

Extracting Humic Acids from Spent Mushroom Compost (SMC) by Alkaline Treatment and Membrane Ultrafiltration

RASOOL TAJINIA^{1*}, MOHAMMAD HOSSEIN KIANMEHR¹, EHSAN SARLAKI¹, ALI SHARIF PAGHALEH²,
HOSSEIN MIRSAEEDGHAZI²

1. Department of Agro-Technology Engineering, College of Abouraihan, University of Tehran, Tehran, Iran.

2. Department of Food Technology Engineering, College of Abouraihan, University of Tehran, Tehran, Iran.

(Received: Nov. 27, 2018- Revised: June. 25, 2019- Accepted: July. 17, 2019)

ABSTRACT

Production of high purity humic acid with desirable quality properties for different uses is dependent on extraction and purification methods in its production process. The research literature showed that, in order to achieve this, separation of fulvate compounds and inorganic elements from alkaline humate extracted from raw materials is paramount significant. The main purpose of this study was the separation of alkaline humates from fulvates and inorganic elements by membrane separation technology. Spent mushroom compost (SMC) was used as organic waste for extraction of humic compounds including humates and fulvates with alkaline treatment method. Then, a membrane separation process with a mini-pilot system equipped with frame and plate module and polysulfone membrane with molecular weight cut-off 5 kDa was tested. The effect of transmembrane pressure (TMP) with four levels of 50, 150, 250 and 350 kPa on separation performance including permeate flux of fulvates, predominant fouling mechanism, fouling index (i) and fouling resistances as well as chemical and spectral properties and purity percentage of the resulting humic acid ultrafiltered from humate retentates were investigated. The results of this study showed that by increasing of pressure, permeate flux of fulvate compounds increased by 41.8%. Based on the Hermia model, the predominant fouling mechanism in all pressure levels were cake layer formation. The results of the fouling index (i) showed that all of the fouling mechanisms occurred in the membrane system, and by increasing pressure, complete pores blocking and cake layer formation were occurred faster and earlier respectively. Scanning electron microscopy (SEM) analysis in order to confirm of experimental data of fouling phenomenon showed that by increasing pressure from 50 to 350 kPa, layer thickness accumulated on the membrane surface was increased 3-fold. Evaluation of ultrafiltered humic acid characteristics showed that membrane separation technology played an effective role on chemical and spectral properties of humic acid compared to other purification methods, and increased final purity of humic acid to 87.8%.

Keywords: Spent mushroom compost; Humic acid; Membrane ultrafiltration; Purity; Chemical and spectral properties.

استخراج هیومیک اسید از پسماندهای کمپوست قارچ به کمک تیمار قلیایی و فراپالایش غشایی

رسول تاجی نیا^{۱*}، محمد حسین کیان مهر^۱، احسان سرلکی^۱، علی شریف پاقله^۲، حسین میرسعید قاضی^۲

۱. گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۲. گروه مهندسی فناوری صنایع غذایی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۹/۶ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۸/۴/۴ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۸/۴/۲۶)

چکیده

تولید هیومیک اسید با درصد خلوص بالا و خواص کیفی مطلوب برای مصارف مختلف به روش استخراج و پالایش در فرآیند تولید آن بستگی دارد. تحقیقات نشان داده‌اند که برای تحقق این امر، جداسازی ترکیبات فولوات و ناخالصی‌های غیرآلی از هیومات‌های قلیایی استخراج شده از مواد اولیه از اهمیت بالایی برخوردار است. هدف اصلی این مطالعه جداسازی هیومات‌های قلیایی از ترکیبات فولوات و ناخالصی‌های غیر آلی با فناوری جداسازی غشایی است. از پسماندهای کمپوست قارچ به عنوان یک پسماند آلی برای استخراج ترکیبات هیومیکی شامل هیومات و فولوات با روش تیمار قلیایی استفاده شد. سپس فرآیند جداسازی غشایی با یک سامانه مجهز به ماژول قاب و صفحه‌ای و غشای پلی سولفون با اندازه منفذ kDa ۵ آزمون گردید. اثر فشار عملیاتی در چهار سطح ۵۰، ۱۵۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ کیلو پاسکال بر عملکرد جداسازی شامل شار تراوه ترکیبات فولوات، مکانیسم غالب گرفتگی، شاخص گرفتگی (i) و مقاومت‌های گرفتگی و همچنین بر خواص شیمیایی، طیفی و درصد خلوص نهایی هیومیک اسید فراپالایش شده از ناتراوه‌های هیوماتی بررسی شد. نتایج این تحقیق نشان داد که با افزایش فشار، شار تراوه ترکیبات فولوات ۴۱/۸ درصد افزایش می‌یابد. بر اساس مدل هرمیا، مکانیسم غالب گرفتگی در تمام سطوح فشار، تشکیل لایه کیک بود. نتایج شاخص گرفتگی (i) نشان داد که تمام مکانیسم‌های گرفتگی در سامانه نقش دارند و با افزایش فشار، گرفتگی کامل منافذ و تشکیل لایه کیک به ترتیب زودتر و دیرتر رخ می‌دهند. آنالیز تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به منظور تایید داده‌های تجربی پدیده گرفتگی نیز نشان داد که با افزایش فشار از ۵۰ تا ۳۵۰ کیلو پاسکال، ضخامت تشکیل لایه کیک بروی سطح غشا ۳ برابر افزایش پیدا می‌کند. ارزیابی خواص هیومیک اسید فراپالایش شده نشان می‌دهد که فناوری جداسازی غشایی نقش موثری بر خواص شیمیایی و طیفی هیومیک اسید در مقایسه با دیگر روش‌های پالایش آن داشته و خلوص نهایی هیومیک اسید را تا ۸۷/۸ درصد افزایش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: پسماند کمپوست قارچ، هیومیک اسید، فراپالایش غشایی، خلوص، خواص شیمیایی و طیفی.

مقدمه

پسماند کمپوست قارچ^۱ (SMC) یک محصول فرعی در صنایع تولید قارچ است که شامل ترکیبی از زیست توده‌های لیگنوسلولزی، کاه و کلش گندم و مواد مغذی و دارای مقادیر قابل توجهی ترکیبات هیومیکی و عناصر غذایی از جمله نیتروژن، فسفر، پتاسیم و همچنین دامنه گسترده‌ای از عناصر غذایی ریزمغذی می‌باشد (Curtin & Mullen, 2007). کمپوست قارچ حدود ۴۰ درصد بازده دارد، به طوری که ۲ تن قارچ می‌تواند در ۵ تن کمپوست قارچ رشد کند. پسماندهای کمپوست قارچ بعد از ۳ الی ۴ دوره برداشت در حدود ۴ ماه دور ریخته می‌شوند. برای مثال ۱۰ تن کمپوست قارچ از تولید ۴ تن قارچ در ۴ ماه بوجود می‌آید. بر اساس مطالعات انجام شده بر روی استفاده از پسماندهای کمپوست قارچ به عنوان خوراک دام، بهره‌وری

محتوای غذایی پایین و نرخ رشد کم مشاهده شده است. این نوع پسماندها همچنین به علت شوری بالا و ناخالصی‌های غیرآلی نمی‌تواند مستقیماً به‌عنوان کود آلی مورد استفاده قرار گرفته و الزامات و استانداردهای کودهای آلی را برآورده سازد. سالانه بیش از ۱۵۰ میلیون تن پسماند کمپوست قارچ در جهان و ۲۰۰ هزار تن در ایران تولید می‌شود (Lou et al., 2017). بنابراین یک روش بازیافت جدید برای این نوع پسماند و همچنین از نقطه نظر کاهش آلودگی محیط زیستی آنها ضرورت دارد. مواد هیومیکی با توجه به حلالیتشان در شرایط مختلف به سه بخش تقسیم می‌شوند: هیومیک اسید که در محیط‌های بازی محلول است، فولویک اسید که در هر دوی محیط‌های اسیدی و بازی محلول است و هیومین که در هیچ یک از محیط‌های اسیدی و قلیایی حل نمی‌شود (Dorskocil et al., 2017). از میان روش‌های موجود،

و گیاهان تحریک می‌کنند. همچنین فولویک اسیدها در پزشکی کاربرد دارند و می‌توانند در درمان بیماری‌هایی که از آسیب رادیکال‌های آزاد اکسیژنه مانند آرتروز، سرطان، زخم معده و روماتیسم بوجود می‌آیند، موثر باشند. با توجه به کاربردهای گسترده هیومیک اسید و فولویک اسید در مصارف مختلف، اهمیت تولید، جداسازی و تخلیص این مواد آلی با درصد خلوص بالا از انواع منابع هیومیکی، ضرورت بکارگیری روش‌های نوین جداسازی را برای تولید و پالایش آن مبین می‌سازد. خواص ویژه هیومیک اسید، میزان کیفیت و درصد خلوص آنها که به‌طور مستقیم به منبع اولیه و روش‌های تولید آنها بستگی دارد، کاربردهای آن را در مصارف مختلف تعریف می‌کند (Sarlaki *et al.*, 2019a). در جدول ۱ چند مورد از مطالعات انجام گرفته در راستای استخراج هیومیک اسید از انواع منابع هیومیکی همراه با میزان خلوص‌شان آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هیومیک اسید با درصد خلوص ۱۰ تا ۹۵ درصد از انواع مواد اولیه پالایش شده است. به‌طور کلی، میزان خلوص هیومیک اسید به روش‌های تولید آن بستگی دارد. اما پیچیدگی‌های فرآیند، هزینه‌های بالا و طولانی‌شدن زمان فرآیند از جمله معایب این روش‌هاست. بدین منظور یافتن و ارائه روشی که منجر به افزایش کیفیت و درجه خلوص هیومیک اسید، کاهش هزینه‌ها و زمان فرآیند و همچنین فرآیندی بدون استفاده از معرف‌ها و یا منعقدکننده‌ها شود، ضرورت بکارگیری روش‌های نوین پالایش و جداسازی را در این زمینه دوچندان می‌کند.

