

## اثر دمای فرآیند بر فرآپالایش غشایی ترکیبات قلیایی هیومیک استخراچ شده از زغال سنگ های نارس، عملکرد

### جداسازی غشا و درصد خلوص محصول نهایی هیومیک اسید

احسان سرلکی<sup>۱</sup>، علی شریف پاقلعه<sup>۲</sup>، محمد حسین کیان مهر<sup>۳</sup>، حسین میرسعید قاضی<sup>۴</sup>

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران

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

۳. استاد، گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران

۴. دانشیار، گروه مهندسی فناوری صنایع غذایی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۲۷ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۶/۵/۲۵ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۵/۲۵)

### چکیده

جداسازی ترکیبات فولوات و ناخالصی های غیرآلی از محلول های قلیایی هیومیک، به دلیل تاثیر بر بهبود کیفیت و درصد خلوص محصول نهایی هیومیک اسید، از اهمیت بالایی برخوردار است. بدین منظور، در این پژوهش، از یک سامانه غشایی برای جداسازی ترکیبات فولوات از محلول های هیوماتی حاصل از استخراج قلیایی زغال سنگ های نارس، استفاده شده است. در این سامانه، از یک غشای پلیمری فرآپالایه از جنس پلی سولفون و با اندازه حفرات ۵ kDa در یک ماژول قاب و صفحه ای بهره گرفته شد. اثر دمای فرآیند (۳۵، ۴۵ و ۵۵°C) بر عملکرد غشا شامل شار تراوه فولوات، درصد گرفتگی و مقاومت های غشا ( $R_T$  و  $R_f$ )، مدل های گرفتگی هرمیا، شاخص بلوکه شدن (i) و مورفولوژی لایه های گرفتگی ارزیابی گردید. نهایتاً اثر دمای فرآیند بر درصد خلوص هیومیک اسیدهای فرآپالایش شده از ناتراوه های هیومات با آزمون گراویمتری تعیین گردید. یافته های این پژوهش نشان داد که با افزایش دما از ۳۵ تا ۵۵°C، میزان شار تراوه فولوات ۳۸٪ افزایش می یابد. در اثر افزایش دمای فرآیند، رفتار دوگانه ای در گرفتگی و مقاومت های غشا مشاهده شد. براساس نتایج تئوری مدل های گرفتگی هرمیا، مکانیسم گرفتگی تشکیل کیک در دمای ۳۵°C، غالب گرفتگی گزارش شد اما با افزایش دما به ۴۵ و سپس ۵۵°C، مکانیسم گرفتگی میانی در فرآیند برقرار شد. نتایج شاخص بلوکه شدن (i)، نشان داد که گرفتگی های استاندارد و کامل منافذ غشا، در دماهای بالاتر، زودتر رخ می دهند. همچنین، بررسی گرفتگی ریزساختارهای غشا توسط آنالیز SEM نشان داد که با افزایش دما، میزان کیک تشکیل شده بروی سطح غشا حدود ۶۱٪ کاهش می یابد اما منافذ غشا با افزایش دما بلوکه می شوند. نتایج آنالیز گراویمتری نیز نشان داد که بالاترین درصد خلوص هیومیک اسید (۹۲/۲۶٪) از هیومات های ناتراوه در دمای ۳۵°C حاصل شد و با افزایش دما در سامانه غشایی، اثر معنی داری بر درصد خلوص هیومیک اسید مشاهده نمی شود.

**واژه های کلیدی:** جداسازی غشایی، ترکیبات فولوات، دما، درصد خلوص، هیومیک اسید، زغال سنگ های نارس.

### مقدمه

حلال های قلیایی سدیم و پتاسیم هیدروکسید است. بر این اصل، ترکیبات هیومیک به سه دسته هیومیک اسید (محلول در محیط قلیا و نامحلول در محیط اسیدی)، فولویک اسید (محلول در هردو محیط قلیا و اسیدی) و هیومین (نامحلول در هردو محیط قلیا و اسیدی) تقسیم بندی می شوند (Canieren et al., 2017). هیومیک اسیدها، یک ماده اولیه با ارزش برای طیف وسیعی از محصولات هستند. از هیومیک اسیدها، در صنایع مختلفی از قبیل کشاورزی، صنایع شیمیایی/الکتروشیمیایی، در زمینه محیط زیست برای حذف آلودگی ها به دلیل دارا بودن خواص کامپلکس با کاتیون های فلزی، در حوزه پزشکی و

هیومیک اسید، بیوپلیمر و ماکرومولکولی با ساختار آروماتیک و با وزن مولکولی بالاست که از ترکیبات هیومیک موجود در مواد آلی توزیع شده در منابع خاکی، پیت و ساپروپل ها، آب های طبیعی و انواع زغال سنگ های لئوناردیت، لیگنیت و قهوه ای وجود می آید (Savel'eva et al. 2017; 2015). مهم ترین و تجاری ترین روش استخراج ترکیبات هیومیک، بر اساس حلالیت آنها در محیط های قلیایی (فرآیند لیچینگ) با

توزیع وزن مولکولی مواد، ترکیبات هیومیکی با وزن مولکولی کمتر از ۵ kDa به عنوان فولوات (فولویک اسید) و ترکیبات با وزن مولکولی بیش تر از ۵ kDa به عنوان هیومات (هیومیک اسید) شناخته می‌شوند (Melo *et al.*, 2015; Leenheer & Croue, 2003; Schafer, 2001). فولوات‌ها یکی از اجزای استخراج‌های قلیایی هیومیکی هستند که کاربردهای متفاوتی نسبت به هیومات‌ها دارند. براساس مطالعات انجام شده، فولوات‌ها با وزن مولکولی پایین (۳۵۰۰ دالتون)، می‌توانند انتقال فلزات فعال‌کننده اکسیداسیون احیا<sup>۳</sup> را تحریک ببخشند و یا آلودگی‌های به‌دام افتاده در ریزمنافذ خاک را پالایش کنند (Yang & Jiang, 2016). همچنین فولوات‌ها به‌عنوان جاذب فلزات سنگین، بهبوددهنده تعادل‌های الکتروشیمیایی اکسیداسیون و تجزیه در سامانه‌های ارگانیک و به‌عنوان محرک‌های زیستی<sup>۴</sup> برای تولید ROSها<sup>۵</sup> و فعال‌ساز آنزیم‌های اولیه در مصارف کشاورزی استفاده می‌شوند (Garcia *et al.*, 2016). نقش ترکیبات فولوات با وزن مولکولی پایین بر فعالیت‌های شبه‌هورمونی در فرآیندهای شیمیایی خاک‌ها از طریق ایجاد کامپلکس با فلزات و واکنش‌های تبادل لیگاند در سطح خاک تشریح شده است (Nardi *et al.*, 2003). محققان نشان داده‌اند که ترکیبات فولوات با اندازه بسیار کوچک، فرآیندهای بیوشیمیایی مختلفی مانند بهره‌وری نیترات، فعالیت آنزیم‌های ATPase و فعالیت‌های شبه‌هورمونی را در خاک و گیاهان تحریک می‌بخشند. گذشته از کاربردهای کشاورزی، فولوات‌ها توانایی بسیار زیادی در درمان بیماری‌هایی که از آسیب رادیکال‌های آزاد اکسیژنه مانند آرتروز، سرطان، زخم معده و روماتیسم بوجود می‌آیند، دارند (Uysal *et al.*, 2013). بنابراین زمانی که فولوات‌ها و در نتیجه فولویک اسید در مقیاس‌های بالا تولید می‌شوند، خیلی مهم است که به‌طور موثر جداسازی و پالایش شوند.

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 شفاف‌سازی آب‌میوه‌ها، تولید لبنیات و صنایع داروسازی استفاده می‌شوند (Shi *et al.*, 2014). به‌طور کلی، فرآیندهای غشایی شامل میکروپالایش<sup>۶</sup> (MF)، فراپالایش<sup>۷</sup> (UF)، نانوپالایش<sup>۸</sup>

زیست‌داروها<sup>۱</sup> به‌دلیل خواص آنتی‌اکسیدانی، ضدالتهابی، آنتی‌ویروسی، ضدسرطانی و آنتی‌باکتریایی‌شان و بالابودن گروه‌های عاملی فنولی، کربوکسیلی، هیدروکسیلی و کوئینون در ساختارشان استفاده می‌شود (Chen *et al.*, 2012; Sun *et al.*, 2005; Malcolm, 1976; Pena-Mendez *et al.*, 2015). خواص ویژه هیومیک اسیدها، میزان کیفیت و درصد خلوص آنها که به‌طور مستقیم به منبع اولیه و روش‌های تولید آنها بستگی دارد، کاربردشان را در صنایع مختلف تعریف می‌کند. در جدول ۱، چند مورد از مطالعات انجام‌گرفته در راستای استخراج هیومیک اسیدها از انواع زغال‌سنگ همراه با میزان خلوص‌شان آورده شده است. همان‌طور که از جدول ۱ مشاهده می‌شود، هیومیک اسید با درصد خلوص‌های ۲۰ تا ۹۵ درصد از انواع زغال‌سنگ پالایش شده است. به‌طور کلی، میزان خلوص هیومیک اسید به روش‌های تولید آن بستگی دارد. اما نقاط ضعفی که در این روش‌ها وجود دارد شامل: استفاده از مقادیر زیادی معرف‌های شیمیایی منعقد و کمپلکس‌کننده، استفاده از فرآیند پالایش نمک‌زدایی الکتروسیته دیالیز<sup>۲</sup>، استفاده از تجهیزات گوناگون شامل انواع راکتورها، فیلتراسیون چندگانه، فیلترپرس و تجهیزات فراصوت و پلیمرایزکننده در فرآیند استخراج و پالایش که در مجموع باعث پیچیده‌شدن، افزایش هزینه‌ها و طولانی‌شدن فرآیند می‌شوند؛ 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.

