

Investigation of the Effect of Copolymer Antiscalant on TDS Removal Efficiency in Reverse Osmosis Membrane

Ostovar F ^{*1}, Abedinzadeh N ², Poorkarim Mozhdehi S ³

1. PhD in analytical chemistry, Faculty Member, Environmental Research Institute, Academic Center for Education, Culture & Research, Rasht, Iran

2. Assistant Professor, Faculty Member, Environmental Research Institute, Academic Center for Education, Culture & Research, Rasht, Iran

3. MSc. in Environmental Health, Head of Rasht Wastewater Treatment Plant Office, Rasht Water and Wastewater Operation and Development Affairs, Gilan Water and Wastewater Company, Rasht, Iran

* *Corresponding author.* Tel: +989113357824, Fax: +9833364028, E-mail: Fariba_ostovar@yahoo.com

Received: Dec 31, 2019 Accepted: Oct 10, 2021

ABSTRACT

Background & objectives: Nowadays, according to membrane-based filtration processes; the use of substances such as antiscalants that prevents the formation of deposits during the treatment process, is very important from industrial point of view. This study aimed to synthesize styrene-maleic anhydride copolymer (PSMA) using the radical polymerization method and to investigate the factors and parameters affecting its use in reverse osmosis membrane for removal of TDS from the Persian Gulf water sample.

Methods: The present study was performed in laboratory scale to investigate the efficiency of synthetic antiscalants, in batch and fundamental-applied forms, as well as on a semi-industrial scale using reverse osmosis (RO) membrane system. Then, to evaluate its performance on the electrical conductivity (EC), total dissolved solids (TDS), flow flux, and membrane fouling in the reverse osmosis system, the effect of parameters such as pH and antiscalant concentration on increasing membrane efficiency and effectiveness were investigated.

Results: The results showed that by adding antiscalant to the reverse osmosis system, the EC and TDS of the sample can be reduced in the range of 99.5-8.98% and 97.98-2.7%, respectively, so that in the study period, which was 1 hour, less performance reduction was observed in reverse osmosis membranes than in the absence of antiscalant. Also, the concentration of synthetic antiscalant up to 5 mg/L increased the efficiency, but had a small effect in higher amounts. Increasing the pH also had an adverse effect on efficiency of the reverse osmosis system and by increasing the pH from 7 to 9, the system efficiency decreased and higher TDS scores of 265.5 mg/L and 382.5 mg/L were observed in the treated effluent output, respectively. According to ANOVA statistical analysis and Prob> F values of 0.0004, the data were confirmed to be consistent. Also, a good match between the actual results and the predicted results of the software was confirmed and a logical relationship was obtained between the predicted and experimental regression coefficients.

Conclusion: According to the results and by determining the optimal values of the studied parameters with a concentration of 5 mg/L antiscalants and at a pH of 7, the use of synthetic antiscalant increased the treatment efficiency using a reverse osmosis system. This material, by increasing the life of the membrane and preventing the formation of deposits on the reverse osmosis membrane, increased the time of use of this system and higher treatment efficiency was achieved in the reverse osmosis system in the presence of this anti-fouling.

Keywords: Antiscalant; Radical Polymerization; Persian Gulf; Polystyrene-maleic Anhydride; Reverse Osmosis

بررسی تاثیر آنتی اسکالانت کوپلیمری بر راندمان حذف TDS در غشاء اسمز معکوس

فریبا استوار^{۱*}، نیلوفر عابدین زاده^۲، سعید پورکریم مؤدھی^۳

۱. دکتری شیمی تجزیه، عضو هیات علمی پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی، رشت، ایران

۲. استادیار، عضو هیات علمی پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی، رشت، ایران

۳. کارشناسی ارشد بهداشت محیط، رییس تصفیه خانه فاضلاب رشت، امور بهره برداری و توسعه فاضلاب آبفای رشت، شرکت آبفای گیلان، رشت، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۱۳۳۵۷۸۲۴ فکس: ۰۱۳۳۳۳۶۴۰۲۸ ایمیل: Fariba_ostovar@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: امروزه با توجه به فرآیندهای تصفیه بر پایه غشاء، استفاده از موادی مانند آنتی اسکالانت‌ها که از تشکیل رسوب‌ها در حین فرآیند تصفیه جلوگیری می‌کنند؛ از نقطه نظر صنعتی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. هدف از این پژوهش، سنتز آنتی اسکالانت کوپلیمر استایرن-مالئیک انیدرید (PSMA) به روش پلیمریزاسیون رادیکالی و بررسی عوامل و پارامترهای موثر در استفاده از آن در غشاء اسمز معکوس جهت حذف TDS از نمونه آب خلیج فارس بود.

روش کار: مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی با هدف بررسی کارایی آنتی اسکالانت سنتزی، به صورت ناپیوسته و به شکل بنیادی-کاربردی و در مقیاس نیمه صنعتی توسط سیستم غشایی اسمز معکوس (RO) انجام پذیرفت. سپس جهت بررسی عملکرد آن بر میزان هدایت الکتریکی (EC)، کل جامدات محلول (TDS)، شار خروجی و گرفتگی غشاء در سیستم اسمز معکوس، تاثیر پارامترهایی مانند pH و غلظت آنتی اسکالانت در افزایش راندمان و کارایی غشاء بررسی گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد با افزودن آنتی اسکالانت به سیستم اسمز معکوس می‌توان EC و TDS نمونه را به ترتیب در محدوده ۹۸/۸-۹۹/۵ درصد و ۹۷/۲-۹۸/۷ درصد کاهش داد، بطوریکه در مدت زمان مورد بررسی که یک ساعت بود؛ کاهش عملکرد کمتری در غشاء اسمز معکوس نسبت به حالت عدم استفاده از آنتی اسکالانت مشاهده شد. همچنین غلظت آنتی اسکالانت سنتزی تا غلظت ۵ mg/L سبب افزایش راندمان شده و سپس تاثیر کمی داشت. افزایش pH نیز اثر نامطلوبی بر کارایی سیستم اسمز معکوس داشته و با افزایش pH از ۷ به ۹، راندمان سیستم کاهش یافته و مقدار TDS بیشتری به ترتیب برابر ۲۶۵/۵ mg/L و ۳۸۲/۵ mg/L در خروجی پساب تصفیه شده مشاهده گردید. مطابق با بررسی‌های آماری ANOVA و مقادیر $F > Prob > 0.004$ ، مطابقت داده‌ها به اثبات رسید. همچنین، مطابقت خوب نتایج واقعی و نتایج پیش بینی شده نرم افزار نیز تایید شد و ارتباط خوب و منطقی بین ضریب رگرسیون پیش بینی شده و تجربی حاصل گشت.

نتیجه گیری: با توجه به نتایج و با تعیین مقادیر بهینه پارامترهای مورد بررسی با غلظت ۵ mg/L آنتی اسکالانت و در pH برابر ۷، استفاده از آنتی اسکالانت سنتزی، سبب افزایش راندمان تصفیه با استفاده از سیستم اسمز معکوس شده است. این ماده با افزایش طول عمر غشاء و جلوگیری از ایجاد رسوب روی غشاء اسمز معکوس، زمان استفاده از این سیستم را افزایش داده و در حضور این ضد رسوب، راندمان تصفیه بالاتری در سیستم اسمز معکوس حاصل می‌شود.