استخراج قلیایی مهم‌ترین روش جهت استخراج مواد هیومیکی از منابع فوق می‌باشد که در آن از حلال‌های قلیایی مانند NaOH یا KOH استفاده می‌شود. هیومیک اسیدهای تجاری عمدتاً از زغال‌سنگ‌های لئوناردیت، لیگنایت و پیت استخراج شده که منابع تجدیدناپذیری از کربن هستند و برترین منبع آن، زغال‌سنگ لئوناردیت شناخته می‌شود. ترکیبات استخراج شده از منابع هیومیکی به روش استخراج قلیایی که به صورت محلول‌های قلیایی هستند به عنوان ترکیبات هیومات و فولوات شناخته می‌شوند. بر اساس تحقیقات صورت گرفته، ترکیبات هیومیکی با وزن مولکولی کمتر از ۵ کیلو دالتون به عنوان ترکیبات فولوات (فولویک اسید) و ترکیبات با وزن مولکولی بیشتر از ۵ کیلو دالتون به عنوان ترکیبات هیومات (هیومیک اسید) شناخته می‌شوند (Li *et al.*, 2014). هیومات (هیومیک اسید)، یک ماده اولیه با ارزش برای طیف وسیعی از محصولات هستند. از هیومیک اسیدها در مصارف مختلفی از قبیل کشاورزی، صنایع شیمیایی/الکتروشیمیایی، در زمینه محیط زیست برای حذف آلودگی‌ها و در حوزه پزشکی و زیست داروها استفاده می‌شود (Sun *et al.*, 2015). فولوات (فولویک اسید) در کشاورزی به علت وزن مولکولی پایین‌تر نسبت به هیومات‌ها در فرآیندهای شیمیایی خاک از طریق ایجاد کامپلکس با فلزات و واکنش‌های تبادل لیگاند، دارای فعالیت‌های شبه‌هورمونی هستند (Nardi *et al.*, 2003). محققان نشان داده‌اند که ترکیبات فولوات با وزن مولکولی پایین، فرآیندهای بیوشیمیایی مختلفی مانند بهره‌وری نیترات، فعالیت آنزیم‌های ATPase و فعالیت‌های شبه‌هورمونی را در خاک

جدول ۱. مقدار خلوص هیومیک اسید استخراج شده از انواع منابع هیومیکی با فن‌آوری‌های تولید و پالایش مختلف

مرجع	نوع منبع	فناوری تولید و پالایش هیومیک اسید	میزان خلوص هیومیک اسید (درصد)
Rasmussen & George (2001)	لئوناردیت	استخراج قلیایی بر اساس روش IHSS به‌همراه راکتور و فیلتراسیون چندگانه	بیش از ۹۵
Van Dyke <i>et al.</i> (2014)	پسماند کمپوست قارچ	استخراج قلیایی به‌همراه سامانه فیلتر پرس	۱۰
Li <i>et al.</i> (2014)	لجن هضم شده	استخراج قلیایی به همراه فرآیند فرآپالایش غشایی	۲۵
Prosyolkov <i>et al.</i> (2013)	زغال‌سنگ‌های قهوه‌ای	استخراج قلیایی به‌همراه راکتور، فراصوت و فیلتراسیون چندگانه	۴۰، ۷۰ و ۹۰
Shakiba (2016)	زغال‌سنگ‌های نارس	استخراج قلیایی به‌همراه سامانه فیلتر پرس	۲۴
Sarlaki & Sharif paghaleh (2016)	زغال‌سنگ‌های نارس	استخراج قلیایی به‌همراه سانتریفوژ	۸۲/۹۳
Zara <i>et al.</i> (2017)	لیگنایت	استخراج قلیایی بر اساس روش IHSS	۱۳ تا ۲۹/۶
Sarlaki <i>et al.</i> (2017)	زغال‌سنگ‌های نارس	استخراج قلیایی به همراه فرآیند فرآپالایش غشایی	۸۵/۸ تا ۹۲/۲۵

شفاف‌سازی آب‌میوه‌ها، تولید لبنیات و صنایع داروسازی استفاده می‌شوند (Shi *et al.*, 2014). به‌طور کلی، فرآیندهای غشایی شامل میکروپالایش^۱ (MF)، فرآپالایش^۲ (UF)، نانوپالایش^۳ (NF)

جداسازی غشایی، یکی از مهم‌ترین روش‌های جداسازی است که در صنایع مختلفی مانند فرآوری گازها، بازیابی مواد شیمیایی، تیمار آب‌ها، احیای آب‌های پساب و آلوده، تغلیظ و

جداسازی و یک محصول با خلوص و کیفیت بالا را برای کاربردهای پزشکی و داروسازی، تولید و فرآپالایش نمود. همچنین فرآیندهای جداسازی غشایی، به طور معنی داری بر حلالیت محصولات هیومیکی اثر گذارده و حلالیت آنها را در آب افزایش می دهد (Janos & Tokarova, 2002).

وجود مواد هیومیکی در شیرابه پسماندهای آلی به دلیل وزن مولکولی بالای آنها باعث مشکلاتی در فرآیند و تیمار آنها می شود. لذا جداسازی این ترکیبات به عنوان یک کود آلی مورد بررسی قرار گرفت. جداسازی ترکیبات هیومیکی از شیرابه های پسماندهای آلی را با استفاده از یک غشای فرآپالایه با حد وزن مولکولی ۲/۵ کیلودالتون بررسی شد (Yue et al, 2011). نتایج آنها نشان داد که نسبت بازیابی ترکیبات هیومیکی ۵۰ تا ۷۰ درصد است.

(Van Dyke et al., 2014) استخراج مواد هیومیکی از پسماند کپوست قارچ را بررسی کردند. پس از استخراج قلیایی، محلول استخراجی با استفاده از فیلترپرس، جداسازی شد و در نهایت محلولی حاوی ۱۰ درصد خلوص هیومیک اسید در ترکیبات هیومیکی (هیومات و فولوات) در ماده استخراجی گزارش شد. در پژوهش دیگری بررسی در مورد جداسازی محلولی حاوی هیومیک اسید و فولویک اسید با استفاده از غشای ۵۰ KDa از لجن هضم شده نشان داد که می توان محلولی با خلوص ۲۵ درصد هیومیک اسید بدست آورد (Li et al., 2014).

در تحقیقاتی اثر فیلترپرس، سانتریفوژ و غشا بر درصد خلوص نهایی هیومیک اسید در ترکیبات هیومیکی استخراج شده به روش قلیایی از زغال سنگ های نارس بررسی شد (Sarlaki, 2015; Shakiba, 2016; Sarlaki & Sharif Paghaleh, 2016; 2019c; 2019b; Sarlaki et al., 2017). نتایج نشان داد که به ترتیب با فیلترپرس، سانتریفوژ و غشا می توان هیومیک اسید با درصد خلوص ۲۴، ۷۰ و ۹۲ درصد از ترکیبات هیومیکی جداسازی و تخلیص نمود. لازم به ذکر است که در بررسی جداسازی غشایی اثر چهار پارامتر فشار، نرخ جریان حجمی خوراک، pH و دما با استفاده از یک غشای فرآپالایه با حد وزن مولکولی ۵ کیلودالتون بر درصد خلوص هیومیک اسید در ناتراوه های هیوماتی مورد آزمون قرار گرفت (Sarlaki et al., 2017).

و اسمز معکوس^۱ (RO) هستند که بر اساس اختلاف در نیروی محرکه فرآیند، حد وزن مولکولی و اندازه منافذ غشا از یکدیگر متمایز می شوند (Cassano et al., 2010). فرآپالایش غشایی یکی از انواع فرآیندهای غشایی است که در آنها از غشای فرآپالایه متخلخل در فشارهای عملیاتی تا ۱۰۰۰ کیلو پاسکال و با اندازه منافذ بین ۰/۱ تا ۰/۱ میکرون (معادل ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر) برای جداسازی و تفکیک موادی مانند کلئیدهای کوچک، درشت-مولکول ها، ویروس ها و پلی ساکاریدها استفاده می شود (Ng et al., 2014). بازده جداسازی با غشای فرآپالایه شامل اعمال فشار مناسب بر روی مایع در تماس با غشاست، تا مولکول های حلال و حل شونده کوچک شروع به عبور از منافذ غشا کنند، در حالیکه املاح بزرگ تر و یا ذرات کلئیدی باقی می ماند (Mirsaeedghazi et al., 2012). تحقیقات نشان داده اند که بازده جداسازی غشایی می تواند توسط عوامل مختلفی مانند ویژگی های شیمیایی محلول (pH و قدرت یونی)، ویژگی های غشا و فرآیندهای غشایی (آب گریزی، بار سطحی، حد وزن مولکولی و ریخت شناسی غشا)، ویژگی های مواد آلی طبیعی (غلظت، توزیع وزن مولکولی، بار مواد) و همچنین شرایط عملیاتی تحت تاثیر قرار می گیرد (Katsoufidou et al., 2005; Hamid et al., 2011).

اولین پالایش غشایی محصول هیومیک اسید در سال ۲۰۰۱ انجام شد. (Novak et al., 2001)، هیومیک اسید را از زغال سنگ های قهوه ای به روش های مختلف مانند استخراج قلیایی^۲، ته نشینی/فیلتراسیون^۳، ته نشینی اسیدی^۴ و همچنین با روش جداسازی غشایی^۵ استخراج نمودند. در روش جداسازی غشایی از یک غشای پلی سولفون (GR 51 polysulphone membrane) با اندازه حفرات ۵۰ kDa استفاده و جداسازی در دمای ۴۰ تا ۵۰ درجه سلسیوس انجام شد. یافته های آنها نشان داد که جداسازی غشایی نسبت به دیگر روش ها در کاهش محتوای خاکستر هیومیک اسید بسیار موثر است. همچنین آنها نشان دادند که روش های پالایش با غشا باعث کاهش وزن مولکولی زیاد اجزا شده و میانگین وزن مولکولی ترکیبات هیومیکی را کاهش می دهد که می تواند برای کاربردهای کشاورزی مفید باشد. آنها نتیجه گرفتند که با بکارگیری فرآیندهای جداسازی غشایی، می توان هیومیک اسیدهای خاکستری به همراه ناخالصی های غیر آلی را از ترکیبات هیومیکی

پسماند کمپوست قارچ یکی از اهداف کاربردی این پژوهش است.