جدول ۱. درصد خلوص هیومیک اسیدهای استخراج‌شده از انواع زغال‌سنگ

مرجع	نوع زغال‌سنگ	میزان خلوص هیومیک اسید
Rasmussen & George, (2001)	لئوناردیت‌های ایالت داکوتای شمالی	بیش از ۹۵٪
Chen <i>et al.</i> , (2012)	لیگنایت‌های چین	۹۵٪
Prosyolkov <i>et al.</i> , (2013)	زغال‌سنگ‌های قهوه‌ای روسیه	۴۰، ۷۰ و ۹۰٪
Shakiba, (2016)	زغال‌سنگ‌های نارس ایران	۲۴٪
Zara <i>et al.</i> , (2017)	لیگنایت‌های پاکستان	۲۰ تا ۲۹/۶٪

از طرفی، براساس گزارش‌های آمده در مقالات و طیف

3. Redox-active  
4. Biostimulants  
5. Reactive Oxygen Specie  
6. Microfiltration  
7. Ultrafiltration  
8. Nanofiltration

1. biomedicine  
2. Electricity desalting dialysis

مشخص هستند که با مقاومت کل ( $R_T$ ) نشان داده می‌شوند. مقاومت کل ( $R_T$ ) شامل چندین مقاومت مجزا هستند: مقاومت ذاتی غشا ( $R_{fm}$ )، مقاومت گرفتگی ( $R_f$ ) و مقاومت کیک ( $R_c$ ). هر کدام از این مقاومت‌ها با تغییر در پارامترهای فرآیند، تغییر می‌یابند (Nourbakhsh et al., 2014).

دما یکی از مهم‌ترین فاکتورهای انتقال جرم در فرآیندهای جداسازی غشایی است. در حقیقت مطالعات متعددی نشان داده‌اند که دمای فرآیند یک اثر معنی‌دار بر عملکرد جداسازی دارند. براساس یافته‌های محققان، غشاهای پلیمری در برابر تغییرات دمای خوراک بسیار حساس هستند (Goosen et al., 2002). یافته‌ها نشان داده‌اند که با افزایش دمای خوراک از ۲۰ به ۴۰°C، مقدار شار تراوه ۶۰٪ افزایش می‌یابد. محققان، دلیل شار افزایش یافته با افزایش دمای خوراک را به انبساط حرارتی ماده سازنده غشاها و کاهش ویسکوزیته خوراک نسبت داده‌اند (Xie et al., 2013). محققان در مطالعه‌ای از اثر دما بر روی شارپذیری غشاهای نانوپالایه، نشان دادند که افزایش دما، به دلیل انبساط حرارتی مواد سازنده پلیمر و لایه‌های فعال فیلم-نازک غشاها، متوسط اندازه حفرات غشا را افزایش و دانسیته منافذ را کاهش می‌دهد (Sharma et al., 2003). محققان در پژوهش دیگری، پارامترهایی مانند شعاع حفرات غشا، ضریب نفوذ و ضریب انتقال جرم در غشاهای نانوپالایه NF270 را در دماهای مختلف ارزیابی نمودند. نتایج آنها نشان داد که با افزایش دما از ۲۰ تا ۴۰°C، متوسط شعاع حفرات غشا از ۰/۳۹ به ۰/۴۴ نانومتر به دلیل انبساط حرارتی لایه‌های غشای پلی‌آمید افزایش می‌یابد (Dang et al., 2014) و یا در مطالعه دیگر، افزایش دما از ۲۰ تا ۴۰°C باعث افزایش ۹٪ متوسط شعاع حفرات از غشای ۵ کیلودالتونی پلی‌سولفون شد (Amar et al., 2009, 2007). محققان همچنین نشان داده‌اند که با افزایش دمای فرآیند به دلیل انبساط حرارتی اجزای سازنده غشا مواردی از قبیل قطر منافذ، ضخامت و تخلخل غشاهای نانوپالایه می‌توانند تحت تاثیر قرار بگیرند (Sharma & Chellam, 2005; Tsuru et al., 2000). البته باید به این نکته توجه نمود که افزایش دمای خوراک خاصیت نفوذپذیری غشا را افزایش می‌دهد که دلیل آن می‌تواند کاهش ویسکوزیته خوراک باشد.

مطالعات پیشین نشان می‌دهند که در مقایسه با هیومات‌ها، ترکیبات فولوات به دلیل اندازه و وزن مولکولی پایین‌شان، نقش مهم‌تری در کمک به فعالیت‌های بیولوژیکی و متابولیکی گیاهان دارند. بنابراین جداسازی فولوات‌ها از ترکیبات هیومیکی از اهمیت بالایی برخوردار است. با توجه به دانش

(NF) و اسمز معکوس<sup>۱</sup> (RO) هستند که بر اساس اختلاف در نیرو محرکه فرآیند، وزن مولکولی و اندازه منافذ غشا از یکدیگر متمایز می‌شوند (Cassano et al., 2010; 2007). فرآپالایش غشایی یکی از انواع فرآیندهای غشایی است که در آنها از غشای فرآپالایه متخلخل در فشارهای عملیاتی ۱ تا ۱۰ بار و با اندازه حفرات بین ۰/۱ تا ۰/۱ میکرون (معادل ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر) برای جداسازی و تفکیک موادی مانند کلونیدهای کوچک، ماکرومولکول‌ها، ویروس‌ها و پلی‌ساکاریدها استفاده می‌شود (Mirsaeedghazi et al., 2012; Ng et al., 2014).

مطالعات غشایی برای فرآوری محصول هیومیک اسید از زغال‌سنگ‌ها در سال ۲۰۰۱ انجام گرفت. Novak et al. (2001) هیومیک اسید را از زغال‌سنگ‌های قهوه‌ای منطقه بومیان شمالی<sup>۲</sup> در جمهوری چک به روش‌های مختلف مانند استخراج قلیایی<sup>۳</sup>، ته‌نشینی/فیلتراسیون<sup>۴</sup>، ته‌نشینی اسیدی<sup>۵</sup> و همچنین با روش جداسازی غشایی<sup>۶</sup> استخراج نمودند. آنها، در روش جداسازی غشایی، از یک غشای پلی‌سولفون (GR 51 polysulphone membrane) با اندازه حفرات ۵۰ kDa استفاده نمودند. جداسازی غشایی در دمای ۴۰ تا ۵۰°C انجام شد. یافته‌های آنها نشان داد که جداسازی غشایی نسبت به دیگر روش‌ها در کاهش محتوای خاکستر هیومیک اسیدها بسیار موثر است. همچنین آنها نشان دادند که روش‌های فیلتراسیون غشایی باعث کاهش وزن مولکولی زیاد اجزا شده و میانگین وزن مولکولی ترکیبات هیومیکی را کاهش می‌دهد که می‌تواند برای کاربردهای کشاورزی مفید باشند. آنها نتیجه گرفتند که با بکارگیری فرآیندهای جداسازی غشایی، می‌توان هیومیک اسیدهای خاکستری به همراه ناخالصی‌های غیرآلی را از ترکیبات هیومیکی جداسازی نمود و یک محصول با خلوص و کیفیت بالا را برای کاربردهای پزشکی و داروسازی، تولید و فرآپالایش نمود. همچنین فرآیندهای جداسازی غشایی، به طور معنی‌داری بر حلالیت محصولات هیومیکی اثر گذارده و حلالیت آنها را در آب افزایش می‌دهد (Janos & Tokarova, 2002).

با وجود فواید و سودمندی‌های متعددی که فرآیندهای غشایی دارند، عملکرد و بهره‌برداری از آنها، توسط کاهش شار نسبت به زمان تحت تاثیر قرار می‌گیرد که از آن به عنوان پدیده گرفتگی غشا یاد می‌شود. گرفتگی غشا شامل چندین پدیده

1. Reverse Osmosis
2. North-Bohemian
3. Alkaline extraction
4. Sedimentation/Filtration
5. Acidic precipitation
6. Membrane separation

زغال سنگ ابتدا در جو هوای طبیعی خشک و سپس توسط دستگاه خردکن به اندازه‌های تا سطح میکرون خردایش شدند.

### استخراج ترکیبات هیومیکی از زغال سنگ‌های نارس

فرآیند استخراج ترکیبات هیومیکی از زغال سنگ، مطابق پروتکل انجمن بین‌المللی مواد هیومیکی (IHSS) براساس فرآیند استخراج قلیایی با حلال NaOH ۰/۵ مولار (نسبت ۱:۱۰) در یک راکتور مخزنی همزن‌دار ناپیوسته آزمایشگاهی (ساخته شده و موجود در گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان دانشگاه تهران) با ظرفیت ۱۱ لیتر به مدت ۴ ساعت در سرعت همزنی ۸۵۰rpm و در دمای ۹۰°C انجام شد (شکل ۱-الف). هیومین نامحلول در فرآیند استخراج قلیایی، نیز با استفاده از یک دستگاه سانتریفوژ مدل SPINTRON GT-15FR، ساخت استرالیا و در شرایط سرعت دورانی ۳۲۰۰rpm، زمان ۱۵ دقیقه و در دمای ۲۷°C از محلول قلیایی هیومیکی جداسازی شد. نهایتاً، ترکیبات قلیایی هیومیکی در یک ظرف برای فرآیند فراپالایش غشایی نگهداری شدند (شکل ۱-ج). خواص فیزیکی شیمیایی ترکیبات قلیایی هیومیکی حاوی هیومات/فولوات در جدول ۲ آورده شده است (Sarlaki, 2015).

محققان پژوهش حاضر و بررسی منابع علمی، در زمینه بکارگیری فرآیندهای غشایی به منظور فرآوری ترکیبات هیومیکی تحقیقاتی کاربردی صورت نگرفته است. لذا هدف از این پژوهش، بررسی اثر دمای فرآیند (۳۵، ۴۵ و ۵۵°C) بر جداسازی غشایی ترکیبات فولوات از هیدرولیزهای قلیایی حاصل از لیچینگ زغال سنگ‌های نارس و نتایج آن بر درصد خلوص محصول نهایی هیومیک اسید جداسازی شده از ناتراوه-های هیومات است. به طور کلی، تولید و فراپالایش هیومیک اسید با درصد خلوص بالا از زغال سنگ‌های نارس یکی از اهداف کاربردی این پژوهش است.