واژه های کلیدی: آنتی اسکالانت، پلیمریزاسیون رادیکالی، خلیج فارس، پلی استایرن-مالئیک انیدرید، اسمز معکوس

مقدمه

بحران آب یک مشکل اساسی در سراسر جهان به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه است که با افزایش جمعیت نیاز به آب تمیز نیز با همان سرعت افزایش می‌یابد. آلودگی آب به انواع آلاینده‌ها که به‌طور طبیعی یا به واسطه فعالیت‌های انسانی رخ می‌دهد، استفاده از روش‌های نوین کنترل و تصفیه آب را ضروری نموده است [۱، ۲]. راه‌حل‌های زیادی برای حل مشکل کمبود آب در دنیا مانند فرآیندهای شیمیایی، اکسیداسیون پیشرفته، فرآیندهای جذبی و غشایی پیشنهاد شده است [۲-۱۲]. در بسیاری از نقاط دنیا، تمیز کردن منابع آبی محلی، بهبود کارایی توزیع آب، یا استفاده از انتقال آب برای حل مشکل کافی است. با این حال برخی مناطق دیگر به تجهیزات پیشرفته برای تصفیه آب و یا نمک‌زدایی از آب شور نیاز دارند [۱۳، ۱۴]. فیلتراسیون غشایی یکی از فرآیندهای فیزیکو شیمیایی بر پایه غشا است که در تصفیه آب استفاده می‌شود. برخی از جنبه‌های فیلتراسیون غشایی همچون حذف میکروارگانیسم‌ها و دیگر ذرات از آب، مشابه سرعت فیلتراسیون گرانولی سریع است اما فرآیندهای فیزیکو شیمیایی در آنها بسیار متفاوت است [۱۵]. روش جداسازی بر پایه غشا که در دهه ۱۹۶۰ میلادی مورد توجه قرار گرفت [۱۶]، امروزه یک فرآیند تجاری مهم در صنعت است. در طول دو دهه گذشته، پیشرفت‌های قابل توجهی در توسعه کاربرد میکروفیلتراسیون (MF)^۱ [۱۷، ۱۸]، اولترافیلتراسیون (UF)^۲ [۱۸-۲۰]، نانوفیلتراسیون (NF)^۳ [۲۱]، و اسمز معکوس (RO)^۴ [۱۷، ۲۲] ایجاد شده است. سیستم‌های RO به‌طور وسیعی برای نمک‌زدایی آب دریاها و آب‌های بدمزه به‌منظور تولید آب شرب به‌کار گرفته می‌شوند. سیستم

اسمز معکوس در حذف کل جامدات محلول (TDS^۵)، کل کربن‌های آلی (TOC^۶)، و سختی ترکیبات دارویی موثر است. بسته به TDS منبع آب، فشار عملیاتی سیستم RO در گستره ۱۵۰-۱۲۰۰ psi (۱۰-۸۳ Bar-g) می‌باشد [۱۷].

در طول فرآیند نمک‌زدایی در سیستم RO، تشکیل رسوبات معدنی و دیگر مواد آلی روی سطح غشا می‌تواند شدیداً عملکرد و کارایی سیستم را کاهش دهد [۲۳-۲۷]. نمک‌های کم‌محلول مانند $CaCO_3$ ، $Ca_3(PO_4)_2$ ، $Mg(OH)_2$ در آب رسوب تولید می‌کنند [۲۸]. این رسوبات موجب کاهش انتقال حرارت در سیستم‌های گرمایشی، کاهش ظرفیت تولید به‌دلیل خاموش شدن ناگهانی تاسیسات برای از بین بردن رسوبات، و افزایش هزینه‌های پمپاژ می‌شوند. بنابراین به‌منظور جلوگیری و یا به حداقل رساندن این مشکلات، اندازه‌گیری و کنترل رسوب ضروری است. یکی از روش‌هایی که به‌طور گسترده برای کنترل تشکیل رسوب کاربرد دارد؛ استفاده از آنتی‌اسکالانت (AS)^۷ می‌باشد [۲۹، ۳۰]. آنتی‌اسکالانت‌ها از ترسیب ترکیبات نمکی جلوگیری می‌کنند، آنها این کار را به‌وسیله ممانعت از تشکیل بلورهای بزرگ‌تر از سایز بحرانی (جلوگیری از هسته-دار شدن) و اصلاح یا تغییر شکل سطحی بلورها انجام می‌دهند [۳۱]. این اصلاح سطحی می‌تواند باعث کاهش یا عدم رشد درصد بالایی از بلورها شود [۱۶، ۳۲]. پلیمرهای زیادی نیز به‌عنوان آنتی‌اسکالانت در دسترسند که متداول‌ترین آنها، پلی‌آکریلیک‌اسید ((PAA)^۸) با فرمول کلی $[CH_2CHCOOH]_n$ است. پلیمرهای مالتیک‌انیدرید در نمک‌زدایی از آب دریا و همین‌طور حذف جرم گرفتگی از محصولات نفتی بسیار مناسب‌اند. حضور یک پیوند دوگانه پذیرنده الکترون و همچنین

¹ Microfiltration

² Ultrafiltration

³ Nanofiltration

⁴ Reverse Osmosis

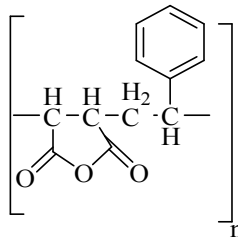
⁵ Total Dissolved Solid

⁶ Total Organic Carbon

⁷ Antiscalant

⁸ Poly Acrylic Acid

نسبت انیدرید به استایرن تغییر می‌کند. همچنین وجود گروه‌های کربوکسیلیک در این کوپلیمر، خاصیت ضد رسوبی به آن داده که می‌توان از آن به عنوان آنتی‌اسکالانت در سیستم‌های غشائی استفاده نمود [۳۹]. ساختار شیمیایی کوپلیمر استایرن-مالئیک انیدرید در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. ساختار شیمیایی پلی استایرن-مالئیک انیدرید (PSMA) [۴۰]

هدف از این پژوهش، سنتز آنتی‌اسکالانت کوپلیمر PSMA به روش پلیمریزاسیون رادیکالی و بررسی عوامل و پارامترهای موثر در استفاده از آن در غشاء اسمز معکوس است. تاکنون از این کوپلیمر به عنوان ضد رسوب در سیستم‌های غشائی استفاده نشده است و با بررسی شرایط تاثیر گذار بر آن، می‌توان آنتی‌اسکالانت جدیدی با کارایی بالا ارائه نمود. در این بررسی، پارامترهای تاثیر گذار آنتی‌اسکالانت سنتزی در راندمان حذف TDS از نمونه پساب نمکی در غشاء اسمز معکوس مورد مطالعه قرار گرفت و به عنوان نمونه واقعی مورد بررسی، آب خلیج فارس انتخاب شد.

روش کار

مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش دارای خلوص آزمایشگاهی و از نظر تجاری در دسترس بودند. این مواد شامل سدیم هیدروکسید (NaOH)، اسید هیدروکلریک (HCl)، ۲-آزو-۲-ازو-بیس (ایزوبوتیرو نیتریل)، دی متیل فورمامید، متانول، دی‌اتیل اتر، استون، و مونومرهای استایرن و مالئیک انیدرید بود که از کمپانی مرک آلمان خریداری

بخش انیدریدی خواص ویژه‌ای به مالئیک‌انیدرید می‌بخشد که امکان پلیمریزاسیون زنجیری را به خوبی برای این ترکیب فراهم می‌کند. نتایج مطالعات پیشین نشان داد که قدرت ضد رسوبی این آنتی‌اسکالانت در مقابل کلسیم کربنات بالا بوده و با غلظت 0.5 mg/L در $\text{pH} = 10.45$ و دمای 70°C ، کارایی ۹۵-۹۰ درصد از خود ارائه می‌کند. این میزان برای کلسیم‌سولفات بازده کمتری داشت و بازده آنتی‌اسکالانت در غلظت $3-2 \text{ mg/L}$ آن، برابر ۷۰ درصد بود [۳۳]. میزان تزریق انواع مواد ضد رسوب آب بستگی به عواملی همچون آنالیز آب، میزان دبی، دما، pH، میزان بازیافت سیستم، منبع آب، نوع غشا و نحوه آرایش غشاها دارد. به طور معمول میزان تزریق آنتی‌اسکالانت‌ها در محدوده ۱ الی ۶ ppm است. طی یک کار تحقیقاتی، عملکرد بازدارندگی سدیم‌هگزمتافسفات ($^1\text{SHMP}$) برای جلوگیری از رشد رسوب کلسیم‌سولفات بررسی شد و مشخص گردید که مقدار ۵ ppm از این بازدارنده می‌تواند در افزایش حلالیت کلسیم‌سولفات بسیار مؤثر باشد. در حالی که افزایش غلظت آن به ۲۰ ppm تأثیر چندانی در افزایش حلالیت‌پذیری نمک نداشت [۳۴]. کوپلیمر استایرن-مالئیک انیدرید ($^2\text{PSMA}$)، کوپلیمری پرمصرف در صنایع مختلف است. به عنوان مثال، از کوپلیمر PSMA در تهیه آنتی فوم و بهبود توانایی دفع روغن [۳۵]، جاذب در حذف فلزات سنگین [۳۶]، استفاده از نانوذرات PSMA به عنوان حامل پروتئین [۳۷]، غشای نانوالیاف [۳۸] و... استفاده می‌شود. اکثر کوپلیمرهای استایرن مالئیک انیدرید (^3SMA) که کمتر از ۲۵ درصد مالئیک انیدرید دارند؛ به عنوان افزودنی برای بهبود خواص استیرنی بکار برده می‌شوند. به دلیل وجود گروه‌های آروماتیک و انیدریدی، ساختار مولکولی SMA به راحتی با تغییر

