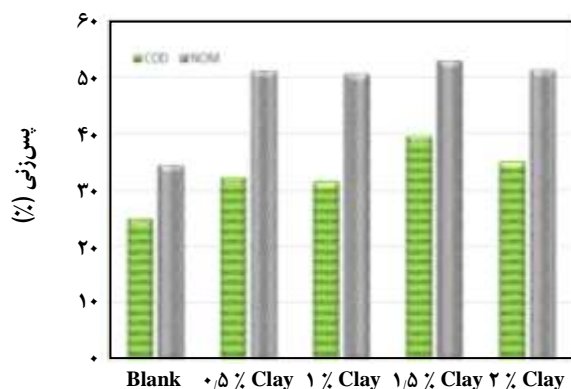
بررسی عملکرد غشاهای اصلاح‌شده

نتیجه‌های شار آب مقطر، شار شیرابه و پس‌زنی مواد آلی طبیعی (NOM) و کاهش COD در شکل‌های ۸، ۹ و ۱۰

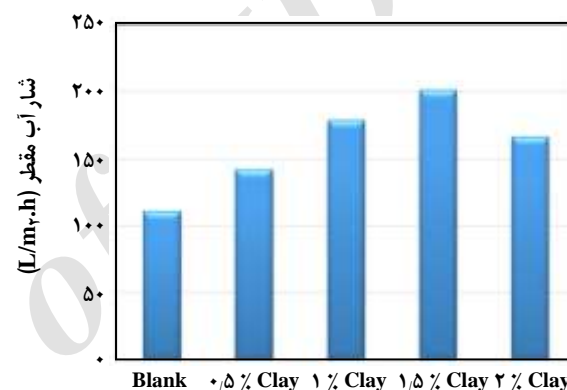


شکل ۷- نتیجه‌های تخلخل غشاهای سنتز شده با خاک رس.

شکل ۹- شار شیرابه برای غشای پایه و غشای اصلاح شده با خاک رس.



شکل ۱۰- درصد پس‌زنی COD و NOM برای غشای پایه و غشای اصلاح شده با خاک رس.



شکل ۸- شار آب خالص برای غشای پایه و غشای اصلاح شده با خاک رس.

تشکیل لایه کیک در سطح غشا می‌باشد. بنابراین می‌توان گفت روند کاهش شار نشان دهنده‌ی تجمع و انباشته شدن عامل‌های ایجاد گرفتگی روی سطح و حفره‌های غشا است، که در واقع با گذشت زمان، شار به یک مقدار به تقریب ثابت در طول تصفیه می‌رسد.

نتیجه‌های پس‌زنی COD و NOM نشان می‌دهد که با افزودن خاک رس به محلول قالبی، به دلیل کوچک‌تر شدن اندازه حفره‌ها و همچنین خاصیت جاذب بودن خاک رس و افزایش تخلخل، میزان پس‌زنی افزایش یافته است. خاک رس پس از مدتی از آلاینده‌ها اشباع شده و دیگر قابلیت جذب آلاینده‌ها را نخواهد داشت، اما به طور کامل مشخص است که افزودن خاک رس اثر چشمگیری بر روی ویژگی‌های ساختاری و ماهیتی غشا می‌گذارد و موجب بهبود عملکرد آن می‌شود. همچنین با افزایش غلظت خاک رس تا ۲٪ وزنی،

و بسته شدن برخی حفره‌ها که مانند مقاومت در برابر عبور سیال رفتار می‌کنند، میزان شار آب مقطر نسبت به غلظت ۱٫۵٪ اندکی کاهش یافته است، اما همچنان شار بیشتری نسبت به غشای پایه دارد.

با حضور افزودنی آب‌دوست، برهمکنش آب‌گریزی بین مولکول‌های مواد موجود در شیرابه و سطح غشا کاهش یافته، تمایل به گرفتگی غشا کاهش یافته و بنابراین شار شیرابه غشاهای اصلاح شده افزایش می‌یابد. افزایش شار شیرابه غشای ۱٫۵٪ خاک رس نسبت به سایر غشاها به دلیل شکل‌گیری ساختار حفره‌های انگشتی توسعه یافته بدون انسدادهای افقی می‌باشد.