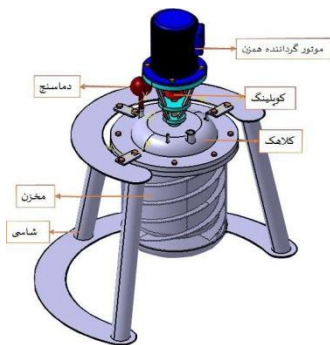
### مواد و روش‌ها

#### مواد شیمیایی

از مواد شیمیایی مانند سدیم هیدروکسید (NaOH) و هیدروکلریک اسید (HCL) با گرید آزمایشگاهی ساخت شرکت مرک (purity  $\geq 98\%$ , Merck, Darmstadt, Germany) به ترتیب به‌عنوان معرف‌های استخراج‌کننده و منعقدکننده استفاده شد. نمونه‌های زغال سنگ در این پژوهش، از زغال سنگ‌های نارس معادن زرد کرمان تهیه گردید. ذرات



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۱. راکتور مخزنی همزن‌دار ناپیوسته آزمایشگاهی مورد استفاده در این پژوهش جهت استخراج قلیایی ترکیبات هیومیکی از زغال سنگ‌های نارس (الف)، شماتیک طراحی شده راکتور در نرم‌افزار کتیا (ب) (Toomaj, 2015) و ترکیبات قلیایی هیومیکی استخراج شده به‌عنوان خوراک سامانه جداسازی غشایی (ج).

جدول ۲. خواص فیزیکی شیمیایی ترکیبات قلیایی هیومیکی (هیومات/فولوات) استخراج شده از زغال سنگ‌های نارس (Sarlaki, 2015)

خواص فیزیکی			خواص شیمیایی					
pH	دانسیته	ویسکوزیته	توزیع اندازه	اسیدیته کل	محتوای	C/N	نیترژن کل	کربن کل
	(kg/m <sup>3</sup> )	(mPa.s)	ذرات (μm)	(meq/g of C)	خاکستر (%)			
۱۲	۱۰۵۸	۵۹±۵	۰/۰۳۷-۰/۱۱	۸/۵۵±۰/۲	۸/۶	۳۴/۷۲	۱/۶	۵۵/۵۶

دمایی ۳۵، ۴۵ و ۵۵°C در pH برابر با ۱۲ و به ترتیب در فشار عملیاتی و سرعت جریان حجمی ثابت، ۳ bar و ۳۵ ml/sec انجام شد. برای این منظور، یک سامانه جداسازی غشایی جریان

#### سامانه جداسازی غشایی

روش انجام آزمایش طرح آزمایش فرآیند غشایی به منظور جداسازی ترکیبات فولوات از هیومات‌های قلیایی در سه سطح

تخت فرآپالایه پلی سولفون (PSf) با اندازه منافذ ۵ kDa و مساحت موثر  $0.0078 \text{ m}^2$  استفاده شد. این غشا از مرکز فناوری غشا در دانشگاه صنعتی شریف تهیه گردید که مشخصات اصلی آن در جدول ۳ آورده شده است.

عرضی (طراحی و ساخته شده در گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان دانشگاه تهران)، با ماژول صفحه‌ای تخت در حالت ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شد. در شکل ۲، آرایش سامانه نشان داده شده است. در این سامانه، یک غشای

جدول ۳. مشخصات فنی-پایلوتی غشای فرآپالایه پلی سولفون استفاده در این پژوهش

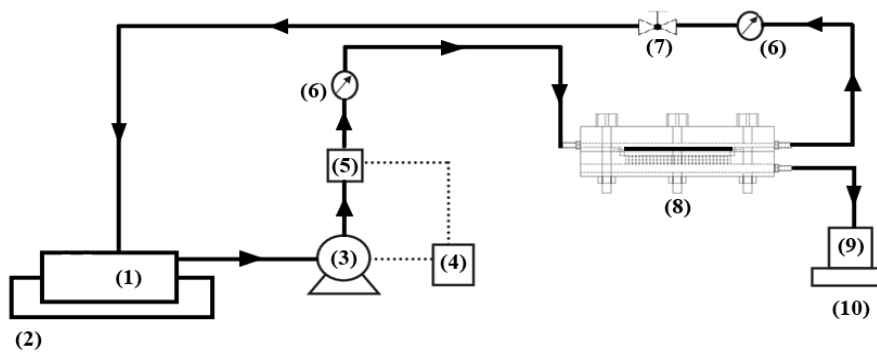
نام	جنس	مشخصات فنی غشا			
		اندازه حفرات (kDa)	ضخامت ( $\mu\text{m}$ )	زاویه تماس ( $^\circ$ )	سطح موثر پالایش ( $\text{m}^2$ )
PSf	پلی سولفون	۵	۱۶۰	۷۶/۷	۰/۰۰۷۸

شرکت سازنده	محدوده عملیاتی پیشنهادی		
	pH	فشار (bar)	دما ( $^\circ\text{C}$ )
Membrane Research Laboratory- Sharif University of Technology, Tehran, Iran	۱-۱۳	۰/۱-۱۰	۰-۷۵

در این سامانه، فشار در نواحی جریان خوراک و جریان ناتراوه با استفاده از فشارسنج ( WIKA, model 2 13.53.06 3, ) یک کولپینگ بین سنسور فشار ( WIKA, type ECO-1, Klingenberg, ) و اینورتر ( Germany LS, Model sv015ic5-1f, Cheongju, ) برای ثابت نگه داشتن فشار در طی فرآیند، ایجاد شد. از یک پمپ تیغه‌ای ( South Korea PROCON, Series 2, Milano, ) برای انتقال خوراک به ماژول ( Italy کویل شده به یک الکتروموتور ( 71-45, 1390RPM, ) کویل شده به یک الکتروموتور ( 0.37kW, Motogen, Iran ) برای انتقال خوراک به ماژول نگهدارنده‌ی غشا استفاده شد. دمای خوراک با استفاده از هیتر

حرارتی و یک حمام آب کنترل شد. ترکیبات فولوات با وزن مولکولی کمتر از ۵ kDa که از غشا عبور کرده‌اند به مخزن تراوه رفته و وزن آن‌ها به‌عنوان تابعی از زمان اندازه‌گیری شد و محلول ناتراوه با وزن مولکولی بالاتر از ۵ kDa به‌عنوان هیومات نیز به مخزن تغذیه برگشته تا دوباره همان مسیر را طی کند. در مسیر ناتراوه، یک شیر تنظیم جریان برای تنظیم سرعت جریان حجمی خوراک قرار داشت. دیگرام جریان جداسازی ترکیبات فولوات از هیومات در این مطالعه با استفاده از سامانه فرآپالایش غشایی در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۲. شماتیک سامانه جداسازی غشایی فرآپالایش ترکیبات قلیایی هیومیکی استخراج شده از زغال سنگ‌های نارس، اجزای سامانه شامل: مخزن خوراک (۱)، حمام آب (۲)، الکتروپمپ تیغه‌ای (۳)، اینورتر (۴)، ترانس‌میتور (سنسور فشار) (۵)، فشارسنج (۶)، شیر کنترل جریان (۷)، ماژول صفحه‌ای و غشا (۸)، مخزن تراوه (۹)، ترازوی دیجیتال (۱۰)

### محاسبه مقاومت‌های غشا

مقاومت کل غشا ( $R_T, \text{m}^{-1}$ )، مجموع مقاومت‌های گرفتگی ( $R_f$ ) و مقاومت داخلی غشا ( $R_m, \text{m}^{-1}$ ) است که در سامانه فرآپالایش غشایی با فرض ناچیز بودن فشار اسمزی این چنین بیان می‌شوند: (Nourbakhsh et al., 2014; Said et al., 2014).

$$R_T = R_m + R_f \quad \text{(رابطه ۲)}$$

$$R_m = \frac{[\Delta P]_T}{(\mu_w) J_w} \quad \text{(رابطه ۳)}$$

### فاکتورهای تجربی مورد مطالعه

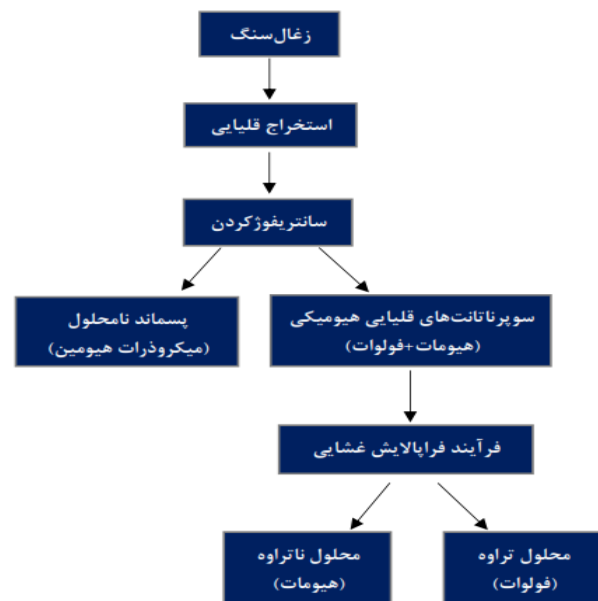
محاسبه شار تراوه ترکیبات فولوات شار تراوه برحسب ( $J_p, \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \times \text{s}}$ )، میزان تراوه ترکیبات فولوات از واحد سطح غشا در واحد زمان است و از رابطه (۱) محاسبه شد: در این رابطه،  $\Delta m$  مقدار وزن تراوه برحسب (kg) در زمان t برحسب (sec) از واحد سطح غشا A برحسب ( $\text{m}^2$ ) است.