مواد و روش‌ها

استخراج ترکیبات هیومیکی

در این مطالعه پسماند کمپوست قارچ به عنوان ماده اولیه از کارگاه پرورش قارچ پردیس ابوریحان دانشگاه تهران تهیه و پسماند مورد نظر در هوای طبیعی بطور کامل خشک شد (شکل ۱). سپس این پسماند با استفاده از خرد کن تیغه‌ای به ذراتی تا سطح میکرون تبدیل شد. از سدیم هیدروکسید به عنوان حلال قلیایی استخراج و هیدروکلریک اسید به عنوان منعقد کننده ($\text{purity} \geq 98\%$) Merck, Darmstadt, Germany) استفاده شد. استخراج مواد هیومیکی از پسماند کمپوست قارچ با استفاده از روش انجمن بین‌المللی مواد هیومیکی^۴ (IHSS)، انجام شد. استخراج با استفاده از حلال سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار در راکتور مخزنی همزن‌دار با ظرفیت ۱۱ لیتر در دمای ۹۰ درجه سلسیوس، سرعت دورانی ۸۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۳ ساعت انجام شد (شکل ۲). پس از استخراج، مطلق با دیاگرام موجود در شکل ۳، بخش نامحلول هیومین از ترکیبات محلول هیومات و فولوات با استفاده از یک دستگاه سانتریفوژ بهسان مدل BH-7 در سرعت دورانی ۴۰۰۰ دور در دقیقه، زمان ۲۰ دقیقه و در دمای ۲۷ درجه سلسیوس جداسازی شد. پس از استخراج مواد هیومیکی و جداسازی جز جامد از مایع، محلول سوپرناتانت که حاوی هیومات و فولوات بود، به عنوان خوراک اولیه فرآیند غشایی استفاده شد.

مطالعات انجام شده بر روی جداسازی ترکیبات هیومیکی با استفاده از فراپالایش نشان داده است که عامل محدود کننده در این فرآیند، گرفتگی^۱ غشاست که باعث کاهش شار تراوه می‌شود (Hwang *et al.*, 2011). کاهش شار تراوه نیز ناشی از تجمع رسوب روی سطح غشا یا داخل منافذ آن و یا در هر دو منطقه است (Hao *et al.*, 2011). به طور کلی عوامل گرفتگی را می‌توان جذب درون غشا، مسدود شدن حفره‌های غشا، غلظت بالای ناخالصی‌ها نزدیک سطح غشا (قطبش غلظتی)، رسوب‌گیری روی سطح غشا و فشرده شدن لایه کیک برشمرده. گرفتگی در غشا با چهار مکانیسم مختلف اتفاق می‌افتد که شامل گرفتگی کیک، گرفتگی استاندارد، گرفتگی میانی و گرفتگی کامل است (Hermia, 1982).

در مطالعات گذشته بر روی جداسازی غشایی و اثر آن بر خواص شیمیایی، طیفی و درصد خلوص هیومیک اسید در ترکیبات هیومیکی استخراج شده از پسماندهای آلی مانند پسماند کمپوست قارچ به موردی اشاره نشده است. لذا در این مطالعه سعی بر آن شده است که جداسازی ترکیبات هیومات^۲ از ترکیبات فولوات^۳ با استفاده از سامانه غشایی انجام بگیرد. در این پژوهش بررسی اثر فشار عملیاتی در چهار سطح ۵۰، ۱۵۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ کیلو پاسکال بر عملکرد جداسازی غشایی ترکیبات فولوات از ترکیبات هیومات حاصل از استخراج قلیایی پسماندهای کمپوست قارچ و نتایج آن بر خواص شیمیایی، طیفی و درصد خلوص هیومیک اسید جداسازی شده از ناتراوه‌های هیومات است. به‌طور کلی، تولید و فراپالایش هیومیک اسید با درصد خلوص بالا از



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۱. پسماندهای تازه کمپوست قارچ (مرطوب) (الف)، خشک شده (ب) و پودر شده (ج) برای فرآیند استخراج مواد هیومیکی

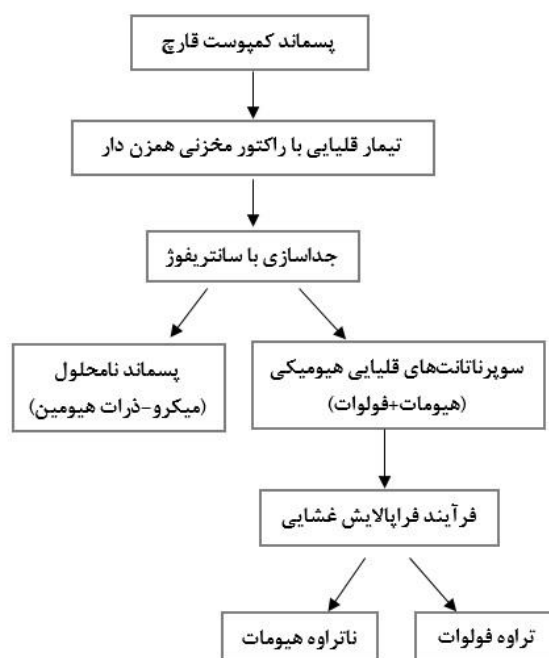


(ب)



(الف)

شکل ۲. راکتور مخزنی همزن دار ناپیوسته (الف) و ترکیبات قلیایی هیومیکی حاوی هیومات و فولوات استخراج شده از پسماند کمپوست قارچ (ب).



شکل ۳. دیاگرام جریان جداسازی ترکیبات فولوات از هیومات های قلیایی استخراج شده از پسماند کمپوست قارچ با استفاده از فرآیند فرابالایش غشایی

سامانه فرابالایش غشایی

طرح آزمایش غشایی

بود، در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شد. در شکل ۴، آرایش سامانه نشان داده شده است. در این سامانه، یک غشای تخت فرابالایش پلی سولفون (PSf) با اندازه منافذ ۵ kDa و مساحت موثر 0.0078 m^2 استفاده شد. این غشا از مرکز فن آوری غشا در دانشگاه صنعتی شریف تهیه گردید که مشخصات اصلی آن در جدول ۲ آورده شده است. در سامانه غشایی مورد نظر از پمپ تیغه ای (PROCON, Series 2, Milano, Italy) کوپل شده به یک الکتروموتور (71-45, 1390RPM, 0.37 KW, Motogen, Iran) برای انتقال خوراک به ماژول نگهدارنده غشا استفاده شد. فشار در نواحی جریان خوراک و جریان نتراره با استفاده از فشارسنج

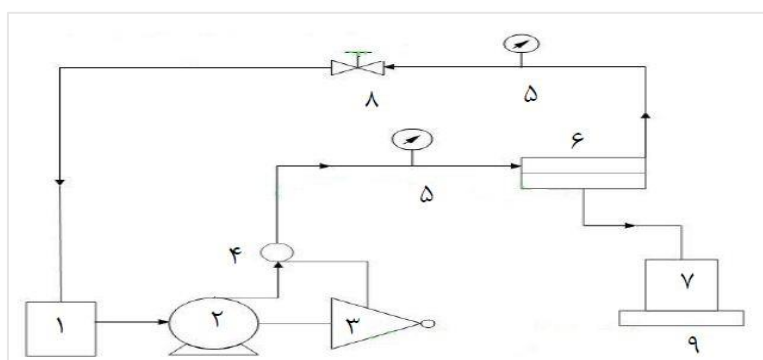
طرح آزمایش فرآیند غشایی به منظور جداسازی ترکیبات فولوات از هیومات های قلیایی در چهار سطح فشار (۵۰، ۱۵۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ کیلو پاسکال) و در pH خوراک برابر با ۱۲ و نرخ جریان حجمی خوراک ثابت ۱۵ میلی لیتر بر ثانیه انجام شد. برای این منظور، یک سامانه جداسازی غشایی جریان عرضی (طراحی و ساخته شده در گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان دانشگاه تهران)، با ماژول صفحه ای تخت در حالت ناپیوسته^۱ از جنس استیل ۳۱۶ که در برابر نشت سیال کاملاً آب بندی شده

غشا وارد ظرف تراوه (ترکیبات فولوات) شده و تغییرات وزن آن از طریق ترازوی دیجیتال (A&D CO., LTD, EK-2000, JAPAN) اندازه گیری شد. جریان ناتراوه هیوماتی که از غشا عبور نکرده به مخزن تغذیه برمی گردد. در مسیر ناتراوه، یک شیر تنظیم جریان برای تنظیم سرعت جریان حجمی خوراک قرار داشت.