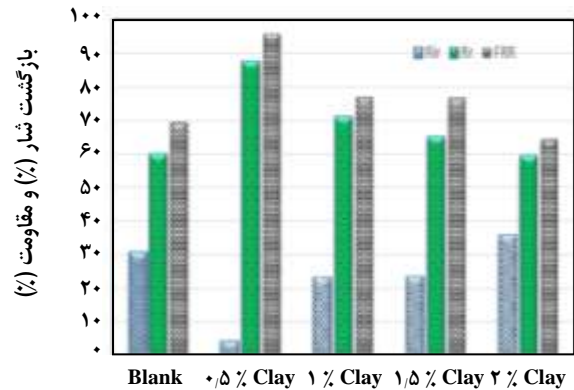
کاهش تند شار شیرابه در مرحله اول به دلیل بسته شدن حفره‌ها به وسیله عامل‌های ایجاد گرفتگی و در مرحله دوم به دلیل

ویژگی‌های سطح غشا مانند آبدوستی و زبری سطح دو عامل مهم در میزان گرفتگی و تمایل به آن می‌باشند. سطح‌های صاف با آبدوستی بیش‌تر تمایل کم‌تری به گرفتگی دارند یعنی مقاومت آن‌ها در برابر گرفتگی بیش‌تر است. نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه مقاومت‌ها نشان‌دهنده آن است که با افزودن خاک‌رس، گرفتگی برگشت‌ناپذیر کاهش یافته است. گرفتگی برگشت‌ناپذیر غشای پایه ۳۰٪ درصد بوده است، در حالی‌که با افزودن ۰٫۵٪ وزنی خاک‌رس این مقاومت به ۴٪ کاهش یافت. به عبارتی می‌توان گفت که پراکنده شدن خوب خاک‌رس در درصدهای وزنی کم، عملکرد ضدگرفتگی غشا را بهبود می‌بخشد. این نتیجه‌ها بیانگر آن است که غشا شامل ۰٫۵٪ وزنی خاک‌رس، بهترین خاصیت ضدگرفتگی را داشته و این مسئله با نتیجه‌های به دست آمده از بازگشت شار و آبدوستی غشا (زاویه تماس) سازگار است. از آنجایی‌که خاک‌رس ذاتاً آبدوست بوده و افزایش غلظت خاک‌رس تا ۱٫۵٪ وزنی طبق نتیجه‌های زاویه تماس آبدوستی سطح غشا را افزایش داده، گرفتگی غشا کاهش می‌یابد. حضور خاک‌رس در سطح غشا باعث می‌شود سطح غشا تمایل بیش‌تری برای تماس با آب داشته باشد و در نتیجه مواد آلاینده غشا نمی‌توانند به راحتی روی سطح غشا بچسبند. همچنین با افزایش مقدار خاک‌رس تا ۲٪ وزنی زبری سطح افزایش یافته و گرفتگی تشدید می‌شود؛ در نتیجه بازگشت شار کاهش یافته و مقاومت برگشت‌ناپذیر افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

غشاهای اولترافیلتراسیون پلی‌سولفونی اصلاح‌شده با نانوذره‌های خاک‌رس با درصدهای گوناگون خاک‌رس (۰٫۵-۲) به روش رسوب‌گذاری غوطه‌وری تهیه شدند. تأثیر غلظت‌های گوناگون خاک‌رس روی ساختار، تخلخل، زاویه تماس، شار آب مقطر، شار شیرابه و پس‌زنی غشاهای اصلاح‌شده مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها به شرح زیر ارائه شده است:

- ۱- خاک‌رس پراکنش خوبی در غلظت‌های پایین در ماتریس پلیمر از خود نشان داد، اما با افزایش غلظت خاک‌رس تا ۲٪ وزنی، بخشی از آن روی سطح غشا تجمع پیدا کرد. تصاویرهای FESEM این مطلب را تأیید می‌کند.
- ۲- شار آب مقطر با افزایش غلظت خاک‌رس افزایش یافت که شاید به دلیل افزایش تخلخل غشاهای سنتز شده است. اگرچه با افزایش غلظت خاک‌رس تا ۲٪ وزنی به دلیل کاهش تخلخل غشا،



شکل ۱۱- تأثیر غلظت خاک‌رس بر مقاومت و خواص ضدگرفتگی غشاهای اصلاح‌شده با خاک‌رس.