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

$$R_f = \left[ \frac{\Delta P}{T} (\mu_w J_{wf}) - R_m \right] \quad (\text{رابطه ۴})$$

که در این روابط،  $\mu_w$  ویسکوزیته آب مقطر در فرآیند  $J_{wi}$ ، شار آب مقطر در غشای فرآیندشده  $\left(\frac{m^3}{m^2 \times s}\right)$  و  $\Delta P_T$  فشار انتقال غشایی (Pa) در فرآیلایش جریان عرضی است که با استفاده از رابطه (۵) بدست می‌آید: که در آن  $P_a$  و  $P_b$  به ترتیب فشارهای محلول ورودی و خروجی از غشا و  $P_p$  فشار تراوه است.

$$\left[ \frac{\Delta P}{T} \right] = (P_b + P_a) / 2 - P_p \quad (\text{رابطه ۵})$$



شکل ۳. دیاگرام جریان جداسازی ترکیبات فولوات از هیومات‌های قلیایی استخراج‌شده از زغال سنگ‌های نارس با استفاده از فرآیند فرآیلایش غشایی

### محاسبه درصد گرفتگی غشا

درصد گرفتگی غشا در هر آزمون نیز از رابطه (۶) بدست آمد که  $J_{wf}$  و  $J_{wi}$  به ترتیب شار آب مقطر در غشای تازه و شار آب مقطر در غشای فرآیندشده هستند (Nourbakhsh *et al.*, 2014).

$$Fouling(\%) = (1 - J_{wf} / J_{wi}) \times 100 \quad (\text{رابطه ۶})$$

### تعیین مکانیسم‌های غالب گرفتگی توسط مدل هرمیا

هرمیا در سال ۱۹۸۲ قانونی را ابداع نمود که با استفاده از آن می‌توان از روی منحنی تغییرات حجم تراوه (v) نسبت به زمان (t) به مکانیسم غالب گرفتگی در کل فرآیند پی برد (Hermia, 1982). بدین صورت که:

الف) در صورتی که منحنی  $t/v$  نسبت به  $v$  خطی باشد، مکانیسم تشکیل کیک، مکانیسم غالب گرفتگی است.

ب) در صورتی که منحنی  $t/v$  نسبت به  $t$  خطی باشد، مکانیسم بلوکه شدن استاندارد، غالب گرفتگی است.

ج) و بلوکه شدن میانی مکانیسم غالب است اگر منحنی

$\ln(t)$  نسبت به  $v$  خطی باشد.

سه قانون بالا مکانیسم‌های غالب گرفتگی را در کل فرآوری نشان می‌دهند.

### محاسبه شاخص بلوکه شدن (i)

در هر فرآیند تمامی مکانیسم‌ها می‌توانند تاثیرگذار باشند و بسته به شرایط، در هر زمان یک مکانیسم، مکانیسم غالب است. برای بررسی زمان وقوع هر یک از مکانیسم‌های گرفتگی در فرآیند فرآیلایش غشایی، هرمیا رابطه‌ای را به شکل زیر ارائه نموده است: (Hermia, 1982; Said *et al.*, 2014).

$$(d^2 t) / [dv]^2 = k(dt/dv)^i \quad (\text{رابطه ۷})$$

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

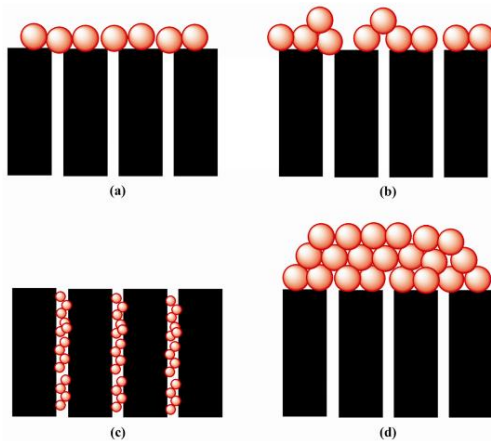
الف) اگر  $i=0$  باشد مکانیسم غالب، تشکیل کیک است.

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) زمانی که  $i=2$  باشد مکانیسم غالب، بلوکه شدن کامل است.

در شکل ۴، انواع مکانیسم گرفتگی به صورت شماتیک آورده شده است (Ng *et al.*, 2014).



شکل ۴. شماتیک انواع مکانیسم‌های گرفتگی (a): بلوکه شدن کامل منافذ،

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

روی سطح غشا (Ng *et al.*, 2014).

### آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM Analysis)

به منظور بررسی لایه کیک تشکیل شده روی سطح غشا و گرفتگی منافذ داخلی آن تحت تاثیر دمای فرآیند، از نمای سطحی و مقطعی غشاها قبل و بعد از فرآیند، عکس برداری شد. غشاها به منظور بررسی نمای مقطعی در ازت مایع غوطه‌ور و

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  $65^{\circ}\text{C}$  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 ۸، 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):

$$\text{Humic Acid Purity (w/w, \%)} = \frac{\text{Dried weight of HA}}{\text{Dried weight of raw materials}} \times 100 \quad (\text{رابطه ۸})$$

#### آنالیز ویسکوزیته

ویسکوزیته محلول‌های قلیایی هیومیک با استفاده از دستگاه ویسکومتر (NDJ-1 viscometer) با خطای اندازه‌گیری  $\pm 5\%$  آنالیز شد. این دستگاه برای اندازه‌گیری مقاومت ویسکوز و ویسکوزیته دینامیکی مایعات استفاده می‌شود. دستگاه مجهز به ۱ تا ۴ روتور (۶، ۱۲، ۳۰ و ۶۰ r/min) است که می‌تواند براساس سطح مایع اندازه‌گیری شده و سرعت دورانی انتخاب شود. در این پژوهش، ویسکوزیته نمونه‌ها بر حسب واحد SI و میلی پاسکال ثانیه (mPa.s) در سرعت دورانی ۶۰ r/min برای هر نمونه دوبار و میانگین مقادیر گزارش شد.

#### نتایج و بحث

##### بررسی اثر دمای فرآیند بر شار تراوه ترکیبات فولوات

اثر دما بر پروفیل شار-زمان ترکیبات فولوات در شکل ۵-الف نمایش داده شده است. به‌طور کلی، در فرآیندهای غشایی افزایش شار تراوه معمولاً با ویسکوزیته و ضریب نفوذ محلول و البته میزان انبساط حرارتی ماده تشکیل‌دهنده غشا توضیح داده می‌شوند. با توجه به شکل ۵-الف، در محدوده دمایی  $35^{\circ}\text{C}$  تا  $45^{\circ}\text{C}$ ، میزان افت شار<sup>۴</sup> در طول آزمون کمتر از زمانی است که دما در محدوده  $45^{\circ}\text{C}$  تا  $55^{\circ}\text{C}$  قرار دارد. بنابراین با افزایش دما تا  $55^{\circ}\text{C}$ ، میزان گرفتگی غشا به دلیل افت شار بیشتر، افزایش

سپس شکسته شدند (Mirsaeedghazi et al, 2010). عکس‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (SEM, KYKY-EM3200, KYKY Technology Development Ltd., China) گرفته شد. غشاها قبل از عکس‌برداری به روش P.V.D یا ترسیب بخار فیزیکی<sup>۱</sup>، پلاننشانی شدند. پلاننشانی نمونه‌ها توسط دستگاه روکش‌دهنده سریع<sup>۲</sup>، (KYKY-SBC12, KYKY Technology Development Ltd., China) انجام شد. لازم به ذکر است که لایه نشاندیده آنقدر نازک است که تاثیری بر روی ریزساختار ندارد و حداکثر ولتاژ شتاب‌دهنده الکترون، ۳۰ KV بود.

#### تعیین خواص محصول نهایی هیومیک اسید

##### آزمون گراویمتری

این روش برای تعیین مقدار هیومیک اسید و فولویک اسید در نمونه‌های جامد و مایع است. در این روش، از یک باز قوی برای استخراج ترکیبات محلول در قلیا و سپس اسیدی کردن محیط برای کلوئیدی شدن هیومیک اسید استفاده می‌شود. مواد باقیمانده پس از تیمار با اسید و قلیا، فولویک نامیده می‌شود. اساس این روش تکنیک وزن‌سنجی<sup>۳</sup> است که در آن مقدار ماده نهایی نسبت به ماده اولیه سنجیده شده و درصد نهایی ترکیب به صورت وزنی/وزنی ارائه می‌شود. روش آزمون گراویمتری به شرح زیر انجام شد (Lamar & Talbot, 2009):

مقداری از نمونه جامد (هیومات‌های ناتراوه فرآیند غشایی) را وزن کرده و وزن نمونه را تا سه رقم اعشار یادداشت می‌کنیم. نمونه وزن‌شده را با مقدار مشخصی از سدیم هیدروکسید 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 حل‌شده (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

1. Physical Vapor Deposition  
2. Sputter Coater  
3. Gravimetric analysis

4. Flux decline

که در این رابطه،  $\sigma_k$  و  $\Pi$  به ترتیب فاکتور پس‌دهی<sup>۳</sup> و فشار اسمزی هستند و براساس این معادله، به‌ازای یک اختلاف فشار غشایی ثابت ( $\Delta P$ ) در دوطرف غشا، افزایش دما با افزایش فشار اسمزی، میزان شار تراوه را کاهش می‌دهد. به‌رحال، از نگاه دیگر، افزایش دما می‌تواند باعث کاهش ویسکوزیته خوراک ( $\mu$ ) شود و در نتیجه شار نفوذپذیری غشا را افزایش دهد.

نتایج اثر دما بر ویسکوزیته ترکیبات قلیایی هیومیکی در شکل ۵-ب نشان داده شده است. نتایج نشان داد که افزایش دما باعث کاهش ویسکوزیته ترکیبات قلیایی هیومیکی می‌شود (شکل ۵-ب). افزایش دما از ۲۰ تا ۵۵°C باعث کاهش ویسکوزیته ترکیبات قلیایی هیومیکی از ۵۸/۹ به ۲۳/۲ mPa.s شد که مبین کاهش حدوداً ۶۱٪ ویسکوزیته ترکیبات قلیایی هیومیکی است (شکل ۵-ب). این کاهش معنی‌دار تغییرات ویسکوزیته و خواص جریان سیال در اثر تغییرات دما، باعث تغییرات در شار تراوه عبوری از غشا می‌شود. بنابراین، با توجه به روابط (۹) و (۱۰) و توضیحات مربوطه، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش دمای فرآیند با تاثیر بیشتر بر کاهش ویسکوزیته ترکیبات هیومیکی نسبت به تاثیر بر افزایش فشار اسمزی، باعث افزایش شار تراوه شده است.