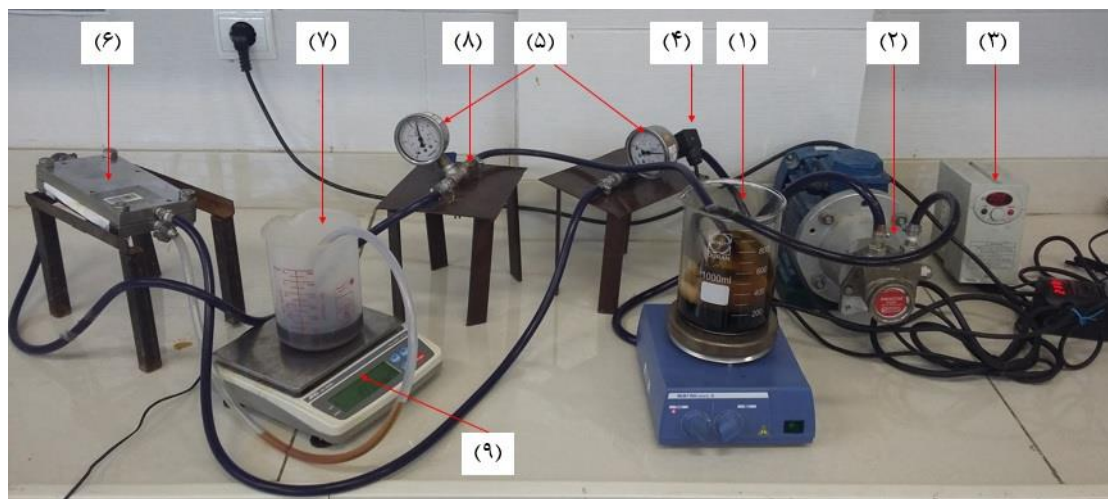
اندازه گیری شد. یک کولپینگ بین سنسور فشار (WIKa, Model 213.53.063, Klingenberg, Germany) و اینورتر (LS, Model sv015ic5, South Korea) برای ثابت نگه داشتن فشار استفاده شد. محلول پس از انتقال توسط پمپ به ماژول غشایی فرستاده شد. محلول پس از عبور از

جدول ۲. مشخصات فنی غشای فرایالایه پلیمری پلی سولفون استفاده در این پژوهش

شرکت سازنده	محدوده عملیاتی پیشنهادی			مشخصات فنی غشا					
	دما (°C)	فشار (kpa)	pH	سطح موثر پالایش (m ²)	زاویه تماس (°)	ضخامت (μm)	اندازه حفرات (kDa)	جنس	نام
Membrane Research Laboratory- Sharif University of Technology, Tehran, Iran	۷۵-۰	۱۰۰-۱۰	۱۳-۱	۰/۰۰۷۸	۷۶/۷	۱۶۰	۵	پلی سولفون	PSf



(الف)



(ب)

شکل ۴. شماتیک (الف) و تصویر حقیقی (ب) سامانه آزمایشگاهی فرایالایش غشایی: ۱- مخزن خوراک ۲- پمپ ۳- اینورتر ۴- ترانسسمیتر ۵- فشار سنج ۶- مدول صفحه ای و غشا ۷- مخزن تراوه ۸- شیر تنظیم جریان ۹- ترازوی دیجیتال

A غشا در زمان t (sec) است.

محاسبه مقاومت های گرفتگی

گرفتگی غشاء به وسیله مقاومت های مختلف ایجاد شده در زمان فیلتراسیون بررسی می شود، که تحت عنوان مقاومت های گرفتگی شناخته می شوند. برای محاسبه مقاومت های گرفتگی داری رابطه ای بیان نموده که در معادله زیر آورده شده است (Hamid

بخش نظری

محاسبه شار تراوه

برای محاسبه شار تراوه که نشانگر میزان عبوری از واحد غشا در واحد زمان است، رابطه زیر بکار برده شد:

$$J_p = \frac{\Delta m}{A \times t} \quad (\text{رابطه ۱})$$

که در آن Δm (kg) مقدار وزن تراوه عبوری از سطح (m^2)

(et al., 2011):

$$J_{wf} = \frac{\Delta P}{\mu R_t} = \frac{\Delta P}{\mu (R_m + R_{firr} + R_{frev} + R_c)} \quad (\text{رابطه ۲})$$

$$\Delta P = \frac{P_a + P_b}{2} \quad (\text{رابطه ۳})$$

که در این معادلات ΔP ، R_t ، J_{wf} و μ به ترتیب نشان دهنده فشار انتقال غشایی (با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شد که در آن P_b فشار قبل از غشا و P_a فشار بعد از غشا می باشد)، مقاومت گرفتگی کل، شار آب مقطر بعد از انجام فرآیند و ویسکوزیته آب مقطر است.

سیکل شستشوی غشا (CIP)

در شرایط فشار عملیاتی مشخص، ابتدا به منظور اندازه گیری شار آب مقطر قبل از فرآیند (J_{wi})، فیلتراسیون آب مقطر به مدت ۵ دقیقه انجام شد. پس از آن، فیلتراسیون محلول حاوی مواد هیومیکی به مدت ۷۵ دقیقه انجام گرفت. پس از فرآیلایش ترکیبات هیومیکی، فیلتراسیون آب مقطر از غشا فرآیند شده به منظور بدست آوردن شار آب مقطر (J_{wf}) انجام شد. در مرحله بعد شستشوی غشا با استفاده از آب به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد، پس از این مرحله شار آب مقطر (J_w^1) اندازه گیری شد. در مرحله بعد شستشوی غشا با استفاده از سود ۰/۱ مولار به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد، پس از این مرحله نیز شار آب مقطر (J_w^2) اندازه گیری شد. مقاومت گرفتگی کل R_t نیز مجموع مقاومت هیدرولیکی غشا (R_m)، مقاومت گرفتگی های برگشت پذیر (R_{frev})، مقاومت گرفتگی های برگشت ناپذیر (R_{firr}) و مقاومت لایه کیک (R_c) است که با استفاده از روابط (۴) تا (۷) محاسبه گردیده اند (Shao et al., 2011).

$$R_t = \Delta P / \mu \cdot J_{wf} \quad (\text{رابطه ۴})$$

$$R_{firr} = \frac{\Delta P}{\mu_w J_w^2} - R_m \quad (\text{رابطه ۵})$$

$$R_{frev} = \frac{\Delta P}{\mu_w J_w^1} - R_{firr} - R_m \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$R_c = \frac{\Delta P}{\mu_w J_w^1} - R_m - R_{firr} - R_{frev} \quad (\text{رابطه ۷})$$

تعیین مکانیسم های غالب گرفتگی

برای آنالیز نوع گرفتگی ها از مدل Hermia استفاده می شود (Hermia, 1982). بر اساس این مدل، زمانی که منحنی t/v (حجم تراوه) و t (زمان فرآیند) در برابر v خطی باشد، مکانیسم

غالب گرفتگی تشکیل لایه کیک است. هنگامیکه منحنی t/v در مقابل t خطی باشد مکانیسم غالب گرفتگی استاندارد می باشد و زمانیکه گرفتگی میانی مکانیسم غالب است منحنی $\ln(t)$ نسبت به v خطی خواهد بود.

محاسبه شاخص گرفتگی (i)

شاخص گرفتگی غشا در یک فرآیند غشایی، روند گرفتگی غشا از ابتدا تا انتهای فرآیند را نشان می دهد و با داشتن آن می توان گرفتگی غشا در هر لحظه از فرآیند را مشخص نمود. برای محاسبه شاخص گرفتگی (i)، هر میا رابطه ای را بیان نموده که به صورت زیر می باشد:

$$\frac{d^2 t}{dv^2} = k \left(\frac{dt}{dv} \right)^i \quad (\text{رابطه ۸})$$

که در رابطه بالا k ضریب گرفتگی و i شاخص بلوکه شدن است. مقدار i نشان دهنده مکانیسم گرفتگی در هر زمان از کل فرآیند است؛ بدین صورت که:

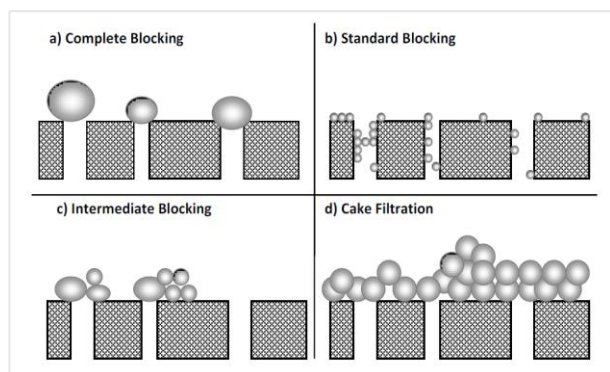
(الف) اگر $i=0$ باشد مکانیسم غالب، تشکیل کیک است.

(ب) اگر $i=1$ باشد مکانیسم غالب، بلوکه شدن میانی است.

(ج) در صورتی که $i=1/5$ باشد، بلوکه شدن استاندارد، مکانیسم غالب است.

(د) زمانیکه $i=2$ باشد مکانیسم غالب، بلوکه شدن کامل است.

در شکل ۵، انواع مکانیسم گرفتگی به صورت شماتیک آورده شده است (Ng et al., 2014).



شکل ۵. شماتیک انواع مکانیسم های گرفتگی (a): بلوکه شدن کامل منافذ،

(b): بلوکه شدن استاندارد، (c): بلوکه شدن میانی، (d): تشکیل لایه کیک

روی سطح غشا (Ng et al., 2014).

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

به منظور بررسی گرفتگی روی سطح غشا و در داخل منافذ آن، تصاویری از سطح غشا و همچنین سطح مقطع آن قبل و بعد از فرآیند گرفته شد. این تصاویر توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, KYKY- EM3200, KYKY) SEM

۰/۱ مولار مخلوط کرده و با آب مقطر رقیق می‌کنیم. نمونه‌ها را به مدت ۱۶ تا ۱۸ ساعت هم می‌زنیم. پس از بهم‌زدن، فلاسک حاوی نمونه از روی همزن برداشته شد و برای جدا کردن هر ماده غیرمحلول (رسوب) از هیومیک و فولویک اسید حل شده (محلول) در عصاره قلیایی، تمام حجم سانتریفوژ شد. مواد غیرمحلول، جداسازی و محلول عصاره قلیایی حاوی هیومیک و فولویک اسید به یک ارلن مایر یک لیتری تمیز انتقال داده شد. در مرحله بعد، برای جدا کردن هیومیک اسید از فولویک اسید، هیدروکلریک اسید ۶ مولار به صورت قطره قطره به محیط اضافه شد تا pH محلول به ۱ برسد. لازم به تذکر است که در این مرحله باید pH محلول دقیقاً روی ۱ تنظیم باشد و کم یا زیاد شدن آن با اضافه کردن هیدروکلریک اسید یا سدیم هیدروکسید کنترل می‌شود. در ادامه محلول را به مدت ۱ ساعت بدون حرکت قرار دادیم تا هیومیک اسید رسوب کند. هنگامی که رسوب هیومیک اسید کاملاً از محلول جدا شد، محلول حاوی فولویک اسید داخل یک ارلن مایر تمیز ریخته شد. لازم به ذکر است، در این مرحله می‌توان برای جداسازی دو فاز از سانتریفوژ نیز استفاده کرد. ظرف حاوی رسوب هیومیک اسید درون آون خلاء با دمای ۶۵ درجه سلسیوس قرار گرفت تا به وزن ثابت برسد. ظروف حاوی هیومیک اسید مجدداً وزن شد تا اختلاف وزن لوله خشک و نمونه نهایی، مقدار وزن هیومیک اسید خشک را مشخص سازد. با استفاده از رابطه ۹، مقدار خلوص هیومیک اسید نسبت به ماده اولیه به صورت درصد وزنی ارائه شد. توضیح اینکه، تمام وزن‌ها مربوط به ۱۰ میلی‌لیتر از محلول اولیه می‌باشد. (Lamar *et al.*, 2014; Lamar & Talbot, 2009):