¹ Sodium Hexametaphosphate

² Poly Styrene Maleic Anhydride

³ Styrene Maleic Anhydride

است. پایلوت اسمز معکوس از بخش‌های مختلفی شامل غشای RO، فشارسنج‌ها، فلومترها، فیلتر، پمپ‌ها، مخزن خوراک، مخزن جمع‌آوری، مخزن آنتی‌اسکلانت، تابلو برق و وسایل کنترلی تشکیل شده بود که در شکل ۲ نشان داده شده است. همچنین، تصویر شماتیک فرآیندی در شکل ۳ ارائه شده است.

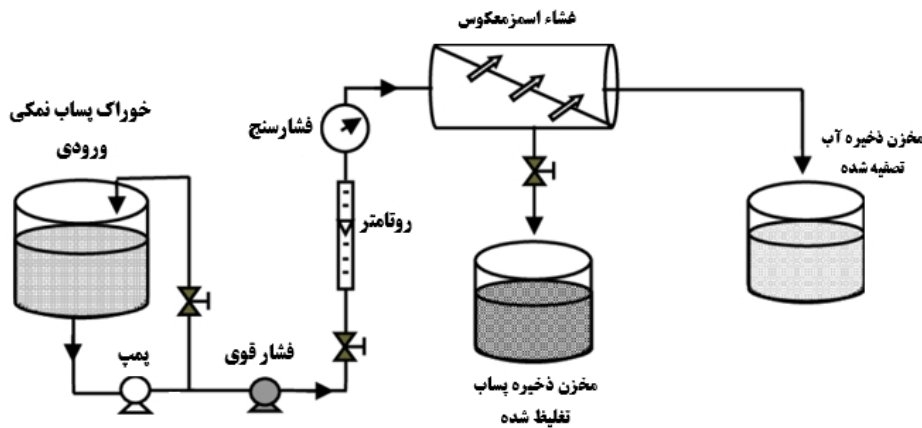


شکل ۲. پایلوت کامل اسمز معکوس (RO)

شدند. همچنین از شن و ماسه جهت پخش و یکنواخت‌نمودن دما استفاده شد. در تمامی آزمایش‌ها نیز از آب دیونیزه و دو بار تقطیر استفاده گردید.

دستگاه‌ها

جهت انجام فرآیند پلیمریزاسیون از تجهیزاتی مانند مبرد، فلاسک سه دهانه، گرم‌کن به همراه همزن مغناطیسی (SHING SAENG کره‌ای)، مگنت مغناطیسی، حمام بخار، کپسول گاز نیتروژن (N₂)، آون (Memmert)، دستگاه مولتی پارامتر جهت اندازه‌گیری پارامترهای pH، کل جامدات محلول (TDS) و هدایت الکتریکی (EC)^۱ مدل Aqua Lytic استفاده شد. همچنین از غشاء استات سلولز آمریکایی با نام تجاری (DOW FILMTEC) با مدل SW30HRLE-4040 و سیستم اسمز معکوس در مقیاس صنعتی استفاده گردید. در جدول ۱ مشخصات فنی غشا ارائه شده



شکل ۳. تصویر شماتیک سیستم اسمز معکوس (RO)

جدول ۱. مشخصات فنی غشای مورد استفاده

| سرعت جریان نفوذی (m ³ /d) gpd | جنس غشا | حداکثر فشار قابل تحمل (Bar) | حداکثر دمای کاری (°C) | قطر غشاء (inch) | سطح فعال غشاء (m ²) ft ² | pH |
|--|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------|---|------|
| ۱۶۰۰ (۴/۱) | کامپوزیت نازک فیلم پلی آمید | ۸۳ | ۴۵ | ۴ | ۸۵ (۷/۹) | ۲-۱۱ |

نیتریل) در حلال دی متیل فورمامید انجام شد. جهت انجام فرآیند پلیمریزاسیون از بالن ته گرد سه دهانه مجهز به کندانسور رفلکس، همزن و ورودی سیستم گاز نیتروژن (جهت گاز زدایی اولیه و هوادهی در طول فرآیند پلیمریزاسیون) استفاده شد. مقدار

سنتز آنتی‌اسکلانت کوپلیمر استایرن-مالئیک اسید سنتز آنتی‌اسکلانت پلی (استایرن-مالئیک انیدرید) با استفاده از آغازگر ۲ و ۲-آزو-بیس (ایزوبوتیرو

¹ Electrical Conductivity

معکوس به دام افتاده و سبب گرفتگی غشا می‌شوند. حجم نمونه آب خلیج فارس مورد بررسی جهت بررسی راندمان حذف TDS در سیستم اسمز معکوس با استفاده از آنتی اسکالانت کوپلمری، ۱۰۰ لیتر بود که توسط پمپ به دستگاه تزریق شد و در مدت زمان ۱ ساعت به علت جلوگیری از تغییرات دمایی و عدم وجود مبدل حرارتی جهت کاهش دما، مورد بررسی قرار گرفت. چون دما تاثیر نامطلوبی بر گرفتگی غشا دارد و از آنجایی که در پژوهش انجام گرفته، مبدل حرارتی جهت کاهش دما وجود نداشت؛ بررسی‌ها در مدت زمان یک ساعت انجام گرفت تا تغییرات دمایی کمی بر سیستم حاکم بوده و تاثیر زیادی بر راندمان فرآیند نداشته باشد. در این پژوهش، به منظور بررسی عملکرد آنتی اسکالانت مورد نظر، در ابتدا مخزن خوراک از آب مقطر دوبار تقطیر شده پر شد و در ادامه شار خروجی غشا در مدت زمان یک ساعت مورد بررسی قرار گرفت. پس از آن، خوراک با TDS برابر ۳۵۰۰۰ میلی گرم بر لیتر تزریق گردید. در ادامه پس از شستشوی غشا، غلظت‌های مختلف آنتی اسکالانت به خوراک اضافه شد و تاثیر آن بر شار خروجی غشا مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین تاثیر پارامترهای مهم در استفاده از آنتی اسکالانت سنتزی در سیستم اسمز معکوس مانند اثر پارامتر هدایت الکتریکی (EC)، غلظت کل املاح (TDS)، تغییرات شار خروجی از غشا (J)، بررسی گرفتگی غشا، پارامتر pH (۷-۸ و ۹) و اثر غلظت تزریقی آنتی اسکالانت (۱، ۵ و ۱۰ mg/L) در زمان‌های مختلف (۷ نمونه برداری طی یک ساعت) بررسی گردید. طراحی آزمایش با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش (Expert Design) و وژن ۷ و به مدل مکعب مرکزی^۱ (CCD) انجام گرفت. عوامل تاثیر گذار بر فرآیند غشائی مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج حاصل از این بررسی، علاوه بر اکسل در نرم افزار طراحی آزمایش وارد شد و بررسی‌های آماری ANOVA انجام گرفت.