اثر دما بر مقاومت کل ( $R_T$ ) و مقاومت‌های گرفتگی ( $R_f$ ) غشا را می‌توان در شکل ۶ مشاهده نمود. ابتدا افزایش دما از ۳۵ تا ۴۵°C، مقاومت کل را ۳۵/۹۹٪ و مقاومت گرفتگی غشا را ۲۰/۷۹٪ کاهش داده است. این ممکن است به دلیل حل شدن رسوبات انباشته شده میکروذرات نامحلول هیومین موجود در ترکیبات قلیایی هیومیکی در اثر افزایش دما روی سطح غشا باشد. اما با افزایش دما از ۴۵ به ۵۵°C، مقاومت کل ۵۲/۴۸٪ و مقاومت گرفتگی غشا ۶۶/۹۷٪ افزایش پیدا کرده است. این افزایش گرفتگی در غشا ممکن است به دلیل انبساط منافذ در ساختار غشای پلی‌سولفون در دماهای بالاتر باشد (Dang et al., 2014) که در نتیجه ترکیبات هیومیکی می‌توانند به‌آسانی از میان غشا عبور کنند. در نتیجه انسداد بین حفرات و سطح غشا در اثر عبور ذرات درشت‌تر از منافذ غشا، ممکن است در دماهای بالاتر، بیش‌تر اتفاق بیفتد که در نتیجه باعث افزایش مقاومت کل و همچنین مقاومت گرفتگی غشا در مقابل جریان ترکیبات هیومیکی شده است. نتایج درصد گرفتگی غشا در اثر تغییرات دما در سامانه غشایی در شکل ۷ آورده شده است. افزایش دمای خوراک از ۳۵ تا ۴۵°C مقدار گرفتگی غشا را تا حدود ۲/۶٪ کاهش داده است که نشان‌از اختلاف معنی‌دار بین این دو محدوده دمایی نیست.

می‌یابد. همچنین، شار حالت پایا در دمای ۵۵°C بیشتر است و این افزایش شار در صنعت می‌تواند بسیار با اهمیت باشد. در دماهای بالاتر، ویسکوزیته خوراک کاهش می‌یابد و همین دلیل باعث افزایش شار در حالت پایا در دماهای بالاتر شده است. از نگاه دیگر، در دماهای بالا ممکن است ساختار غشاها منبسط شود و ترکیبات مختلف به‌آسانی بتوانند از میان آنها عبور کنند (در بررسی‌های SEM در بخش‌های بعدی به این موضوع پرداخته شده است). بنابراین در محدوده دمایی ۴۵ تا ۵۵°C، افزایش میزان افت شار ممکن است به انسداد بین حفرات و سطح غشا مربوط شود که ناشی از ذرات حل‌شونده‌ای است که در دماهای بالا به‌آسانی از سطح غشا عبور می‌کنند. اما در محدوده دمایی ۳۵ تا ۴۵°C ممکن است این انبساط حرارتی برای غشا و در نتیجه اتصال حفره‌ای برای آن رخ ندهد باشد. در نتیجه با افزایش دما میزان گرفتگی و افت شار کاهش می‌یابند. در نتیجه می‌توان پیش‌بینی نمود که کمترین میزان گرفتگی در دمای ۴۵°C رخ داده است. نتایج درصد گرفتگی غشا در شکل ۷ این موضوع را نیز اثبات کرده است.

از طرف دیگر، در فرآیندهای غشایی، افزایش دما از یک سو موجب افزایش فشار اسمزی (Salahi et al., 2009) و از سوی دیگر موجب کاهش ویسکوزیته و افزایش نفوذپذیری محلول شده که در نتیجه موجب افزایش شار تراوه می‌گردد (Mirsaeedghazi et al., 2010). فشار اسمزی<sup>۱</sup>، فشار مورد نیاز برای جلوگیری از جریان خالص سیال از میان یک غشای نیمه تراوا برای جداسازی مایعات در شرایط مختلف است. معادله van't Hoff، فشار اسمزی ( $\Pi$ ) را در دو طرف غشا توصیف می‌کند و به‌صورت زیر بیان می‌شود (Salahi et al., 2009):

$$\Pi = RT (C_1 + C_2 + \dots + C_n) \quad (\text{رابطه ۹})$$

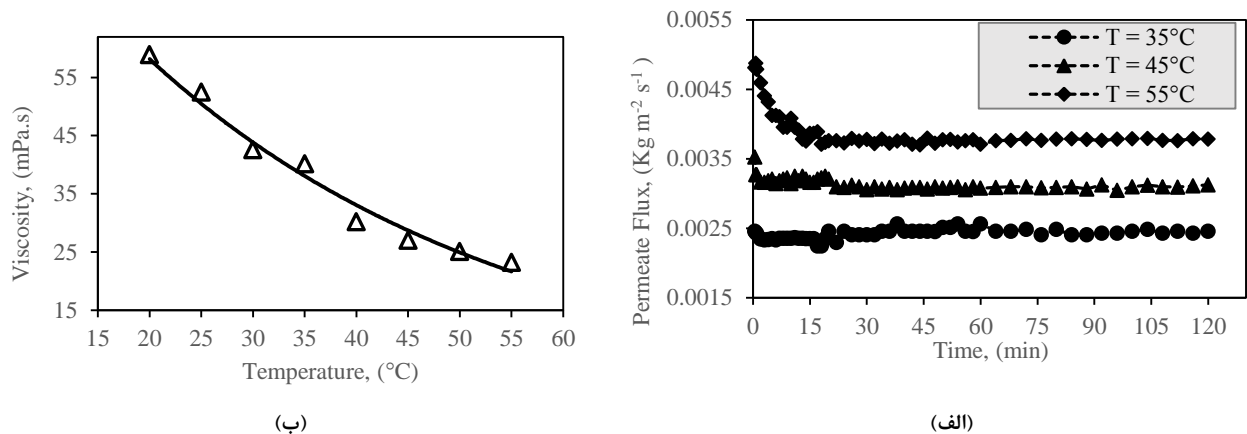
که در آن R، ثابت گاز، T، دما و  $C_1, C_2, \dots, C_n$ ، غلظت‌های مواد موجود در خوراک است. همان‌طور که از معادله بالا مشاهده می‌شود، افزایش دما باعث افزایش فشار اسمزی می‌شود. همچنین باید به این نکته اذعان نمود که با توجه به قانون دارسی<sup>۲</sup> برای شار نفوذپذیری غشا ( $J$ ) که به‌صورت زیر بیان می‌شود (Salahi et al., 2009):

$$J = \frac{\Delta P - \sigma_k \Pi}{\mu(R_m + R_f)} \quad (\text{رابطه ۱۰})$$

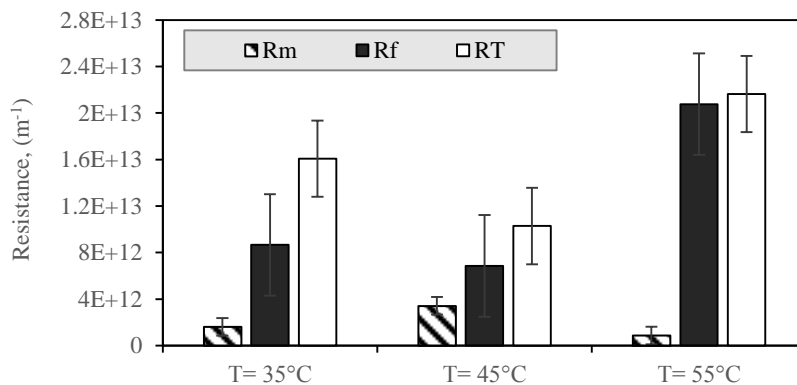
1. Osmotic pressure  
2. Darcy's Law

3. Reflection factor





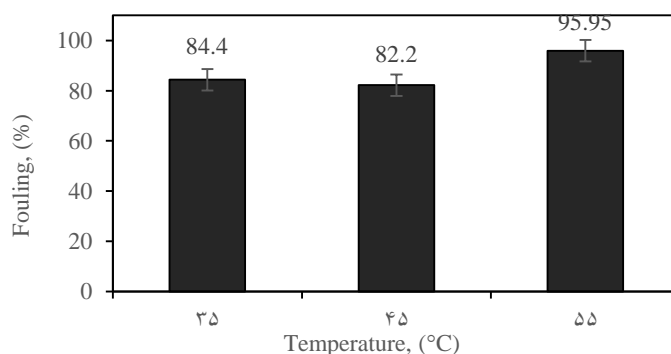
شکل ۵. اثر دمای فرآیند بر شار تراوه ترکیبات فولوات (pH= ۱۲، p= ۳ bar، v= ۳۵ ml/sec) (الف) و اثر دما بر ویسکوزیته ترکیبات قلیایی هیومیکی استخراج شده از زغال سنگ های نارس (ب) بررسی مقاومت ها و درصد گرفتگی غشا



شکل ۶. اثر دمای فرآیند بر انواع مقاومت های غشا

باشد که نهایتاً باعث افزایش گرفتگی غشا شده است. لازم به ذکر است که انسداد حفرات غشا در دماهای بالا، بوسیله مطالعات مورفولوژی ریزساختار غشا توسط ریزنگاره های SEM در ادامه مورد بحث و بررسی قرار خواهند گرفت. همچنین از طرف دیگر، افزایش دما باعث کاهش ویسکوزیته خوراک می شود که می تواند عاملی برای افزایش ضریب نفوذ مواد از لایه غشا و در نتیجه افزایش گرفتگی را به دنبال داشته باشد.

شاید بتوان دلیل آنرا بدین گونه عنوان کرد که انبساط منافذ غشایی در این اختلاف دمایی زیاد به چشم نیامده است و کاهش ناچیز گرفتگی به دلیل حل شدن رسوبات روی سطح غشا باشد اما افزایش دما از ۴۵ به ۵۵°C میزان گرفتگی غشا را حدود ۱۴٪ افزایش داده است. علت آن ممکن است به دلیل منبسط شدن منافذ غشا ناشی از افزایش دمای بالاتر و عبور رسوبات به داخل منافذ غشا و در نتیجه انسداد بین حفرات غشا و سطح غشا



شکل ۷. اثر دمای فرآیند بر درصد گرفتگی غشا

## بررسی مکانیسم‌های غالب گرفتگی در فرآیند

اثرات دمای فرآیند بر رابطه بین زمان (t) و حجم تراوه (v) در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به داده‌های بدست آمده، بررسی مکانیسم‌های غالب گرفتگی تحت تاثیر دمای فرآیند نشان دادند که مکانیسم غالب گرفتگی در فرآپالایش غشایی ترکیبات قلیایی هیومیک، مکانیسم تشکیل کیک در دماهای پایین ۳۵°C هستند زیرا بیشترین مقدار R<sup>2</sup> در نمودارهای t/V نسبت به v با مقدار R<sup>2</sup> برابر با ۰/۸۵ حاصل شد.