(رابطه ۹)

$$\text{Humic Acid Purity (w/w, \%)} = \frac{\text{Dreid weight of precipitated HA}}{\text{Dreid weight of humate retentates}} \times 100$$

نتایج و بحث

بررسی اثر فشار عملیاتی بر شار تراوه

اثر فشار بر تغییرات شار ترکیبات فولوات در چهار سطح ۵۰، ۱۵۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ کیلو پاسکال در دبی ثابت ۱۵ میلی‌لیتر بر ثانیه بررسی شد که در شکل ۶ نمایش داده شده است. چنانکه مشخص است با گذشت زمان، شار در هر چهار سطح فشار کاهش می‌یابد. افت شار در دقایق اولیه فرآیند با سرعت بیشتری رخ می‌دهد که این روند در فرآیندهای غشایی به علت گرفتگی اولیه غشا پدیده‌ای قابل پیش‌بینی است. کاهش اولیه شار به دلیل تشکیل لایه قطبش غلظتی و ایجاد انواع گرفتگی‌ها در سطح غشا است که باعث کاهش شار تراوه می‌گردد. بدیهی است سرعت و ضخامت

Technology Development Ltd., China) گرفته شد. نمونه‌ها قبل از عکس‌برداری به روش P.V.D یا ترسیب بخار فیزیکی طلا نشانی شد. طلا نشانی نمونه‌ها توسط دستگاه روکش‌دهنده سریع (KYKY-SBC12, KYKY Technology Development Ltd.,) (China) انجام شد. لازم به ذکر است که غشاها به منظور بررسی نمای مقطعی در ازت مایع غوطه ور و سپس شکسته شدند.

تعیین خواص شیمیایی، طیفی و درصد خلوص هیومیک اسید

درصد خاکستر موجود در هیومیک اسید، بوسیله دستگاه کوره مافل (Lengton ECF 12/10) انجام شد. محتوای خاکستر نمونه هیومیک اسید بعد از گداخت نمونه در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس برای ۴ ساعت براساس روش استاندارد ASTM (Ash, D3174) تعیین شد.

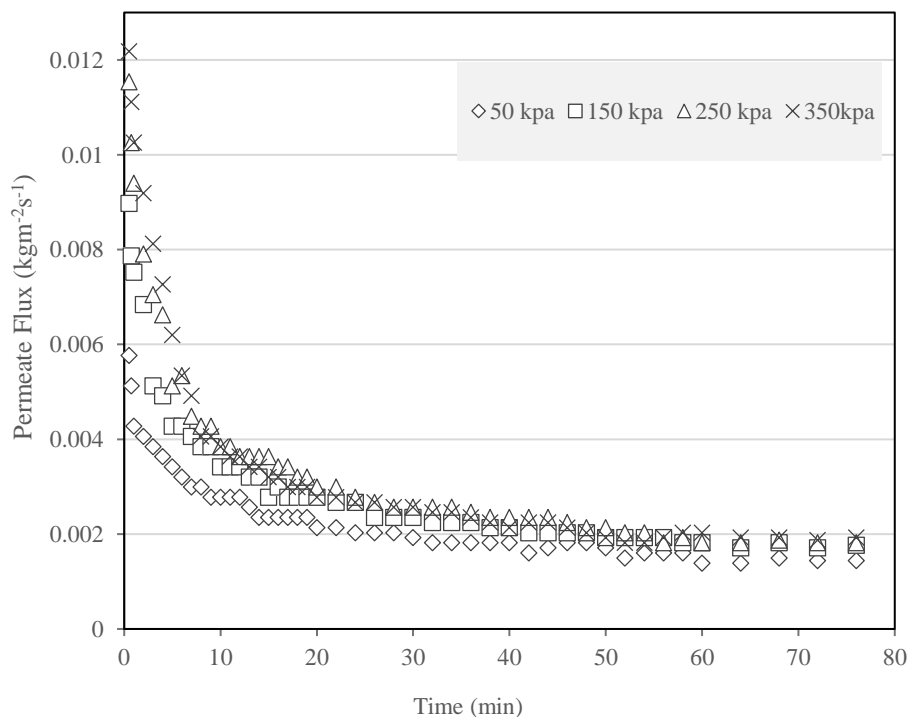
آنالیز طیف‌سنجی نور مرئی-فرابنفش^۱ از هیومیک اسید توسط دستگاه Shimadzu سری UV-2600 با سرعت اسکن متوسط ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر انجام شد. E₄/E₆ نسبت جذب اندازه-گیری شده در ۴۶۵ و ۶۶۵ نانومتر است که به عنوان شاخص هیومیفیکاسیون شناخته می‌شود. برای اندازه‌گیری جذب، ۲۰۰ میلی گرم هیومیک اسید فرآپالایش شده در ۱۰۰۰ میلی لیتر از NaHCO₃ با مولاریته ۰/۰۵ نرمال حل شده و جذب (Abs) با استفاده از دستگاه مذکور اندازه‌گیری شد (Unsal & Ok, 2001). اسیدیته کل هیومیک اسید فرآپالایش شده بر اساس روش رایب و اشنایتر از طریق مقدار جذب شده Ba²⁺ توسط گروه‌های عاملی اسیدی بدست آمد (Wright & Schnitzer, 1959). مقدار گروه‌های عاملی کربوکسیلی (-COOH) بر اساس روش اشنایتر و گوپتا توسط تیتراسیون پتانسیومتری استیک اسید (CH₃COOH) آزاد شده از طریق واکنش با کلسیم استات بدست آمد (Schnitzer & Gupta, 1965). گروه‌های فنولی OH نیز از اختلاف بین اسیدیته کل و اسیدیته گروه‌های کربوکسیلی بدست آمد (Novak *et al.*, 2001).

برای تعیین درصد خلوص هیومیک اسید در نمونه‌های ناتراوه حاصل از فرآیند غشایی از روش آزمون وزن‌سنجی^۲ استفاده شد که در آن مقدار ماده نهایی نسبت به ماده اولیه سنجیده شده و درصد نهایی ترکیب به صورت وزنی/وزنی ارائه می‌شود. روش آزمون وزن‌سنجی به شرح زیر انجام شد (Lamar & Talbot, 2009):

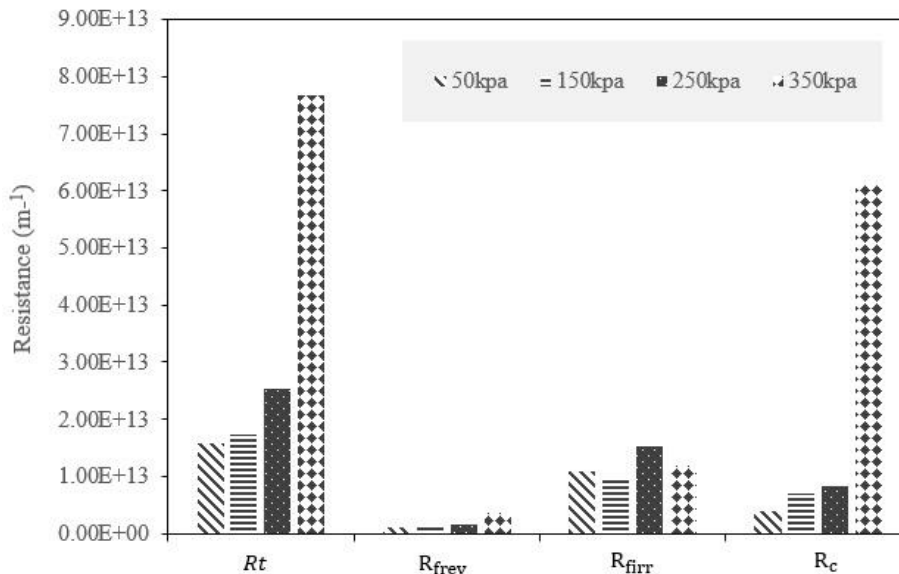
مقداری از نمونه خشک شده هیومات‌های ناتراوه فرآیند غشایی را وزن کرده و وزن نمونه را تا سه رقم اعشار یادداشت می‌کنیم. نمونه وزن شده را با مقدار مشخصی از سدیم هیدروکسید