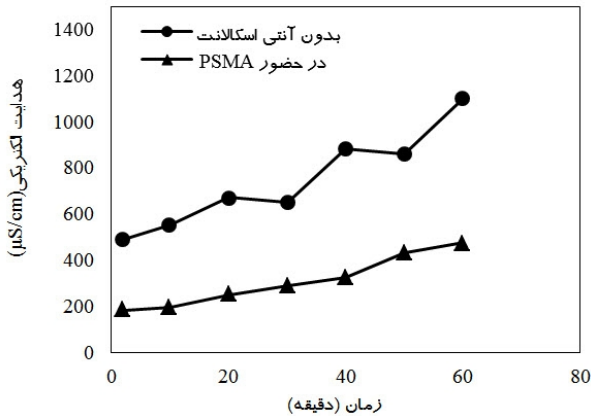
۰/۰۰۵ مول استیرن و ۰/۴۹ گرم مالئیک انیدرید در فلاسک ته گرد به همراه مقادیر مناسب ۲۰۲- آزو- بیس (ایزوبوتیرو نیتریل) (AIBN) و دی متیل فورمامید (DMF) به ترتیب، به عنوان آغازگر واکنش و حلال اضافه گردید. مقادیر مختلفی از نسبت‌های AIBN و DMF برای کنترل وزن مولکولی کوپلیمر سنتزی استفاده شد. پلیمریزاسیون به مدت ۱۵ ساعت در دمای ۷۰°C تحت گاز نیترژن انجام گرفت. محصول پلیمریزاسیون در پایان به صورت مایعی چسبناک همراه توده‌ای جامد بدست آمد. سپس به میزان دو برابر حجم نمونه سنتزی، استون به صورت قطره قطره افزوده گردید و پس از آن، از دی اتیل اتر به عنوان ضدحلال و عامل تشکیل رسوب استفاده شد. در نهایت رسوب حاصله فیلتر و در آون خشک شد. پس از تهیه این رسوب سفید، دو گرم از رسوب را برداشته و به آن ۱۰۰ mL سدیم هیدروکسید ۱ مولار اضافه شد و به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. سپس مقادیر مناسبی از اسید هیدروکلریک ۲ مولار (۳۰ میلی لیتر) اضافه گردید تا محیط کاملاً اسیدی شود. در این هنگام، رسوب ژلی سفید رنگی بدست آمد که با متانول شستشو داده شد و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۳۰°C خشک شد و آنتی اسکالانت پلی استایرن- مالئیک انیدرید به صورت پودر سفید رنگ تهیه شد [۴۱-۴۳].

روش آزمون

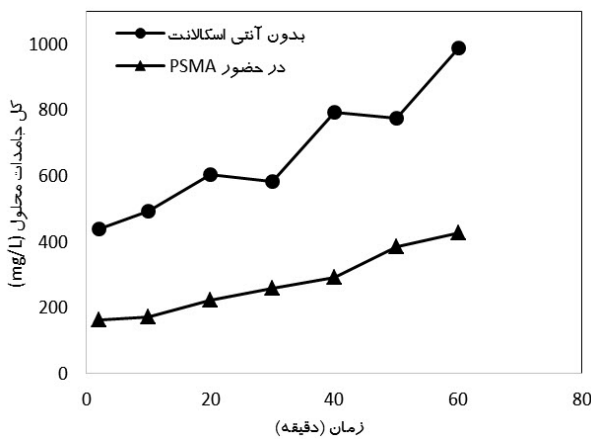
غشاه مورد استفاده در این تحقیق، مدول با غشاه الیاف استات سلولز بود و قبل از انجام آزمایشات به مدت ۱ ساعت به منظور رسیدن به شرایط پایدار با استفاده از آب مقطر و در دما و فشار عملیاتی شستشو داده شد [۴۴]. نمونه آب مورد بررسی، از دریای خلیج فارس گرفته شد که دارای املاح مختلفی مانند کلسیم کلرید، پتاسیم کلرید، منیزیم کلرید، پتاسیم دی هیدروژن فسفات، سدیم بی کربنات و آمونیوم کلرید است و این املاح در غشاه اسمز

^۱ Central Composite Designs

بدست آمد. با استناد به نتایج EC بدست آمده و با استفاده از روابط مربوطه، تغییرات TDS بر حسب زمان آزمایش در نمودار ۲ نشان داده شده است.



نمودار ۱. تغییرات EC بر حسب زمان در سیستم اسمز معکوس، در حضور و عدم حضور آنتی اسکالانت کوپلیمر استایرن-مالئیک انیدرید



نمودار ۲. تغییرات TDS بر حسب زمان در سیستم اسمز معکوس، در حضور و عدم حضور آنتی اسکالانت کوپلیمر استایرن-مالئیک انیدرید

تأثیر گرفتگی غشا

گرفتگی غشا به عنوان عامل اصلی کاهش شار معرفی می‌شود [۴۳]. بر این اساس در پنج دقیقه اول، میزان گرفتگی به ۲۲ درصد می‌رسد. پس از آن، میزان گرفتگی سیر صعودی در پیش می‌گیرد و پس از مدت زمان یک ساعت تغییرات گرفتگی با شیب ملایمی افزایش می‌یابد. به منظور اندازه گیری میزان گرفتگی غشا از رابطه زیر استفاده می‌شود.

لازم به ذکر است که بررسی تأثیر هر کدام از پارامترها، با استفاده از سیستم اسمز معکوس و با سه بار تکرار انجام شد و میانگین نتایج بدست آمده به عنوان نتیجه نهایی گزارش شد.

یافته‌ها

تأثیر عوامل موثر در استفاده از کوپلیمر استایرن-مالئیک انیدرید به عنوان آنتی اسکالانت در سیستم

اسمز معکوس

تأثیر تغییرات EC

در صنعت، هدایت الکتریکی آب در کنترل تخلیه جوش آورها و آب‌های برگشتی سیستم‌های خنک کننده اهمیت زیادی دارد [۴۵]. جهت بررسی تأثیر آنتی اسکالانت در سیستم RO، نمونه آب خلیج فارس در شرایط عدم حضور و حضور کوپلیمر استایرن-مالئیک انیدرید مورد بررسی قرار گرفت. غلظت ۱ mg/L از آنتی اسکالانت در pH خنثی و برابر ۷ به محیط افزوده شد و تغییرات ایجاد شده در مدت زمان ۱ ساعت بررسی گردید. نتایج حاصل در نمودار ۱ نشان داده شده است.

تأثیر تغییرات TDS بر حسب زمان

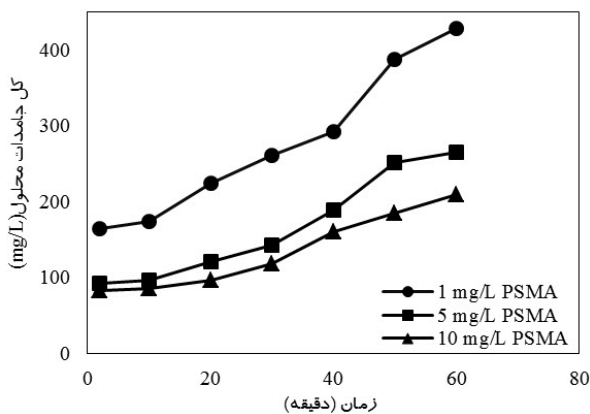
از آنجایی که هدایت الکتریکی محلول تحت تأثیر غلظت یون‌های موجود در آن قرار دارد، لذا بین TDS و هدایت الکتریکی یک رابطه تجربی به صورت زیر وجود دارد [۱].

(۱)

$$TDS = A \times EC$$

در رابطه فوق، A، ضریب رابطه می‌باشد که با توجه به محدوده هدایت الکتریکی، ضریب موجود در فرمول فوق تغییر کرده است [۴۶]. جهت بررسی تغییرات TDS در واحد زمان در سیستم اسمز معکوس در شرایط عدم حضور و حضور کوپلیمر استایرن-مالئیک انیدرید به عنوان آنتی اسکالانت، از داده‌های مربوط به هدایت الکتریکی استفاده شد و با توجه به به محدوده EC، ضریب رابطه ۱ برابر با ۰/۹

اسمز معکوس و یا سیستم‌های تصفیه بر پایه غشا استفاده نمود [۴۷]. جهت بررسی این پارامتر، سه غلظت ۱، ۵ و ۱۰ mg/L از پلی استایرن- مالئیک انیدرید انتخاب شد و در pH برابر ۷ به مدت ۱ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این اثر روی کل جامدات محلول (TDS) بررسی شد که در نمودار ۴ نشان داده شده است.