به دلیل تجمع نانوذره‌ها و پراکندگی نامناسب در ساختار غشا و ایجاد فضاهای خالی بین زنجیره‌های پلیمری پس‌زنی به آرامی کاهش می‌یابد.

ارزیابی مقاومت و بازگشت شار

مهم‌ترین پارامتر برای مقایسه ویژگی‌های ضدگرفتگی غشاهای سنتز شده، بازگشت شار و مقاومت برگشت‌ناپذیر است. مقدارهای بازگشت شار بیش‌تر و مقاومت برگشت‌ناپذیر کم‌تر، ویژگی‌های ضدگرفتگی بهتر غشاهای اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. شکل ۱۱ تأثیر غلظت خاک‌رس را بر ویژگی‌های ضدگرفتگی غشاهای اصلاح‌شده نشان می‌دهد.

با توجه به نتیجه‌ها، غشاهای ۱٫۵-۱-۰٫۵٪ وزنی خاک‌رس بازگشت شار بالاتری نسبت به غشای پایه داشته و از میان آن‌ها غشای ۰٫۵٪ وزنی خاک‌رس بیش‌ترین مقدار بازگشت شار را نشان داد.

مقدار بازگشت شار غشای پلی‌سولفون اولیه ۶۹٪ بوده است. آبریزی غشای پلی‌سولفون سبب می‌شود که مولکول‌های مواد آلی موجود در شیرابه روی سطح غشا جذب شوند. با افزودن ۰٫۵٪ وزنی خاک‌رس به محلول قالبی، مقدار بازگشت شار به ۹۵٪ افزایش یافت که نشان‌دهنده خاصیت ضدگرفتگی خوب غشای اصلاح‌شده است. به عبارت دیگر حضور خاک‌رس روی سطح و داخل حفره‌های غشا می‌تواند برهمکنش بین مولکول‌های مواد آلی و سطح غشا را کاهش داده، جذب مولکول‌های آلی را متوقف کرده و گرفتگی غشا را کاهش دهد.

- ۳- افزودن خاک رس به محلول قالبی، منجر به افزایش تخلخل غشاهای اصلاح شده نسبت به غشای پایه شد.
- ۴- با توجه به نتیجه های شار شیرابه و پس زنی، غلظت بهینه خاک رس در محلول قالبی ۱/۵٪ وزنی در نظر گرفته شد.
- شار آب مقطر نسبت به غلظت ۱/۵٪ وزنی اندکی کاهش یافت، اما همچنان از غشای پایه بیش تر بود. همچنین با افزایش غلظت خاک رس، پس زنی غشا افزایش یافت.
- ۲- نتیجه های بازگشت شار و ارزیابی مقاومت، نشان می دهد افزودن تنها ۰/۵٪ وزنی خاک رس تأثیر چشم گیری در افزایش خاصیت ضد گرفتگی غشا داشت.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۸