فرآیند تا فشار ۱۵۰ کیلو پاسکال وابسته به فشار بود، اما در فشارهای بالاتر وابستگی میان این پارامتر و فشار مشاهده نشد. تحقیقات گذشته در پالایش مواد هیومیکی نیز نشان داده است، چنانچه فشار افزایش یابد شار نیز افزایش می‌یابد. نتایج این مطالعه با تحقیقات (Sarlaki *et al.*, 2017) مطابقت دارد. با اعمال فشارهای متفاوت در فرآیند فراپالایش، مقاومت‌های مختلف غشا نیز دچار تغییر شدند که در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش فشار، گرفتگی کل نیز افزایش یافت. زمانی که فشار از ۵۰ به ۱۵۰ کیلو پاسکال، ۱۵۰ و ۲۵۰ کیلو پاسکال، افزایش شار قابل ملاحظه (حدود ۱۱ درصد) نبود و در فشار ۳۵۰ کیلو پاسکال، تفاوتی با فشار ۲۵۰ کیلو پاسکال نبود. علت اینکه در فشار ۳۵۰ کیلو پاسکال افزایش شار قابل ملاحظه نیست آن است که ضخامت لایه کیک ایجاد شده افزایش یافته و قابلیت نفوذ آن کاهش می‌یابد. همچنین دلیل دیگر آن می‌تواند نفوذ میکرو ذرات هیومین و دیگر ناخالصی‌ها به داخل حفرات غشا و در نتیجه انسداد حفرات آن باشد. از طرفی هر چه فشار افزایش می‌یابد، افت فشار سریع‌تر رخ می‌دهد. این کاهش شار نشان افزایش گرفتگی با افزایش فشار است. با گذشت ۴۰ دقیقه از آغاز فرآیند، مقدار شار در هر چهار سطح به هم نزدیک شده و تا پایان فرآیند پایدار باقی ماند. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که شار

تشکیل لایه قطبش غلظتی تحت تاثیر عواملی نظیر اختلاف فشار، سرعت جریان و دما می‌باشد (Ghosh & Balakrishnan, 2003). با گذشت حدود ۴۰ دقیقه از شروع فرآیند، شار به حالت پایا رسید که نشان می‌دهد تا این زمان تمام گرفتگی‌ها رخ داده است. هنگامی که فشار از ۵۰ به ۱۵۰ کیلو پاسکال افزایش یافت، افزایش شار تراوه عبوری قابل ملاحظه (۲۵ درصد) بود. با توجه به اینکه نیروی محرکه فراپالایش غشایی، فشار می‌باشد، انتظار می‌رود که با افزایش فشار، شار به مقدار زیادی افزایش یابد اما در فشار ۲۵۰ کیلو پاسکال نسبت به فشار در سطح ۱۵۰ کیلو پاسکال، افزایش شار قابل ملاحظه (حدود ۱۱ درصد) نبود و در فشار ۳۵۰ کیلو پاسکال، تفاوتی با فشار ۲۵۰ کیلو پاسکال نبود. علت اینکه در فشار ۳۵۰ کیلو پاسکال افزایش شار قابل ملاحظه نیست آن است که ضخامت لایه کیک ایجاد شده افزایش یافته و قابلیت نفوذ آن کاهش می‌یابد. همچنین دلیل دیگر آن می‌تواند نفوذ میکرو ذرات هیومین و دیگر ناخالصی‌ها به داخل حفرات غشا و در نتیجه انسداد حفرات آن باشد. از طرفی هر چه فشار افزایش می‌یابد، افت فشار سریع‌تر رخ می‌دهد. این کاهش شار نشان افزایش گرفتگی با افزایش فشار است. با گذشت ۴۰ دقیقه از آغاز فرآیند، مقدار شار در هر چهار سطح به هم نزدیک شده و تا پایان فرآیند پایدار باقی ماند. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که شار



شکل ۶. اثر تغییرات فشار عملیاتی بر تغییرات شار تراوه ترکیبات فولوات در جداسازی غشایی مواد هیومیکی



شکل ۷. اثر فشار عملیاتی بر انواع مقاومت گرفتگی

اثر فشار بر مکانیسم غالب گرفتگی

به منظور بررسی اثر فشار بر مکانیسم غالب گرفتگی با توجه به مدل هرمیا، منحنی‌های حجم تراوه-زمان رسم شد. با بررسی و مقایسه ضریب خطی شدن (R^2) برای هر نمودار در فشار ۵۰، ۱۵۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ کیلو پاسکال مشاهده شد که منحنی t/v نسبت به v در هر ۴ سطح فشار، بیشترین مقدار R^2 را دارد که نشان دهنده مکانیسم غالب تشکیل لایه کیک بود. دلیل این امر آن است که ذرات ژل مانند هیومیکی عمدتاً بزرگتر از ۵ کیلو دالتون هستند و نمی‌توانند از غشا عبور کنند که با گذشت زمان بر روی هم انباشته شده و لایه کیک تشکیل می‌شود (Said et al., 2015). بنابراین در اکثر طول فرآیند گرفتگی ناشی از تشکیل کیک بر فرآیند حاکم بوده است. نتایج حاصله از شاخص گرفتگی در بخش بعد نیز تایید می‌کند که تشکیل کیک مکانیسم غالب در فرآیند بوده است. پس از آن گرفتگی استاندارد و گرفتگی میانی در تمامی سطوح مکانیسم غالب بودند (جدول ۳).

گفت که در سه سطح فشار (۱۵۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ کیلو پاسکال) در دقایق اولیه فرآیند گرفتگی کامل اتفاق افتاده و با گذشت دقایق اولیه، فرآیند به گرفتگی استاندارد رسیده است. با گذشت حدود ۱۵ دقیقه از فرآیند، گرفتگی میانی بر فرآیند حاکم گردید. پس از گذر از گرفتگی میانی و از حدود دقیقه ۴۰ تا پایان فرآیند شاخص گرفتگی به صفر نزدیک شده و گرفتگی تشکیل کیک بوجود می‌آید که تایید کننده نتایج بخش قبل می‌باشد. گرفتگی کامل در دقایق اولیه فرآیند می‌تواند ناشی از درشت ذرات ژل مانند هیومیکی (بزرگتر از ۵ kDa) باشد که باعث انسداد حفره‌های غشا می‌شود. با گذشت زمان و انباشته شدن هر چه بیشتر ذرات ژل مانند هیومیکی بر روی هم، لایه کیک تشکیل شده است. در فشار ۵۰ کیلو پاسکال و در لحظات اولیه گرفتگی استاندارد رخ داد و با گذشت دقایق اولیه، فرآیند به گرفتگی میانی رسید و پس از آن تا پایان فرآیند گرفتگی تشکیل کیک اتفاق افتاد. دلیل عدم گرفتگی کامل در فشار ۵۰ کیلو پاسکال ناشی از آن است که ذرات ژل مانند هیومیکی با فشار کمی بر سطح غشا منتقل می‌شوند و در نتیجه نمی‌توانند انسداد کامل به وجود بیاورند.

بررسی ریزساختاری گرفتگی غشا توسط آنالیز SEM

به منظور مطالعه گرفتگی دقیق غشا، سطح غشا قبل و بعد از انجام فرآیلایش توسط آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد که در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است در غشای تازه تمامی منافذ باز و فاقد گرفتگی هستند. تصاویر مربوط به غشای فرایند شده در فشارهای ۵۰ و ۳۵۰ کیلو پاسکال با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر نشان داد که تمامی منافذ بسته شده‌اند و ترکیبات هیومیکی بر روی آنها رسوب کرده‌اند. این مشاهدات نیز تایید کننده داده‌های تجربی هستند. بر

جدول ۳. اثر فشار عملیاتی بر رابطه بین زمان (t) و حجم تراوه (v)

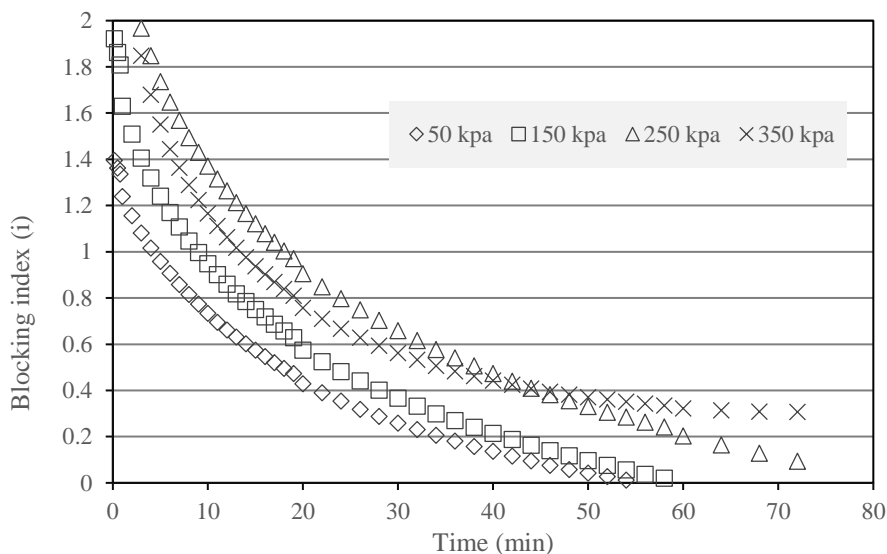
فشار (kpa)	ضریب خطی شدن برای هر نمودار (R^2)		
	t/v vs. t (گرفتگی استاندارد)	t/v vs. v (تشکیل لایه کیک)	$\ln(t)$ vs. v (گرفتگی میانی)
۵۰	۰/۹۶۵۴	۰/۹۹۵۴	۰/۸۵۳۹
۱۵۰	۰/۹۵۳۴	۰/۹۹۳۸	۰/۸۶۸۵
۲۵۰	۰/۹۶۰۴	۰/۹۹۷۵	۰/۸۸۲۱
۳۵۰	۰/۹۵۸۱	۰/۹۹۳۳	۰/۸۹۲۱

اثر فشار بر شاخص گرفتگی

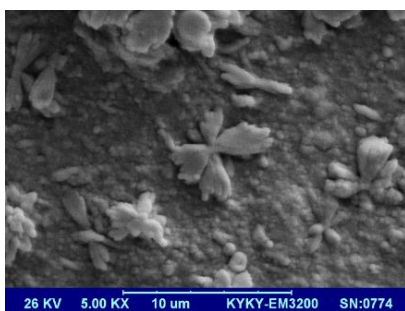
شاخص گرفتگی در یک فرآیند غشایی، گرفتگی غشا را در هر لحظه از زمان فرآیند نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۸ می‌توان

تازه قبل از فرآیند هیچ نوع لایه کیکی وجود ندارد و منافذ غشا به طور کامل باز هستند و در غشای فرآیند شده تمامی منافذ بسته شده‌اند. با افزایش فشار از ۵۰ تا ۳۵۰ کیلو پاسکال ضخامت لایه کیک تشکیل شده از ۲۴/۳۵ در فشار ۵۰ به ۷۴/۵۳ میکرون در فشار ۳۵۰ افزایش یافت. این افزایش ضخامت لایه کیک تایید کننده نتایج به دست آمده از مقاومت‌های مختلف می‌باشد که در آن با افزایش فشار مقاومت لایه کیک تشکیل شده افزایش یافته بود.