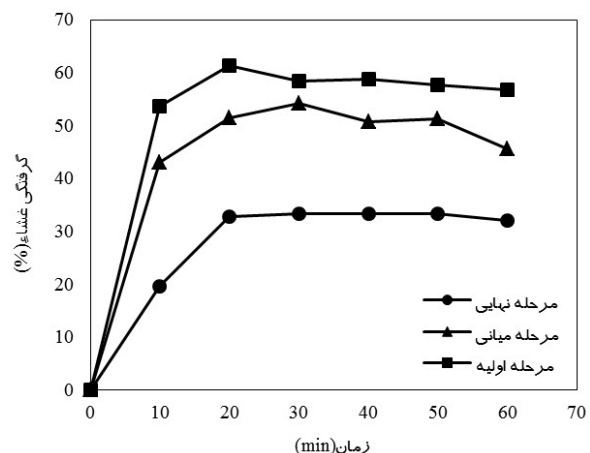
نمودار ۴. اثر غلظت‌های مختلف (۱۰، ۵ و ۱ mg/L) آنتی اسکالانت کوپلیمر استایرن- مالئیک انیدرید بر تغییرات TDS برحسب زمان در سیستم اسمز معکوس

اثر تغییرات pH اولیه نمونه آب شور

عملیات جداسازی توسط فرآیندهای غشایی در درجه اول بر اساس اندازه ذرات (با فرض اینکه ذرات باردار نباشند) صورت می‌گیرد اما عامل دیگری که بر میزان جداسازی تاثیر قابل توجهی دارد، نیروی دافعه بین سطح باردار غشا و ذرات یونی و همچنین نیروی دافعه بین ذرات یونی پراکنده است [۴۸]. بار الکتریکی غشا با تاثیر گذاری بر نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین غشا و ذرات یونی بطور قابل ملاحظه‌ای بر عملکرد غشا مانند میزان گرفتگی و میزان دفع مواد ناتراوا تاثیر می‌گذارد. از همین رو، بار الکتریکی غشا به عنوان یکی از مهمترین ویژگی‌های جداسازی آن محسوب می‌شود [۴۹]. از آنجایی که در اغلب سیستم‌های تصفیه آب و فاضلاب، pH یکی از مهمترین عوامل تاثیر گذار می‌باشد؛ اثر pH اولیه در سه pH ۷، ۸ و ۹ بررسی شد. چون در سیستم‌های صنعتی، استفاده از

$$\text{Flux decline \%} = \frac{J_0 - J_f}{J_0}$$

در این روابط J_0 فلاکس اولیه آب خالص در ابتدای فرآیند فیلتراسیون می‌باشد، J_f نیز بیانگر فلاکس جریان تراوش یافته آب خالص پس از هر آزمایش است [۴۶]. جهت بررسی گرفتگی غشاء اسمز معکوس در طی آزمایشات، پس از هر بار استفاده از غشا جهت تصفیه آب خلیج فارس در حضور و عدم حضور آنتی اسکالانت‌ها، آب مقطر از سیستم اسمز معکوس عبور داده شد و میزان شار عبوری در سه دوره بررسی گردید. سپس با توجه به تغییرات ایجاد شده پس از هر بار استفاده از غشا، نمودار گرفتگی غشا برحسب زمان رسم گردید که در نمودار ۳ نشان داده شده است.

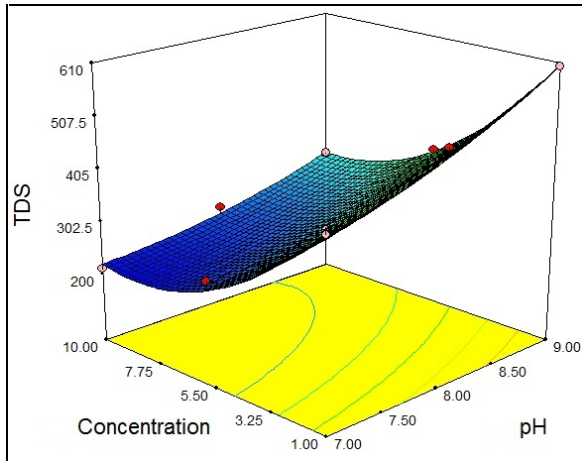


نمودار ۳. گرفتگی غشاء برحسب زمان در سیستم اسمز معکوس، در حضور آنتی اسکالانت کوپلیمر استایرن- مالئیک انیدرید

اثر تغییرات غلظت اولیه آنتی اسکالانت

غلظت اولیه آنتی اسکالانت نیز تاثیر بسیاری بر راندمان فرآیندهای تصفیه دارد. زیرا با افزایش غلظت اولیه آنتی اسکالانت، فرآیند حذف رسوبات و درگیر کردن هسته اولیه رسوب تشکیل شده، بیشتر شده؛ در نتیجه مانع از نشستن رسوبات روی سطح غشاء می‌شود. در اینصورت طول عمر غشا افزایش یافته و مدت زمان بیشتری، می‌توان از سیستم‌های

پساب نمکی با استفاده از کوپلیمر استایرن- مالئیک انیدرید در جدول ۳ نشان داده شده است.

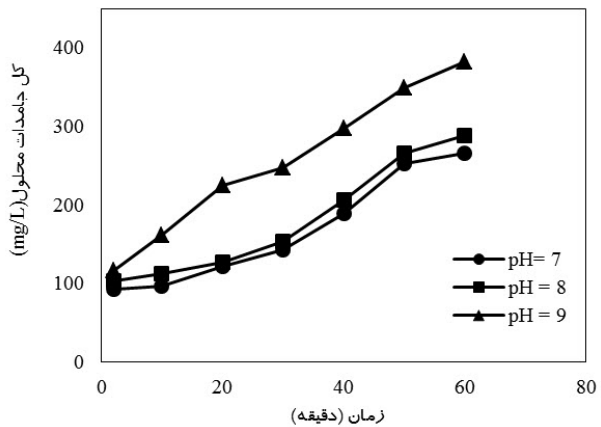


شکل ۴. تاثیر متقابل تغییرات pH و غلظت آنتی اسکالانت بر راندمان حذف TDS (غلظت آنتی اسکالانت: ۱-۱۰ mg/L، pH= ۷-۹) نمونه اولیه: ۳۵۰۰۰ mg/L

جدول ۲. ماتریکس طراحی آزمایشات و غلظت TDS خروجی

| ردیف | A: pH | B: غلظت | |
|------|-------|----------------------|-----------------------|
| | | آنتی اسکالانت (mg/L) | غلظت TDS خروجی (mg/L) |
| ۱ | ۹ | ۵ | ۳۸۲/۸ |
| ۲ | ۸ | ۱ | ۵۱۲/۶ |
| ۳ | ۷ | ۱ | ۴۲۷/۵ |
| ۴ | ۹ | ۱ | ۶۰۳/۷ |
| ۵ | ۸ | ۵ | ۲۸۸ |
| ۶ | ۸ | ۱۰ | ۲۶۲/۵ |
| ۷ | ۷ | ۱۰ | ۲۰۹/۷ |
| ۸ | ۷ | ۵ | ۲۶۵/۵ |
| ۹ | ۸ | ۵ | ۲۸۸ |
| ۱۰ | ۸ | ۵ | ۲۹۳/۵ |
| ۱۱ | ۹ | ۱۰ | ۳۱۳/۳ |

pH های اسیدی سخت می‌باشد؛ تنها بررسی در pH های تقریباً بازی انجام شد. غلظت پینه پلی استایرن مالئیک انیدرید که در بررسی تاثیر غلظت، بالاترین و مناسبترین راندمان در غلظت ۵ mg/L مشاهده شد؛ به عنوان مبنای بررسی تاثیر pH انتخاب گردید و این پارامتر در مدت زمان ۱ ساعت در سیستم اسمز معکوس مورد بررسی قرار گرفت. بررسی تاثیر pH با مشاهده تغییرات EC و TDS انجام شد و نتایج حاصل از این بررسی در نمودار ۵ نشان داده شده است.