جدول ۴. اثرات دمای فرآیند بر رابطه بین زمان (t) و حجم تراوه (v)

مقادیر R <sup>2</sup> برازش خطی شده به هر نمودار			دمای فرآیند (°C)
t/V vs. t	Ln(t) vs. V	t/V vs. V	
(بلوک‌شدن استاندارد)	(میانی)	(کیک)	
۰/۵۷	۰/۸۰	۰/۸۵	۳۵
۰/۸۳	۰/۸۹	۰/۸۷	۴۵
۰/۸۲	۰/۹۲	۰/۸۶	۵۵

مکانیسم بلوک‌شدن میانی با R<sup>2</sup> برابر با ۰/۸۰ در دمای ۳۵°C، مکانیسم دیگری است که بعد از مکانیسم تشکیل کیک در گرفتگی نقش دارد. مکانیسم بلوک‌شدن استاندارد در دماهای پایین، برازش خطی مناسبی با نمودارهای متناظرشان نداشتند و می‌توان بیان کرد که مکانیسم تشکیل کیک و سپس بلوک‌شدن میانی، مکانیسم‌های اصلی گرفتگی در دماهای پایین ۳۵°C هستند. اما با افزایش دما از ۳۵ به ۴۵°C، مکانیسم بلوک‌شدن میانی با بهترین برازش خطی R<sup>2</sup> با نمودار Ln(t) نسبت به V با مقدار ۰/۸۹، مکانیسم غالب گرفتگی است. بعد از آن مکانیسم تشکیل کیک با برازش خطی R<sup>2</sup>=۰/۸۷ و سپس بلوک‌شدن استاندارد با برازش خطی R<sup>2</sup>=۰/۸۳ دیگر مکانیسم‌های گرفتگی هستند که در فرآپالایش ترکیبات قلیایی هیومیک نقش دارند. با افزایش دوباره دما از ۴۵ به ۵۵°C، باز هم بلوک‌شدن میانی با برازش خطی R<sup>2</sup>=۰/۹۲، مکانیسم غالب‌تری (بالا تر بودن مقدار ضریب R<sup>2</sup> در دمای ۵۵ نسبت به ۴۵°C) از گرفتگی را ایجاد کرده است. همچنین با افزایش دما مشخص شد که تمام مکانیسم‌ها (به ترتیب بلوک‌شدن میانی، تشکیل لایه کیک و بلوک‌شدن استاندارد) در گرفتگی نقش دارند (جدول ۴).

## بررسی زمان وقوع هریک از مکانیسم‌های گرفتگی در فرآیند

شاخص بلوک‌شدن در یک فرآیند غشایی، مکانیسم‌های گرفتگی غشا را از ابتدای فرآیند تا انتهای آن و در هر لحظه نشان می‌دهد.

شکل ۸، اثر دما را بر شاخص بلوک‌شدن غشا نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۸، در تمامی لحظات فرآپالایش ترکیبات قلیایی هیومیک از ابتدای فرآیند، مکانیسم تشکیل کیک شروع می‌شود و با گذشت زمان و اعمال شرایط مختلف شاخص بلوک‌شدن تغییر پیدا می‌کند. این می‌تواند به دلیل این باشد که تشکیل سریع لایه کیک حاوی میکروذرات موجود در محلول بروی سطح غشا در لحظات اولیه فرآیند ایجاد می‌شود که این لایه کیک به خصوص در دماهای پایین‌تر (۳۵°C) با ادامه‌ی فرآیند به ضخامتش افزوده شده و مکانیسم غالب‌تری از تشکیل کیک را تا پایان فرآیند ایجاد کرده است. اما برای زمانی که در سامانه غشایی دما افزایش پیدا می‌کند، شرایط متفاوت می‌شود. با افزایش دما از ۳۵ به ۴۵°C، هر سه مکانیسم گرفتگی برخلاف دمای ۳۵°C در طی زمان فرآپالایش در فرآوری رخ می‌دهند. با افزایش دما تا ۴۵°C و به طبع آن افزایش نرخ حلالیت و ضریب نفوذپذیری ترکیبات هیومیک، بعد از گذشت حدود ۱۵ دقیقه از فرآیند، مکانیسم گرفتگی میانی (i=۱) بر فرآیند حاکم شده و بعد از آن گرفتگی استاندارد (i=۱/۵) با گذشت ۲۲ دقیقه از فرآیند و سپس مکانیسم بلوک‌شدن کامل (i=۲) بعد از گذشت ۳۶ دقیقه از فرآیند در گرفتگی فرآپالایش ترکیبات هیومیک نقش دارند. با افزایش دما تا ۵۵°C هر سه مکانیسم گرفتگی در زمان‌های کوتاه‌تری نسبت به دمای ۴۵°C در فرآیند رخ می‌دهند. این پدیده‌ها با این حقیقت توضیح داده می‌شود که با افزایش دما، ضریب نفوذپذیری ماکرومولکول‌های موجود در خوراک ترکیبات هیومیک افزایش می‌یابد که می‌تواند به داخل منافذ غشا نفوذ کرده و یا در دیواره منافذ غشا انباشت شده و گیر بیافتند و به طبع آن مکانیسم‌های گرفتگی را در طی زمان فرآپالایش غشایی دستخوش تغییرات کنند (Nourbakhsh *et al.*, 2014; Said *et al.*, 2014).

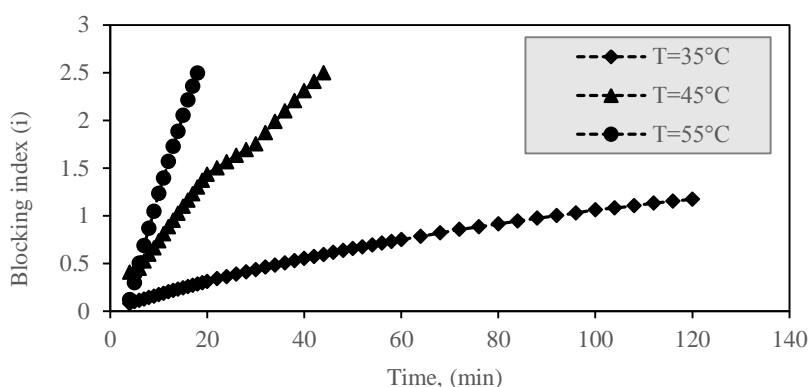
## بررسی دقیق گرفتگی غشا توسط آنالیز SEM

ریزساختار نماهای سطحی و مقاطع عرضی از غشای پلی‌سولفون تازه (به ترتیب شکل‌های a و c) و غشای پلی‌سولفون فرآیندشده (به ترتیب شکل‌های b و d) در شکل ۹ آورده شده‌اند. شکل ۹ (a) ریزساختار غشای تازه پلی‌سولفون از نمای سطحی را نشان می‌دهد که هیچ‌گونه گرفتگی و لایه کیک بروی آن مشاهده نمی‌شود. شکل ۹ (b) غشای فرآیندشده پلی‌سولفون از همان نمای سطحی را نشان می‌دهد که بر روی آن لایه‌های کیک در اثر گرفتگی بوجود آمده‌اند که ممکن است ترکیبات لایه کیک ایجادشده روی سطح غشا، ترکیباتی با وزن مولکولی بالا مانند پروتئین‌ها و یا پلی‌ساکاریدها باشند (Li *et al.*, 2014). شکل ۹

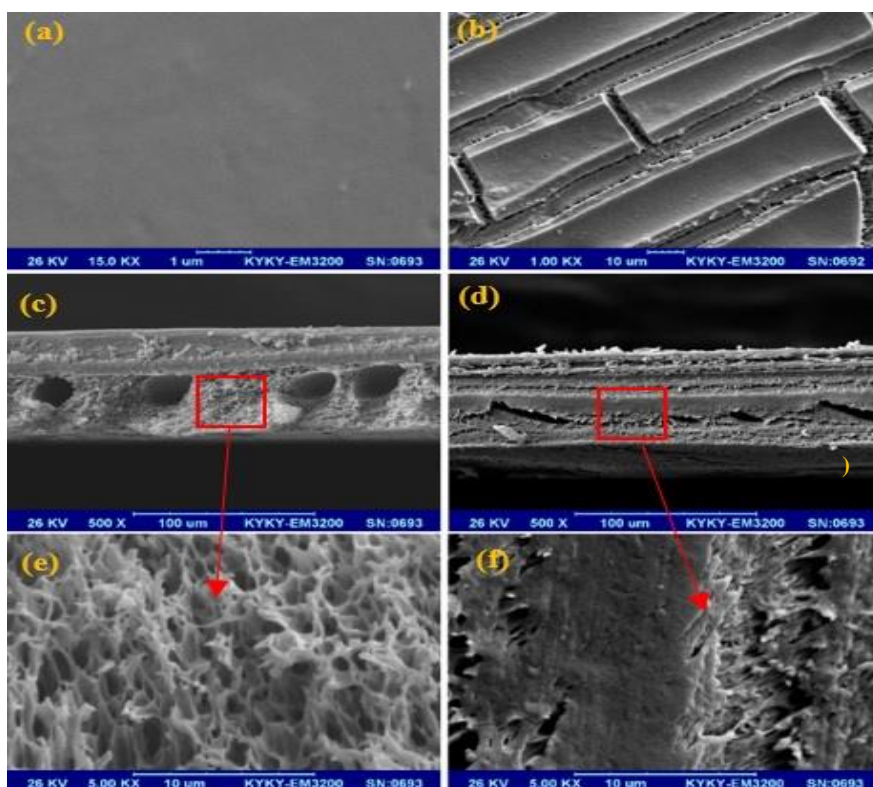
عرضی غشای فرآیندشده را نشان می‌دهد که در آن منافذ داخلی غشا در اثر نفوذ میکروذرات ژل-مانند هیومیکی به داخل آن‌ها در اثر اعمال شرایط عملیاتی (مانند تغییرات فشار و دبی سیال)، دچار گرفتگی شده‌اند. گرفتگی غشا در نمای جزئی مقطع عرضی غشا در شکل ۹ (f) به وضوح قابل مشاهده است. به‌طور کلی، غشای پلی‌سولفون مورد استفاده در این پژوهش، از یک زیرلایه پشتیبان از جنس پلی‌استر به ضخامت ۱۱۰ میکرون و لایه‌های متخلخل غشای پلی‌سولفون به ضخامت ۵۰ میکرون تشکیل شده است (شکل ۱۰-a).