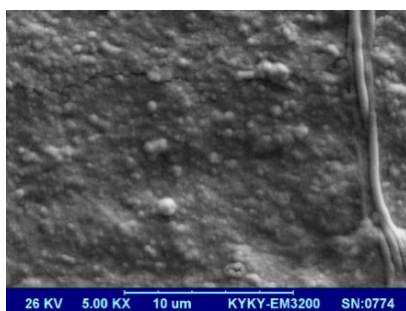
اساس داده‌های تجربی، تشکیل کیک، مکانیسم غالب گرفتگی تشخیص داده شد و تا انتهای فرآیند نیز این مکانیسم به عنوان مکانیسم غالب باقی ماند. تصویر مقاطع عرضی غشای پلی سولفون قبل و بعد از انجام فرآیند در شکل ۱۰ نمایش داده شده است. با بررسی تصویر غشای تازه و مقایسه آن با غشاهای فرآیند شده می‌توان به ضخامت و تراکم لایه کیک تشکیل شده بر روی سطح غشای پی برد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بر روی سطح غشای



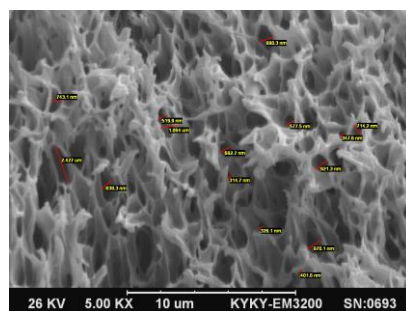
شکل ۸. تغییرات شاخص گرفتگی نسبت به زمان در اثر تغییرات فشار عملیاتی



(ج)

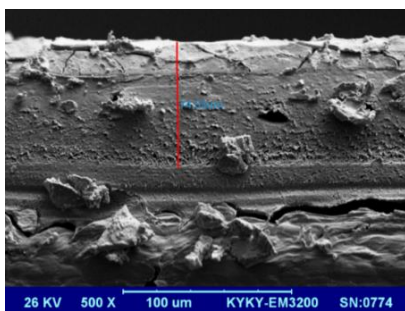


(ب)

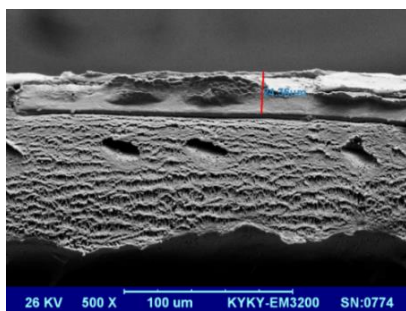


(الف)

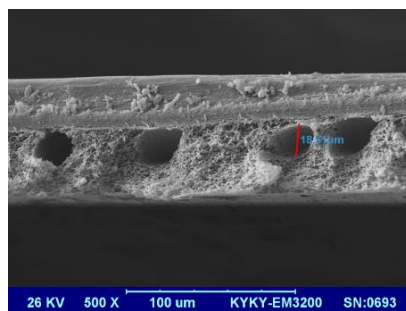
شکل ۹. تصاویر سطح غشا (الف) غشای تازه (ب) غشای فرآیند شده در فشار ۵۰ کیلو پاسکال (ج) غشای فرآیند شده در فشار ۳۵۰ کیلو پاسکال.



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۱۰. تصاویر مقطع عرضی غشا (الف) غشای تازه (ب) غشای فرآیند شده در فشار ۵۰ کیلو پاسکال (ج) غشای فرآیند شده در فشار ۳۵۰ کیلو پاسکال.

است (Fuentes *et al.*, 2006). مقدار اسیدیته کل هیومیک اسید فراپالایش شده با غشا از ۱۲/۸ در فشار ۵۰ کیلو پاسکال تا ۹/۹ در فشار ۳۵۰ کیلو پاسکال متغیر و با روند کاهشی حاصل شد. اسیدیته برای مطالعه (Unsal & Ok (2001) مقدار ۱۳/۵ و برای (Novak *et al.* (2001) مقدار ۷/۴ برای هیومیک اسید ناتراوه و (Ritchie & Perdue (2003) بدست آمده است (۹/۷۷). مقدار درصد خلوص هیومیک اسید در ناتراوه‌های فرآیند غشایی نشان داد که هیومیک اسید دارای درصد خلوصی بین ۸۲/۴۵ تا ۸۷/۸ درصد می‌باشد. با افزایش فشار از ۵۰ تا ۲۵۰ کیلو پاسکال مقدار درصد خلوص هیومیک اسید موجود در ناتراوه ۶/۱۱ درصد افزایش پیدا کرده است که معنی‌دار نیست. این افزایش ناشی از آن است که با افزایش فشار، شار تراوه ترکیبات فولوات افزایش و ناخالصی‌های غیرآلی بیشتری از ناتراوه جداسازی می‌شود. تحقیقات غشایی در مورد هیومیک اسید بر اساس جدول ۱ و گزارش مقدار خلوص ۱۰ و ۲۵ درصد هیومیک اسید به ترتیب در نمونه‌های استخراج شده از پسماند کمپوست قارچ و لجن هضم شده و مقایسه آن با مقادیر این تحقیق نشان می‌دهد که استفاده از فراپالایش غشایی با غشای پلی سولفون ۵ کیلو دالتون نقش بسیار معنی‌داری بر افزایش خلوص و کیفیت محصول هیومیک اسید در مواد استخراج شده را دارد. همچنین نتایج این مطالعه با مطالعه (Sarlaki *et al.* (2017) مطابقت دارد. آنها در مطالعات خود مقدار ۹۲/۲۶ درصد خلوص هیومیک را در نمونه‌های استخراج شده از زغال سنگ‌های نارس با استفاده از غشای فراپالایه پلی سولفون را گزارش دادند (Sarlaki *et al.*, 2017).

آنالیز خواص هیومیک اسید

نتایج حاصل از آنالیز خواص هیومیک اسید شامل محتوای خاکستر، شاخص هیومیفیکاسیون E₄/E₆، گروه‌های عاملی و درصد خلوص نهایی هیومیک اسید در ناتراوه‌های هیومات در جدول ۴ آورده شده است. نتایج محتوای خاکستر نشان داد که تغییرات فشار در سامانه تاثیر معنی‌داری بر محتوای خاکستر ندارد. با این حال، استفاده از غشا مقدار آن را تا مقدار ۱/۵ درصد در فشار ۲۵۰ کیلو پاسکال کاهش داد. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که هیومیک اسیدهای حاصله از منابع کمپوستی مقداری بالای ۵ درصد دارند که با مقایسه با این مطالعه و جداسازی با غشا، مقداری قابل قبول حاصل شده است. در تحقیقات پیشین مقدار محتوای خاکستر ۱۱/۴۵ درصد برای هیومیک اسیدهای حاصل از ناتراوه و مقدار ۰/۷۳ برای هیومیک اسیدهای حاصل از تراوه با غشای ۵۰ کیلو دالتون گزارش شد (Novak *et al.*, 2001). نتایج طیف‌سنجی UV برای تعیین شاخص هیومیفیکاسیون E₄/E₆ مقادیر بین ۵/۸۳ در فشار ۵۰ کیلو پاسکال تا ۴/۱۸ در فشار ۳۵۰ کیلو پاسکال نشان داد. همچنین روند کاهشی برای این مقدار با توجه به افزایش فشار در سامانه حاصل شد. قابل ذکر است که شاخص هیومیفیکاسیون با وزن مولکولی هیومیک اسید و چگالندگی هسته‌های آروماتیک در ساختار هیومیک اسید رابطه معکوس دارد (Novak *et al.*, 2001). در مطالعات پیشین مقدار شاخص هیومیفیکاسیون مقدار ۵/۷۵ بدون استفاده از غشا (Unsal & Ok, 2001) و با استفاده از غشا مقدار ۵/۷۱ برای هیومیک اسید حاصل از ناتراوه و مقدار ۱۳/۳ برای هیومیک اسید حاصل از تراوه گزارش شده‌اند (Novak *et al.*, 2001). مقدار استاندارد شاخص هیومیکی شدن در مطالعات ۴/۹ گزارش شده

جدول ۴. اثر فشار عملیاتی بر خواص شیمیایی، طیفی و درصد خلوص هیومیک اسید حاصل از فرآیند فراپالایش غشایی

درصد خلوص هیومیک اسید در ناتراوه‌های هیومات، (w/w, %)	گروه‌های عاملی، (meq g ⁻¹)		شاخص هیومیفیکاسیون، E ₄ /E ₆	محتوای خاکستر، (%)	فشار، (kpa)
	-COOH	اسیدیته کل			
۸۲/۴۵	۲/۲	۱۲/۸	۵/۸۳	۳/۵	۵۰
۸۵/۳۶	۴/۴	۱۱/۱	۵/۱	۲/۸	۱۵۰
۸۷/۸	۵/۹	۱۰/۲	۴/۲۵	۱/۵	۲۵۰
۸۶/۳	۶/۱۲	۹/۹	۴/۱۸	۲/۱	۳۵۰

شده، فشار ۲۵۰ کیلو پاسکال را می‌توان به‌عنوان فشار مناسب جهت جداسازی ترکیبات هیومیکی انتخاب کرد. با توجه به شوری و ناخالصی‌های غیر آلی موجود در پسماند کمپوست قارچ و همچنین الزامات استفاده از کودهای آلی هیومیکی با خواص کیفی مناسب برای مصارف کشاورزی و با توجه به نتایج موثر جداسازی با غشا در این مطالعه، استفاده از فناوری‌های غشایی برای تولید و پالایش کودهای هیومیکی به منظور بهبود کیفیت محصول نهایی پیشنهاد می‌شود.