نمودار ۵. اثر pH (۷، ۸ و ۹) آنتی اسکالانت کوپلیمر استایرن- مالئیک انیدرید بر تغییرات TDS برحسب زمان در سیستم اسمز معکوس

ماتریکس طراحی آزمایشات و راندمان حذف TDS جهت بررسی‌های آماری، تاثیر متقابل تغییرات pH (۷-۹) و غلظت آنتی اسکالانت (۱-۱۰ mg/L) مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۴ نشان داده شده است. جدول ماتریکس نتایج آزمایشات به روش طراحی آزمایش با مدل CCD در جدول ۲ ارائه شده است.

نتایج آنالیز واریانس و بررسی‌های آماری

تفاسیر ANOVA

نتایج حاصل از بررسی و آنالیز واریانس داده‌های تجربی بدست آمده از میزان حذف TDS نمونه

جدول ۳. بررسی ANOVA برای مدل سطح پاسخ مربعی (جدول واریانس داده‌ها)

| پارامتر | مجموع مربعات | df | میانگین مربعات | مقدار F | مقدار P Prob>F | |
|----------------------|---------------|----|----------------|---------|----------------|----------|
| مدل | ۱/ ۴۴۳ E+۰.۰۵ | ۵ | ۲۸۸۵۲/۷۵ | ۱۵۱/۲۵ | <۰/۰۰۰۱ | معنی‌دار |
| A=pH | ۲۶۲۴۱/۷۱ | ۱ | ۲۶۲۴۱/۷۱ | ۱۳۷/۵۶ | <۰/۰۰۰۱ | |
| B=غلظت اسکالانت آنتی | ۹۵۸۳۶/۴۸ | ۱ | ۹۵۸۳۶/۴۸ | ۵۰۲/۳۸ | <۰/۰۰۰۱ | |
| AB | ۱۳۱۷/۶۹ | ۱ | ۱۳۱۷/۶۹ | ۶/۹۱ | ۰/۰۴۶۶ | |
| A ² | ۷۸۲/۸۵ | ۱ | ۷۸۲/۸۵ | ۴/۱۰ | ۰/۰۹۸۶ | |
| B ² | ۱۶۶۷۴/۱۶ | ۱ | ۱۶۶۷۴/۱۶ | ۸۷/۴۱ | ۰/۰۰۰۲ | |
| باقیمانده | ۹۵۳/۸۲ | ۵ | ۱۹۰/۷۶ | | | |
| شانس تشابه | ۹۵۳/۸۲ | ۳ | ۳۱۷/۹۴ | | | |
| خطای محض | ۰/۰۰ | ۲ | ۰/۰۰ | | | |
| همبستگی کل | ۱/ ۴۵۲ E+۰.۰۵ | ۱۰ | | | | |

شاخص‌های رگرسیونی

نتایج حاصل از بررسی شاخص‌های رگرسیونی حذف TDS از پساب دارای شوری بالا با استفاده از کوپلیمر سنتزی در سیستم اسمز معکوس با توجه به طراحی آزمایش انجام گرفته به مدل CCD در جدول ۴ نشان داده شده است.

مدل ارائه شده توسط نرم‌افزار

خلاصه مدل آماری و نتایج بررسی ضریب رگرسیون (R^2) که مطابقت مدل ارائه شده و داده‌های بدست آمده را نشان می‌دهد؛ در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۴- شاخص‌های رگرسیونی مدل سطح پاسخ مربعی (بررسی‌های آماری)

| | | | |
|--------|---------------------------|---------|------------------------------------|
| ۰/۹۹۳۴ | R- Squared | ۱۳/۸۱ | انحراف استاندارد |
| ۰/۹۸۶۹ | محاسباتی R- Squared | ۳۴۹/۲۱ | میانگین |
| ۰/۹۵۱۰ | R- Squared پیش بینی شده | ۹/۳/۹۶ | ضریب تغییرات (C.V) (%) |
| ۳۷/۷۴۶ | صحت (نسبت سیگنال به نویز) | ۷۱۱۰/۵۰ | پیش بینی مربع مقدار خطای باقیمانده |

جدول ۵. خلاصه مدل آماری

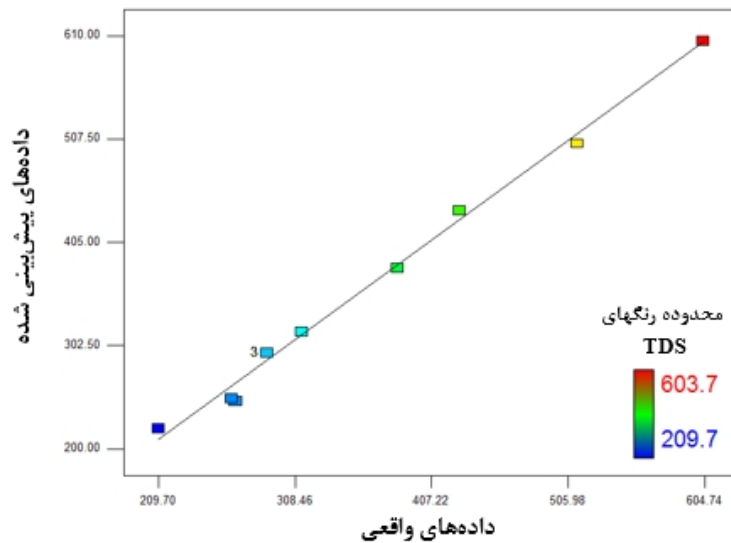
| پارامتر | انحراف استاندارد | R^2 | R^2 محاسباتی | R^2 پیش‌بینی شده | پیش بینی جمع مجذور مربعات ^۱ | پیش‌بینی احتمالی |
|----------|------------------|--------|----------------|--------------------|--|------------------|
| خطی | ۵۳/۷۸ | ۰/۸۴۰۷ | ۰/۸۰۰۸ | ۰/۶۹۵۰ | ۴۴۲۸۹/۲۱ | |
| 2Fi | ۵۵/۸۳ | ۰/۸۴۹۷ | ۰/۷۸۵۳ | ۰/۴۴۶۶ | ۸۰۳۶۲/۶۷ | |
| درجه دوم | ۱۳/۸۱ | ۰/۹۹۳۴ | ۰/۹۸۶۹ | ۰/۹۵۱۰ | ۷۱۱۰/۵۰ | |
| مکعب | ۱۶/۰۶ | ۰/۹۹۴۷ | ۰/۹۸۲۲ | ۰/۳۲۳۱ | ۹۸۳۰۰/۰۰ | |

^۱ PRESS

سنجش میزان مطابقت داده‌های تجربی و پیش‌بینی شده

نمودار مقادیر پیش‌بینی شده مدل در مقابل مقادیر واقعی حاصل از آزمایش‌ها در شکل ۵ آورده شده است. هر چه انحراف از خط نیمساز کمتر باشد؛ نشانگر

تطابق بهتر پاسخ‌های پیش‌بینی شده از مدل‌ها با پاسخ‌های واقعی است. در حالت ایده‌آل مقادیر پیش‌بینی شده پاسخ‌ها با مقادیر واقعی آن‌ها بسیار به هم نزدیکند.