(c) مقطع عرضی غشای تازه پلی‌سولفون را نشان می‌دهد که از ۲ لایه چگال<sup>۱</sup> بالایی و لایه متخلخل<sup>۲</sup> پایینی با منافذ کاملاً باز تشکیل شده است که لایه‌های متخلخل دارای حفراتی در اندازه‌های تقریبی بین ۱۰ تا ۴۰۰ نانومتر در نمای جزئی<sup>۳</sup> و در بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر (شکل ۹ (e)) هستند. شکل ۹ (d) مقطع

1. Dense layer
2. Porous layer
3. Detail view



شکل ۸. اثرات دمای فرآیند بر شاخص بلوکه شدن غشا (i).



شکل ۹. ریزساختارهای غشای پلی‌سولفون: نمای سطحی غشای تازه (a)، نمای سطحی غشای فرآیندشده (b)، مقطع عرضی غشای تازه (c)، مقطع عرضی غشای فرآیندشده (d)، نمای جزئی از مقطع عرضی غشای تازه با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر (e)، نمای جزئی از مقطع عرضی غشای فرآیندشده با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر (f).

اثر دما بر ریزساختار غشاهای پلی سولفون فرآیندشده در شکل ۱۰ نمایش داده شده است. همان طور که از شکل ۱۰ پیداست، ضخامت لایه‌ی کیک تشکیل شده در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  برابر  $19/21$  میکرون است (شکل ۱۰-b). افزایش دما از  $35^{\circ}\text{C}$  به  $55^{\circ}\text{C}$  باعث کاهش  $60/59\%$  ضخامت لایه کیک روی سطح غشا شده و به میزان  $7/57$  میکرون تنزل پیدا کرده است. اما از شکل ۱۰-c) به وضوح پیداست علاوه بر کاهش ضخامت کیک روی سطح غشا، منافذ داخلی غشا نیز مسدود شده‌اند. این نیز ممکن است به دلیل منبسط شدن منافذ غشا (Dang et al., 2014) ناشی از افزایش دما تا  $55^{\circ}\text{C}$  و عبور رسوبات به داخل منافذ غشا و در نتیجه انسداد بین حفرات غشا و سطح غشا باشد که نهایتاً باعث افزایش گرفتگی غشا شده است. نتایج آنالیزی ریزنگاره‌های SEM در این پژوهش، تاییدی بر نتایج داده‌های تئوری مقاومت‌های گرفتگی غشا و درصد گرفتگی آن بودند.

**بررسی اثر دما بر درصد خلوص محصول نهایی هیومیک اسید**  
نتایج آزمون گراویمتری و اثر دما بر درصد خلوص محصول نهایی هیومیک اسید در شکل ۱۱ نشان داده شده‌اند. با توجه به این شکل، ترکیبات قلیایی هیومیکی فراپالایش نشده (جداسازی مستقیم هیومیک اسید از ترکیبات قلیایی هیومیکی استخراج شده از زغال سنگ‌های نارس بدون فرآیند غشایی)، دارای هیومیک اسیدی با خلوص حدوداً  $24\%$  هستند. مطابق گزارش‌های آمده در اکثر مطالعات، هیومیک اسیدهای تولیدشده به روش‌های مختلف پالایش، دارای خلوصی بین  $20\%$  تا  $95\%$  بسته به کیفیت و نوع زغال سنگ مورد استفاده، سیستم‌های جداسازی جامد از مایع و شرایط استخراج‌های اسیدی برای ته-نشینی و جداسازی هیومیک اسید هستند. محققان، در پژوهش خود نشان دادند که میزان خلوص هیومیک اسید جداسازی شده بوسیله سامانه فیلتر پرس با پارچه فیلترهای پلی پروپیلنی، حدود  $24\%$  است (Shakiba, 2016). در این پژوهش، برای نمونه‌های هیومات فراپالایش شده در سامانه غشایی حاضر، مقدار درصد خلوص هیومیک اسید تولیدشده به مراتب نسبت به نمونه فراپالایش نشده بیشتر هستند (شکل ۱۱). بهر حال، افزایش مقدار  $74\%$  در خلوص هیومیک اسید در اثر فراپالایش شدن ترکیبات قلیایی هیومیکی حاصل شده است. علت اصلی این موضوع، می‌تواند جداسازی ترکیبات فولوات با وزن مولکولی پایین تر از  $5\text{ kDa}$  و همچنین جداسازی ترکیبات غیرآلی از هیومات‌های قلیایی باشد (Novak et al., 2001). همچنین، در اثر افزایش دما میزان درصد خلوص هیومیک اسید تولیدشده از

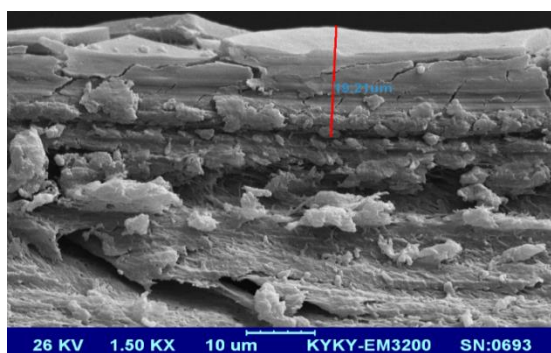
نمونه‌های هیومات کاهش می‌یابد. بدین صورت که با افزایش دما از  $35^{\circ}\text{C}$  به  $55^{\circ}\text{C}$  مقدار خلوص هیومیک اسید به مقدار  $7\%$  کاهش پیدا می‌کند که اختلاف معنی داری در نتایج درصد خلوص سه تیمار مشاهده نمی‌شود. علت این رویه نیز ممکن است به علت منبسط شدن منافذ غشا در دماهای بالاتر باشد که باعث عبور ترکیبات غیر از فولوات از میان غشا شده است و یا همچنین ممکن است به دلیل حل شدن رسوبات و لایه‌های کیک روی سطح غشا در اثر افزایش دمای فرآیند باشد (Said et al., 2014) که این موضوع قبلاً در بحث نتایج ریزساختار غشا با کاهش ضخامت لایه کیک در اثر افزایش دما به اثبات رسید. براساس یافته‌های محققان، فرآیندهای جداسازی غشایی علاوه بر کاهش محتوای خاکستر هیومیک اسید، باعث کاهش وزن مولکولی زیاد اجزا شده و میانگین وزن مولکولی (Mw) را کاهش می‌دهند. هدف اصلی از بکارگیری فرآیندهای غشایی، حذف هیومیک اسیدهای خاکستری به همراه ترکیبات غیرآلی به منظور تولید یک محصول با درصد خلوص و کیفیت بالا برای کاربردهای پزشکی و داروسازی است (Novak et al., 2001). به طور کلی، نتایج استخراج شده از این پژوهش در مقایسه با نتایج آورده شده در جدول (۱)، نتایج قابل قبولی در زمینه تولید هیومیک اسید با درصد خلوص بالا از زغال سنگ‌های نارس با استفاده از فرآیندهای غشایی است. همچنین، آنالیزهای دقیق تر نظیر بررسی میزان هزینه، میزان مصرف انرژی و قابلیت بزرگ کردن مقیاس فرآیند (scale-up) از فرآیندهای جداسازی غشایی برای استفاده آنها به عنوان یک روش کارآمد نوین، ساده و انعطاف پذیر برای تولید هیومیک اسید و فولویک اسید با درصد خلوص و کیفیت بالا از منابع بالقوه شان می‌تواند در مطالعات بعدی برای محققان در این زمینه، مورد ارزیابی قرار بگیرند.

### نتیجه‌گیری کلی

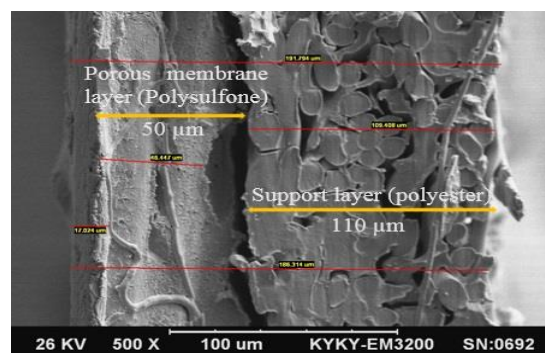
به طور کلی نتایج استخراج شده از این پژوهش را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:

با افزایش دما در سامانه غشایی، میزان شار تراوه ترکیبات فولوات به میزان  $38\%$  به دلیل افزایش حلالیت و به طبع آن ضریب نفوذپذیری ترکیبات هیومیکی و همچنین کاهش ویسکوزیته آن‌ها، افزایش پیدا می‌کند.

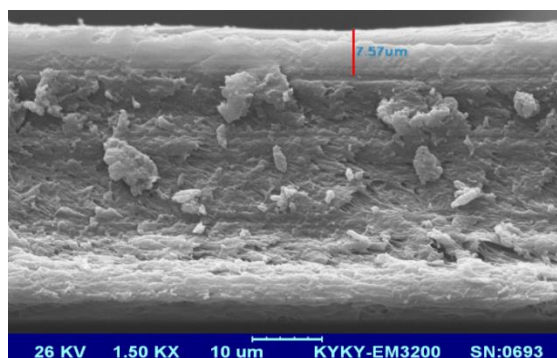
افزایش دما باعث افزایش گرفتگی غشا می‌شود. لذا سیکل شستشوی غشا (CIP) توسط اسید، باز و یا آب مقطر برای بازیابی غشا و کنترل گرفتگی آن پیشنهاد می‌شود.