مراجع

- [1] Wiszniowski J., Robert D., Surmacz-Gorska J., Miksch K., Weber J., [Landfill Leachate Treatment Methods: A Review](#), *Environmental Chemistry Letters*, **4**: 51-61 (2006).
- [2] Chian E.S., Dewalle F.B., [Sanitary Landfill Leachates and Their Treatment](#), *Journal of the Environmental Engineering Division*, **102**: 411-431 (1976).
- [3] Renou S., Givaudan J., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., [Landfill Leachate Treatment: Review and Opportunity](#), *Journal of Hazardous Materials*, **150**: 468-493 (2008).
- [4] Foo K., Hameed B., [An Overview of Landfill Leachate Treatment via Activated Carbon Adsorption Process](#), *Journal of Hazardous Materials*, **171**: 54-60 (2009).
- [5] Trebouet D., Schlumpf J., Jaouen P., Quemeneur F., [Stabilized Landfill Leachate Treatment by Combined Physicochemical–Nanofiltration Processes](#), *Water Research*, **35**: 2935-2942 (2001).
- [6] Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen T.H., [Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review](#), *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **32**: 297-336 (2002).
- [7] Li N.N., Fane A.G., Ho W.W., Matsuura T., [“Advanced Membrane Technology and Applications”](#), John Wiley & Sons, Inc., (2011).
- [8] Hwang L.-L., Chen J.-C., Wey M.-Y., [The Properties and Filtration Efficiency of Activated Carbon Polymer Composite Membranes for the Removal of Humic Acid](#), *Desalination*, **313**: 166-175 (2013).
- [9] Ballinas L., Torras C., Fierro V., Garcia-Valls R., [Factors Influencing Activated Carbon-Polymeric Composite Membrane Structure and Performance](#), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **65**: 633-637 (2004).
- [10] Ghaemi N., Madaeni S.S., Alizadeh A., Rajabi H., Daraei P., [Preparation, Characterization and Performance of Polyethersulfone/Organically Modified Montmorillonite Nanocomposite Membranes in Removal of Pesticides](#), *Journal of Membrane Science*, **382**: 135-147 (2011).
- [11] Mierzwa J.C., Arieta V., Verlage M., Carvalho J., Vecitis C.D., [Effect of Clay Nanoparticles on the Structure and Performance of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes](#), *Desalination*, **314**: 147-158 (2013).

- [12] Rahimpour A., Madaeni S.S., Jahanshahi M., Mansourpanah Y., Mortazavian N., [Development of High Performance Nano-Porous Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes with Hydrophilic Surface and Superior Antifouling Properties](#), *Applied Surface Science*, **255**: 9166-9173 (2009).
- [13] Alsari A.M., Khulbe K., Matsuura T., [The Effect of Sodium Dodecyl Sulfate Solutions as Gelation Media on the Formation of PES Membranes](#), *Journal of Membrane Science*, **188**: 279-293 (2001).
- [14] Mollahosseini A., Rahimpour A., Jahanshahi M., Peyravi M., Khavarpour M., [The Effect of Silver Nanoparticle Size on Performance and Antibacteriability of Polysulfone Ultrafiltration Membrane](#), *Desalination*, **306**: 41-50 (2012).
- [15] Rahimpour A., Madaeni S., Mansourpanah Y., [The Effect of Anionic, Non-Ionic and Cationic Surfactants on Morphology and Performance of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes for Milk Concentration](#), *Journal of Membrane Science*, **296**: 110-121 (2007).
- [16] Yunos M.Z., Harun Z., Basri H., Ismail A.F., [Studies on Fouling by Natural Organic Matter \(NOM\) on Polysulfone Membranes: Effect of Polyethylene Glycol \(PEG\)](#), *Desalination*, **333**: 36-44 (2014).
- [17] Zirehpour A., Rahimpour A., Seyedpour F., Jahanshahi M., [Developing New CTA/CA-Based Membrane Containing Hydrophilic Nanoparticles to Enhance the Forward Osmosis Desalination](#), *Desalination*, **371**: 46-57 (2015).
- [18] Gumı T., Valiente M., Khulbe K., Palet C., Matsuura T., [Characterization of Activated Composite Membranes by Solute Transport, Contact Angle Measurement, AFM and ESR](#), *Journal of Membrane Science*, **212**(12): 134-3 (2003).
- [19] Rajabi H., Ghaemi N., Madaeni S.S., Daraei P., Khadivi M.A., Falsafi M., [Nanoclay Embedded Mixed Matrix PVDF Nanocomposite Membrane: Preparation, Characterization and Biofouling Resistance](#), *Applied Surface Science*, **313**: 207-214 (2014).
- [20] Ma Y., Shi F., Zhao W., Wu M., Zhang J., Ma J., Gao C., [Preparation and Characterization of PSf/Clay Nanocomposite Membranes with LiCl as a Pore Forming Additive](#), *Desalination*, **303**: 39-47 (2012).
- [21] Ma Y., Shi F., Wang Z., Wu M., Ma J., Gao C., [Preparation and Characterization of PSf/Clay Nanocomposite Membranes with PEG 400 as a Pore Forming Additive](#), *Desalination*, **286**: 131-137 (2012).