نتیجه‌گیری کلی

در این مطالعه بررسی اثر فشار عملیاتی بر خواص شیمیایی، طیفی و درصد خلوص هیومیک اسید نشان داد که می‌توان با جداسازی ترکیبات فولوات و ناخالصی‌های غیرآلی از هیومات‌های قلیایی با استفاده از سامانه فراپالایش غشایی محصول هیومیک اسید با خواص مطلوب و نزدیک به هیومیک اسید استاندارد حاصل نمود. با توجه به نتایج مربوط به عملکرد سامانه جداسازی غشایی و خواص هیومیک اسید فراپالایش

REFERENCES

- Cassano, A., Conidi, C., Drioli, E. (2010). Physicochemical parameters of cactus pear (*Opuntia ficus-indica*) juice clarified by microfiltration and ultrafiltration processes, *Desalination*, 250, 1101–1104.
- Curtin, J.S. & Mullen, G.J. (2007). Physical properties of some intensively cultivated soils of Ireland amended with spent mushroom compost. *Land Degradation & Development*, 18(4), 355-368.
- Doskocil, L., Burdíkóvá-Szewieczková, J., Enev, V., Kalina, L., Wasserbauer, J. (2017). Spectral characterization and comparison of humic acids isolated from some European lignites. *Fuel*, 213, 123–132.
- Fuentes, M., Gaitano, G. G. & Mina, J. M. G. (2006), "The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts", *Org. Geochem.* 37, 1949-1959.
- Ghosh, A. M. & Balakrishnan, M. (2003). Pilot demonstration of sugarcane juice ultrafiltration in an Indian sugar factory. *Journal of Food Engineering*, 58(2), 143-150.
- Hamid, N. A. A. Ismail A. F. Matsuura T. Zularisam, A. W. Lau W. J. Yuliwati, E. & Abdullah M. S. (2011). Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSF/TiO₂) ultrafiltration membranes for humic acid removal. *Desalination*, 273(1), 85-92.
- Hao, Y. Moriya, A. Maruyama, T. Ohmukai, Y. & Matsuyama, H. (2011). Effect of metal ions on humic acid fouling of hollow fiber ultrafiltration membrane. *Journal of membrane science*, 376(1), 247-253.
- Hermia, J. (1982). Constant pressure blocking filtration laws-application to power law non-Newtonian fluid, *Transaction of Institute of Chemical Engineers*, 60, 183-190.
- Hwang, L. L. Tseng, H. H. & Chen J. C. (2011). Fabrication of polyphenylsulfone/polyetherimide blend membranes for ultrafiltration applications: The effects of blending ratio on membrane properties and humic acid removal performance. *Journal of membrane science*, 384(1), 72-81.
- Janos, P. and Tokarova, V. (2002). Characterization of coal-derived humic substances with the aid of low-pressure gel permeation chromatography. *Fuel*, 81, 1025-1031.
- Katsoufidou, K. Yiantsios, S. G. & Karabelas, A. J. (2005). A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: experiments and modeling. *Journal of Membrane Science*, 266(1), 40-50.
- Lamar, R.T. and Talbot, K.H. (2009). Critical comparison of humic acid test methods, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 40(15): 2309-2322.
- Lamar, R.T., Olk, D.C., mayhew, L and Bloom, P.R. (2014). A new standardized method for quantification of humic and fulvic acids in humic ores and commercial products. *Journal of AOAC International*, 94 (3): 1-10.
- Li, H. Li, Y. Zou, S. & Li, C. (2014). Extracting humic acids from digested sludge by alkaline treatment and ultrafiltration. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 16(1), 93-100.
- Lou, Z., Sun, Y., Bian, S., Baig, S.A. Hu, B., Xu, X. (2017). Nutrient conservation during spent mushroom compost application using spent mushroom substrate derived biochar, *Chemosphere*, 169, 23-31.
- Mirsaeedghazi, H., Mousavi, S.M., Emam-Djomeh, Z., Rezaei, K., Aroujalian, A. and Navidbakhsh, M. (2012). Comparison between ultrafiltration and microfiltration in the clarification of pomegranate juice. *Journal of Food Process Engineering*, 3 (5), 424–436.
- Nardi, S., Pizzeghello, D., Bragazza, L., Gerdol, R. (2003). Low-molecular-weight organic acids and hormone-like activity of dissolved organic matter in two forest soils in n Italy. *Journal of Chemical Ecology*. 29(7), 1-16.
- Ng, C. Y., Mohammad, A. W., Ng, L. Y. (2014). Jahim, J. M., Membrane fouling mechanisms during ultrafiltration of skimmed coconut milk, *Journal of Food Engineering*, 142, 190–200.
- Novak, J., Kozler, J., Janos, P., Cezikova, J., Tokarova, V., Madronova, L. (2001). Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field I. Preparation and characterization. *Reactive & Functional Polymers*, 47, 101–109.
- Prosyolkov, N.V., Glukhovtsev, V.E., Kapkin, N.V., Chestyunin, S.V., Kalinin, A.N., Panov, O.A., Filippov, V.A., Filyanov, V.I., Novikov. A.V. (2013). A method of production of humic acid concentrate from brown coal and a line for humic acid concentrate production. Russian Patent RU 2473527.
- Rasmussen, Hans W., George, St., Lawrence H. Allen, Hemet, CA. (2001). Method for producing calcium fulvate from humus material. United States Patent. Patent No: US Patent, 6,204,396 B1.
- Ritchie, J. D. & Perdue, E. M. (2003). Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochim. Cosmochim Acta*, 67, 85-96.
- Said, M. Ahmad, A. Mohammad, A. W. Nor, M. T. M. & Abdullah S. R. S. (2015). Blocking mechanism of PES membrane during ultrafiltration of POME. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 182-188.
- Sarlaki, E. (2015). Separation of Humic and Fulvic Acid from Lignite Coals by Using of Membrane Ultrafiltration Process. M.Sc. Thesis. College of Abouraihan. University of Tehran. (In Farsi).
- Sarlaki, E., and Sharif, A. P. (2017). Effects of centrifuge pre-treatment on membrane ultrafiltration of coal-derived humic alkaline extracts. *Iranian journal of biosystem engineering*, 48(2), 273-283. (In Farsi).

- Sarlaki, E., and Sharif, P.A, Kianmehr, M. H., Mirsaeedghazi, H. (2017). Effect of Processing Temperature on Membrane Ultrafiltration of Lignite coals-derived Humic Alkaline Extracts, Membrane Performance and Humic Acid Purity. *Iranian journal of biosystem engineering*, 48(4), 475-489. (In Farsi).
- Sarlaki, E., Sokhandan Toomaj, M., Sharif Paghaleh, A., Kianmehr, M., Nikousefat, O. (2019a). Extraction of Humic Acid from Lignite Coals using Stirred Tank Reactors (STRs): Assessment of Process Parameters and Final Product Charaterization. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 50(5), 1111-1125. (In Farsi).
- Sarlaki, E., Sharif Paghaleh, A., Kianmehr, M. H., & Asefpour Vakilian, K. (2019b). Extraction and purification of humic acids from lignite wastes using alkaline treatment and membrane ultrafiltration. *Journal of Cleaner Production*, 235, 712–723.
- Sarlaki, E., Sharif Paghaleh, A., Kianmehr, M. H., Shakiba, N., Asefpour Vakilian, K. & Mirsaeedghazi, H. (2019c). Post-treatment of lignite-derived humate alkaline extracts using membrane-based technology for high-purity humic acid production. *Journal of Environmental Science and Technology*, doi: 10.22034/jest.2019.36816.4333. (In Farsi).
- Schnitzer, M. & Gupta, U.C. (1965). Determination of acidity in soil organic matter, *Soil Science Society of America*, 29, 27-277.
- Shakiba, N. (2016). Investigation of the effective parameters on separation and purification of humic acid from the *Leonardite humate* using a proper filter. M.Sc. Thesis. College of Abouraihan. University of Tehran. (In Farsi).
- Shao, J. Hou, J. & Song, H. (2011). Comparison of humic acid rejection and flux decline during filtration with negatively charged and uncharged ultrafiltration membranes. *Water research*, 45(2), 473-482.
- Sharif, A. P., Sarlaki, E., Kianmehr, M. H., Shakiba, N. (2017). Study of Spectral, Structural and Chemical characteristics of Humic Acids Isolated from Coalfield of Iran. *Iranian journal of soil and water research*, 48(5), 1145-1158. (In Farsi).
- Shi, X., Tal, G., Hankins, N. P., Gitis, V. (2014). Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 1, 121-138.
- Sun, Z., Tang, B., Xie, H. (2015). Treatment of Waste Gases by Humic Acid. *Energy& Fuels*, 29(3), 1269–1278.
- Unsal, T. & Ok, S.S. (2001). Description of characteristics of humic substances from different waste materials, *Bioresource Technology*, 78(3), 239-42.
- Van Dyke, D. C. Nielson, A. S. Sutton, B. Davies, D. & Adams, L. B. (2014). *U.S. Patent No. 8,641,797*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Wright, J.R. & Schnitzer, M. (1959). Oxygen-containing functional groups in the organic matter of a podzol soil, *Nature*, 1462–1463.
- Yue, D. Han, B. Qi, G., & Cheng, Y. (2011). Recovery of humic substances from landfill leachate via 2500 Da ultrafiltration membrane. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 145, 737-746.
- Zara, M., Z. Ahmad, J. Akhtar, K. Shahzad, N. Sheikh, and S. Munir. (2017). Extraction and characterization of humic acid from Pakistani lignite coals. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39 (11), 1159-1166.
- Zhao, C. Xue, J. Ran, F. & Sun, S. (2013). Modification of polyethersulfone membranes—a review of methods. *Progress in Materials Science*, 58(1), 76-150.