(b)

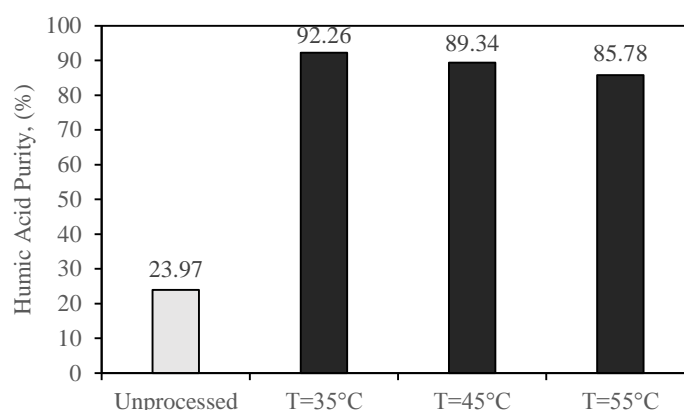


(a)



(c)

شکل ۱۰. اثر دمای فرآیند بر ریزساختار غشا: ریزساختار غشای پلی سولفون متشکل از لایه‌های متخلخل غشایی و لایه پشتیبان پلی استر (a)، مقطع عرضی غشای فرآیندشده در دمای ۳۵°C (b)، مقطع عرضی غشای فرآیندشده در دمای ۵۵°C (c).



شکل ۱۱. اثر دمای فرآیند فرآیلایش غشایی بر درصد خلوص محصول نهایی هیومیک اسید حاصل شده از ناتراوه‌های هیومات و مقایسه آن با درصد خلوص هیومیک اسید فرآیند نشده

غشا بلوکه می‌شوند. نتایج گرفتگی توسط آنالیز SEM، تاییدی بر نتایج حاصل شده از تئوری‌های گرفتگی غشا بودند. تغییرات دما در سامانه جداسازی غشایی، اثر معنی‌داری بر خلوص محصول نهایی هیومیک اسید ندارد. با این حال، محصول هیومیک اسید با خلوص بیش از ۹۰٪ را می‌توان با استفاده از فرآیندهای غشایی فرآیلایش نمود. لذا با توجه به فرآوری هیومیک اسید با خلوص بالا از زغال‌سنگ‌های نارس در این پژوهش، می‌توان کاربردهای مرتبط با پزشکی، زیست داروها، صنایع شیمیایی و کشاورزی این محصول را ارزیابی نمود.

براساس مدل‌های گرفتگی هر میا، مکانیسم گرفتگی تشکیل کیک، غالب گرفتگی در دماهای پایین ۳۵°C گزارش شد. اما با افزایش دما به ۴۵ و ۵۵°C، مکانیسم‌های گرفتگی میانی، غالب گرفتگی در فرآیند شدند. با افزایش دما، تمام مکانیسم‌های گرفتگی در فرآیند فرآیلایش ترکیبات هیومیکی نقش دارند به طوری که در دماهای بالاتر، مکانیسم‌های استاندارد و بلوکه شدن کامل منافذ غشا، زودتر رخ می‌دهند. افزایش دما در سامانه، میزان کیک تشکیل شده بروی سطح غشا را حدوداً ۶۱٪ کاهش می‌دهد اما با افزایش دما منافذ

به‌عنوان محرک‌های زیستی (Biostimulants) به‌دلیل اندازه و وزن مولکولی پایین‌شان می‌تواند پس از فرآوری‌های مورد نیاز در مصارف کشاورزی مورد آنالیز قرار بگیرند.

با افزایش دما، شار جداسازی ترکیبات فولوات در حالت پایا افزایش می‌یابد که این موضوع در صنعت می‌تواند بسیار با اهمیت باشد. لذا استفاده از ترکیبات فولوات جداسازی‌شده

## REFERENCES

- Amar, N.B., Saidani, H., Deratani, A. and Palmeri, J. (2007). Effect of Temperature on the Transport of Water and Neutral Solutes across Nanofiltration Membranes. *Langmuir*, 23: 2937-2952.
- Amar, N.B., Saidani, H., Palmeri, J. and Deratani, A. (2009). Effect of temperature on the rejection of neutral and charged solutes by Desal 5 DK nanofiltration membrane. *Desalination*, 246: 294-303.
- Canieren, O., Karaguzel, C and Aydin, A. (2017). Effect of Physical Pre-Enrichment on Humic Substance Recovery from Leonardite. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53(1): 502-514.
- Cassano, A., Conidi, C., Drioli, E. (2007). Ultrafiltration of kiwifruit juice: Operating parameters, juice quality and membrane fouling. *J. Food Eng.*, 79: 613-621.
- 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.
- Chen, X. L. (eds). (2012). Method for extracting high-purity humic acid from low-rank coal. CN 102558573 A.
- Dang, H. Q., Price, W. E. and Nghiem, L. D. (2014). The effects of feed solution temperature on pore size and trace organic contaminant rejection by the nanofiltration membrane NF270. *Separation and Purification Technology*, 125, 43-51.
- Garcia, A. C., Santos, L. A., de Souza, L. G. A., Tavares, O. H., Zonta, E., Gomes, E. T. M., Garcia-Mina, J. M., Berbara, R. L. L. (2016). Vermicompost humic acids modulate the accumulation and metabolism of ROS in rice plants. *Journal of Plant Physiology*. 192 (15): 56-63.
- Goosen, M.F.A., Sablani, S.S., Al-Maskari, S.S., Al-Belushi, R.H. and Wilf, M. (2002). Effect of feed temperature on permeate flux and mass transfer coefficient in spiral-wound reverse osmosis systems. *Desalination*, 144: 367-372.
- Hermia, J. (1982). Constant pressure blocking filtration laws-application to power law non-Newtonian fluid. *Transaction of Institute of Chemical Engineers*, 60, 183-190.
- IHSS, (2017). International Humic Substances Society. Available at: <http://www.humicsubstances.org/>
- 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.
- 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.
- Leenheer, J. A. and Croue, J. P. (2003). Characterizing aquatic dissolved organic matter, *Environ. Sci. Technol*, 37 (3): 19-26.
- Li, H., Li, Y., Zou, S. (2014). Extracting humic acids from digested sludge by alkaline treatment and ultrafiltration. *J Mater Cycles Waste Manag*. 16: 93-100.
- Malcolm, R.L. (1976). Method and Importance of Obtaining Humic and Fulvic Acids of High Purity. *Jour. Research U.S. Geol. Survey*, 4 (1): 37-40.
- Melo, B. A., Lopes Motta, F., Santana, M. H. A. (2015). Humic Acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering C*, (0): 59-94.
- Mirsaeedghazi, H., Emam-Djomeh, Z., Mousavi, S.M., Aroujalian, A. and Navidbakhsh, M. (2010). Clarification of pomegranate juice by microfiltration with PVDF membranes. *Desalination*, 264: 243-248.
- 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.
- Nourbakhsh, H., Emam-Djomeh, Z, Mirsaeedghazi, H. (2014). Effects of operating parameters on physicochemical properties of red plum juice and permeate flux during membrane clarification. *Desalination and Water Treatment*, 54 (11) 3094-3105.
- 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.
- Pena-Mendez, E. M., Havel, J., Patocka, J. (2005). Humic Substances - compounds of still unknown

- structure: applications in agriculture, industry, environment and biomedicine. *Journal of Applied Biomedicine*, 3: 13-24.
- 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. (2001). Method for Producing Calcium Fulvate from Humus Material. United States Patent. Patent No: US Patent, 6,204,396 B1.
- Said, M., Ahmad, A., Mohammad, A. W., Nor M. T. M., Sheikh Abdullah, S.R. (2014). Blocking mechanism of PES membrane during ultrafiltration of POME. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21 (25): 182-188.
- Salahi, A., Mohammadi, T., Rahmat Pour, A., Rekabdar, F. (2009). Oily wastewater treatment using ultrafiltration, *Desalination. Water Treatment*, 6: 289-298.
- 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).
- Savel'eva, A. V., Ivanov, A. A., Yudina, N. V., and Lomovskii, O. I. (2015). Composition and Properties of Humic Acids from Natural and Mechanochemically Oxidized Brown Coal. *Solid Fuel Chemistry*, 49 (4): 201-205.
- Savel'eva, A. V., Mal'tseva, E. V., and Yudina, N. V. (2017). Composition of the Water-Soluble Humic Preparations of Mechanically Activated Brown Coals. *Solid Fuel Chemistry*, 51 (1): 51-56.
- Schafer, A.I. (2001). Natural organics removal using membranes: principles, performance, and cost, Technomic Publishing Company, Inc., Pennsylvania, USA.
- 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).
- Sharma, R.R. and Chellam, S. (2005). Temperature Effects on the Morphology of Porous Thin Film Composite Nanofiltration Membranes. *Environ. Sci. Technol*, 39 (13): 5022-5030.
- Sharma, R.R., Agrawal, R. and Chellam, S. (2003). Temperature effects on sieving characteristics of thin-film composite nanofiltration membranes: pore size distributions and transport parameters. *Journal of Membrane Science*, 223: 69-87.
- 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), pp 1269-1278.
- Toomaj, M. S. (2015). Design and Construction of the Reactor System for Extracting Humic acid from Lignite. M.Sc. Thesis. College of Abouraihan. University of Tehran. (In Farsi).
- Tsuru, T., Izumi, S., Yoshioka, T. and Asaeda, M. (2000). Temperature Effect on Transport Performance by Inorganic Nanofiltration Membranes. *AIChE Journal*, 46 (3): 565-574.
- Uysal, B. Z., Sonmez, Y. M., and Uysal, D. (2013). Production of Fulvic Acid via Ethyl Fulvate. In book: Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment, pp: 1101-1104.
- Xie, M., Price, W. E., Nghiem, L. D. and Elimelech, M. (2013). Effects of feed and draw solution temperature and transmembrane temperature difference on the rejection of trace organic contaminants by forward osmosis. *Journal of Membrane Science*, 438: 57-64.
- Yang, Z. and Jiang, J. (2016). Influence of low molecular weight fractions of humic substances on reducing capacities and distribution of redox functional groups. *Environ. Sci. Technol.*, DOI: 10.1021/acs.est.6b02645, in press, in press.
- Zara, M., Ahmad, Z., Akhtar, J., Shahzad, K., Sheikh, N., Munir, S. (2017). Extraction and characterization of humic acid from Pakistani lignite coals, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, DOI: 10.1080/15567036.2017.1307886, in press, in press.