شکل ۵. مقادیر پیش‌بینی شده به مقادیر واقعی TDS (رنگ‌های مختلف، میزان حذف TDS را مطابق با برچسب نمودار نشان می‌دهند)

بحث

تأثیر نتایج EC

نمودار ۱ تغییرات EC در طول دوره آزمایشات را نشان می‌دهد. به عنوان فاضلاب ورودی، آب خلیج فارس با املاح موجود که دارای هدایت الکتریکی اولیه حدود $38/9 \text{ mS/cm}$ بود استفاده گردید. مقدار هدایت الکتریکی نمونه اولیه پس از عبور از سیستم اسمز معکوس، کاهش یافت؛ بطوری که به محدوده $1100 - 500 \text{ }\mu\text{S/cm}$ رسید. با توجه به نمودار ۱، نتایج نشان داد که در صورت عدم استفاده از کوپلیمر استایرن-مالئیک انیدرید به عنوان ضد رسوب در سیستم اسمز معکوس، در ابتدا مقدار هدایت الکتریکی کاهش قابل توجهی داشت و با گذشت زمان به علت گرفتگی غشاء به میزان EC افزوده شد [۵۰]. درحالی که با افزایش آنتی‌اسکلانت به سیستم تصفیه، کاهش بیشتری در مقدار هدایت الکتریکی مشاهده شد و مقادیر کاهش هدایت الکتریکی در محدوده $183 - 475 \text{ }\mu\text{S/cm}$ بدست آمد. همچنین، با گذشت زمان، افزایش EC کمتری نسبت به حالت عدم وجود آنتی‌اسکلانت مشاهده شد و با شیب کمی این مقدار افزایش یافت. این اثر را می‌توان اینگونه توجیه کرد که به علت استفاده از آنتی‌اسکلانت در سیستم RO، چون

این مواد مانع نشست رسوبات بر روی غشا می‌شوند؛ در نتیجه گرفتگی غشا کمتر شده و راندمان حذف افزایش می‌یابد. قسیم^۱ نیز در کتاب‌های خود (۱۹۹۸) [۵۱، ۵۲] به بررسی تأثیر استفاده از مواد ضد رسوب در سیستم‌های تصفیه دارای غشا پرداخته و با توجه به کاهش گرفتگی غشا در صورت استفاده از آنتی‌اسکلانت‌ها، افزایش راندمان تصفیه فاضلاب را تایید کرده است. البته لازم به ذکر است که در این کتاب نیز بیان گردیده که در صورت افزایش زمان راهبری سیستم‌های غشائی، با وجود آنتی‌اسکلانت، بازهم گرفتگی غشا، ولی در مدت زمان بیشتر، رخ خواهد داد و افزایش EC در خروجی تصفیه شده، مشاهده خواهد شد.

بررسی نتایج TDS بر حسب زمان

میزان TDS نمونه آب خوراک ورودی که با توجه به املاح موجود در خلیج فارس تهیه شد؛ دارای TDS اولیه برابر 35000 mg/L بود. میزان TDS نمونه مورد بررسی ارتباط مستقیمی با مقدار EC آن دارد. با گذشت زمان و در حضور آنتی‌اسکلانت، مقدار EC در نمونه خروجی از سیستم اسمز معکوس با سرعت

^۱ Qasim

کمتری افزایش یافت و با توجه به نتایج حاصل از نمودار ۲ در بخش نتایج، با افزایش زمان، مقدار TDS نیز افزایش پیدا کرد [۴۶، ۵۰]. این افزایش TDS در خروجی سیستم‌های تصفیه غشایی با افزایش زمان راهبری سیستم در کتب نوشته قسیم و چالکش امیری (۲۰۰۷) [۵۲، ۵۳] نیز بیان شده است. در شرایط عدم وجود آنتی‌اسکالانت، مقدار TDS در محدوده ۹۹۰-۴۴۰ mg/L بدست آمد؛ درحالی‌که در صورت استفاده از کوپلیمر استایرن-مالئیک انیدرید، این مقدار کاهش بیشتری یافت و مقدار TDS در محدوده ۲۵-۱۶۲ mg/L مشاهده شد. در نهایت مشاهده گردید که کوپلیمر استایرن-مالئیک انیدرید، راندمان بالایی در حذف TDS از نمونه خلیج فارس و به طبع آن، افزایش راندمان و طول عمر سیستم اسمز معکوس دارد.

بررسی گرفتگی غشا

به طور معمول، با افزایش زمان انجام واکنش، گرفتگی غشا افزایش می‌یابد و پس از هر بار شستشو، طی مدت زمان کمتری، منافذ غشا اشغال می‌گردد. همچنین، می‌توان مشاهده کرد که هرچه مراحل شستشو بیشتر می‌شود؛ دفعات بیشتری شستشوی غشا انجام گرفته و گرفتگی غشا نسبت به مرحله آغازین و مرحله قبل بیشتر است. با توجه به نمودار ۳، نشان داده شده در بخش نتایج که به بررسی گرفتگی غشا در حضور آنتی‌اسکالانت پرداخته است؛ در حضور آنتی‌اسکالانت‌های کوپلیمر استایرن-مالئیک انیدرید گرفتگی غشا، پس از شستشو نسبت به مرحله آغازین کمتر بوده و راندمان سیستم افزایش یافته است [۴۶، ۵۴]. در زمان تزریق آنتی اسکالانت به محلول خوراک، آنیون‌های پلیمری پخش شده به طور معکوس، که نقش عملی ضداسکالانتی را بازی می‌کنند، ابتدا از محلول ترکیبی مخلوطی از لایه‌های قطبی با غلظت مشخص و توانایی بالقوه پورته‌ریزی و تخریب هسته اولیه توسط یون‌های سازنده عبور می‌کنند. آنتی‌اسکالانت نه تنها می‌تواند از تشکیل هسته اولیه

بررسی اثر تغییرات غلظت اولیه آنتی‌اسکالانت

با توجه به نمودار ۴ که تغییرات کل جامدات محلول در نمونه تصفیه شده آب خلیج فارس را پس از استفاده از کوپلیمر استایرن-مالئیک انیدرید در سیستم اسمز معکوس نشان می‌دهد؛ افزایش غلظت آنتی‌اسکالانت سبب افزایش کارایی سیستم و در نتیجه کاهش بیشتر غلظت TDS در فرآیند می‌شود. شیخ^۳ و همکاران نیز با بررسی اثر غلظت آنتی‌اسکالانت‌ها بر میزان ضدرسوبی در سیستم‌های اسمز معکوس دریافتند که زمان تشکیل رسوب با افزایش غلظت آنتی‌اسکالانت افزایش می‌یابد و پس از آن، رشد کریستال‌ها با یک میزان قابل اندازه‌گیری که بصورت افزایش در EC مشاهده می‌شود، باز می‌گردد [۵۶]. در حقیقت، افزایش غلظت آنتی‌اسکالانت، سبب کاهش اندازه ذرات رسوب و در نتیجه افزایش عملکرد

¹ Gwak

² Yasmine

³ Shaikh

آنتی‌اسکلانت سنتزی کاهش یافته و تشکیل رسوبات روی غشاء بیشتر می‌شود و در اینصورت، هسته اولیه‌ای که توسط آنتی‌اسکلانت از بین رفته، کمتر شده و در نتیجه مقدار TDS بیشتری در آب خروجی تصفیه شده مشاهده می‌شود [۴۸، ۴۹، ۶۳، ۶۴]. این پدیده را اینگونه می‌توان توجیه کرد که ذرات کلوییدی در pH بازی (بالتر از نقطه ایزوالکتریک)، دارای بار منفی هستند و بنابراین نیروی دافعه منفی غالب است که از به هم پیوستن و توده شدن ذرات کلوییدی تا حدود زیادی جلوگیری می‌نماید [۴۶] و درصد گرفتگی به بالاترین مقدار خود می‌رسد. چاوهان^۳ و همکاران نیز در مقاله‌ای به این نتیجه رسیدند که افزایش pH تاثیر نامطلوبی بر راندمان سیستم‌های غشایی داشته و pH‌های پایین‌تر سبب کاهش میزان TDS خروجی و در نتیجه افزایش زمان استفاده از غشا می‌شود [۶۵]. با توجه به مشاهدات تانگ^۴ و همکاران در بررسی اثر pH در کاهش TDS خروجی، آنها دریافتند که با کاهش pH، یون‌های کربنات به یون‌های بی‌کربنات تبدیل می‌شوند و بر این اساس، حلالیت مواد معدنی بی‌کربنات افزایش می‌یابد [۶۶]. گرینلی و همکاران نیز با بررسی اثر pH در بازدارندگی تشکیل رسوبات در سیستم اسمز معکوس در حضور آنتی‌اسکلانت، به نتایج مشابه رسیدند. آنها نیز دریافتند که افزایش pH، اثر نامطلوب در اندازه ذرات رسوب تشکیل شده و بازدارندگی داشته و با افزایش pH، قطر ذرات افزایش یافته است [۵۸]. در نتیجه با مقایسه نتایج حاصل از بررسی pH، pH برابر ۷ که همان pH خنثی و محیطی است به عنوان pH بهینه برای آنتی‌اسکلانت کوپلیمر استایرن-مالئیک انیدرید گردید.

ماتریکس طراحی آزمایشات و راندمان حذف TDS

با توجه به شکل ۴ و نتایج تاثیر متقابل نشان داده شده در جدول ۲، افزایش pH تاثیر نامطلوبی بر فرآیند

سیستم‌های غشایی می‌شود. نتایج آن بررسی نشان داد که تغییرات محسوسی بین غلظت 5 mg/L و 10 mg/L مشاهده نمی‌شود [۵۷، ۵۸]. شیخ و همکاران نیز تغییرات غلظت آنتی‌اسکلانت پلیمری پلی‌سوکسینیمید مشتق شده از آسپارتیک اسید را مورد مطالعه قرار دادند و مطابق با نتایج حاصله، افزایش غلظت آنتی‌اسکلانت، به دلیل کاهش سرعت رشد کریستال‌های نمکی، سبب افزایش راندمان سیستم اسمز معکوس و کاهش TDS خروجی شد [۵۹]. نتایج مشابهی در مطالعه گواک و همکاران و بررسی اثر آنتی‌اسکلانت در سیستم غشایی FO مشاهده شد و افزایش غلظت آنتی‌اسکلانت، سبب دستیابی به خروجی تصفیه شده بیشتر سیستم تصفیه FO شد [۲۹]. یاسمین و همکاران نیز با بررسی غلظت‌های مختلف آنتی‌اسکلانت بر پایه کیتوزان، دریافتند که در غلظت‌های بیشتر آنتی‌اسکلانت، زمان گرفتگی غشا را کاهش داده و در نتیجه، راندمان سیستم افزایش یافته است [۶۰]. همچنین، یو^۱ و همکاران با بررسی مطالعات صورت گرفته، افزایش غلظت آنتی‌اسکلانت‌های پلیمری را تا غلظت مشخصی، به عنوان پارامتر مثبت و تاثیرگذار معرفی نمودند [۶۱، ۶۲]. البته گرینلی^۲ و همکاران دریافتند که غلظت‌های بسیار زیاد آنتی‌اسکلانت (بالای 5 mg/L)، تاثیر منفی داشته و با چسباندن ذرات ریز رسوب به هم، سبب چسبیدن آنها روی غشا شده و راندمان سیستم غشایی را کاهش می‌دهد [۵۸]. در نتیجه غلظت 5 mg/L کوپلیمر استایرن-مالئیک انیدرید به عنوان غلظت بهینه آنتی‌اسکلانت انتخاب گردید.

بررسی اثر پارامتر pH

نمودار ۵ نشان می‌دهد که پارامتر pH تاثیر نامطلوبی بر فرآیند حذف TDS داشته و افزایش pH میزان حذف کل جامدات محلول را کم می‌کند. این مشاهدات بدین معنا است که با افزایش pH، عملکرد

³ Chauhan

⁴ Tong

¹ Yu

² Greenlee

داشته و افزایش غلظت آنتی اسکالانت با جلوگیری بیشتر جهت تشکیل رسوب در غشا، اثر مثبتی بر فرآیند حذف TDS دارد. بررسی پارامترها در نرم افزار Design Expert نشان داد بیشترین راندمان حذف در pH برابر ۷ و غلظت PSMA برابر ۵ mg/L با TDS خروجی ۲۶۵/۵ mg/L و کمترین راندمان حذف در pH برابر ۹ و غلظت آنتی اسکالانت ۱ mg/L با TDS خروجی ۶۰۳/۷ mg/L مشاهده شده است. در نتیجه، مقادیر پیشنهادی pH برابر ۷ و غلظت ۵ mg/L به عنوان مقادیر بهینه انتخاب شد که با نتایج تجربی همخوانی کاملی دارد.

نتایج آنالیز واریانس و بررسی های آماری تفسیر ANOVA

با توجه به جدول ۳، مقدار F مدل برابر با ۱۵۱/۲۵ نشان می دهد که مدل ارائه شده، قابل توجه و معنی دار می باشد و تنها ۰/۰۱ درصد احتمال خطا وجود داشته و متناسب با مقدار F-Value بزرگ مدل، می تواند به دلیل ایجاد نویز در واکنش باشد. همچنین، مقدار Prob>F کمتر از ۰/۰۵، نشان دهنده معنی دار بودن و قابل توجه بودن مدل مورد استفاده است [۶۷]. لازم به ذکر است که در این حالت، پارامترهای A، B، AB و B² اصطلاحات قابل توجه مدل هستند.

شاخص های رگرسیونی

با توجه به اطلاعات مندرج در جدول ۴، R² پیش بینی شده با مقدار ۰/۹۵۱۰ نزدیک به مقدار R Squared محاسباتی برابر ۰/۹۸۶۹ می باشد و مطابقت منطقی دارد. همچنین، مقادیر R² در تمامی محاسبات بالای ۰/۹۵ بدست آمد که نشان دهنده مطابقت بسیار خوب و داده های دقیق فرآیندی دارد. صحت^۱ نسبت سیگنال به نویز را اندازه گیری می کند. نسبت بیش از ۴ مطلوب است. در نتیجه نسبت مشاهده شده در این آزمون که برابر ۳۷/۷۴۶ می باشد؛ نشان دهنده صحت مناسب بوده و بیانگر این

^۱ Adeq Precision

مدل ارائه شده توسط نرم افزار

با توجه به خلاصه داده های آماری جدول ۵ و با مشاهده و مقایسه ضرایب رگرسیون و بالاتر بودن R² در مدل درجه دوم که برابر ۰/۹۹۳۴ می باشد؛ مطابقت خوب ضریب رگرسیون محاسباتی و پیش بینی، می تواند نشان دهنده مطابقت مدل درجه دوم و داده های بدست آمده با استفاده از نرم افزار باشد؛ زیرا مقادیر R² در آزمون های تجربی و محاسباتی مطابقت داشته و رابطه درستی بین داده ها وجود دارد. همچنین نتایج آنالیز با استفاده از نرم افزار Design Expert پیش بینی کرد که مدل درجه دوم برای بررسی فرآیند تصفیه، مناسبتر می باشد و معایب و خطاهای احتمالی پیش آمده در روش مکعبی را کاهش می دهد. البته با توجه به مقادیر Prob>F مدل درجه دوم نرم افزار که ۰/۰۰۰۴ بدست آمد؛ معنی دار بودن سطح انتخابی را تایید می کند. مدل درجه دوم که به عنوان مدل های پیشنهادی شناخته شده است؛ نشان دهنده فقدان مدل انتخابی (مکعبی) نیست و با استفاده از این مدل، با دقت و صحت بیشتری، می توان داده ها را تایید کرد و تعداد آزمون ها در مدل درجه دوم نسبت به مدل مکعبی کامل تر می باشد.

سنجش میزان مطابقت داده های تجربی و پیش بینی شده

با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل ۵، مقادیر پیش بینی شده توسط نرم افزار به نتایج کسب شده به روش تجربی و واقعی نزدیک بوده و مطابقت خوبی بین نتایج وجود دارد. در نتیجه، آزمایش دارای ضریب رگرسیون بالا است و می توان به نتایج اعتماد نمود.

نتیجه گیری

در این پژوهش، آنتی اسکالانت معرفی شده (پلی استایرن- مالئیک انیدرید)، با استفاده از روش

سنتز پلیمریزاسیون رادیکالی، سنتز شد. این کوپلیمر که نمونه جدیدی از ضد رسوب است و تاکنون به عنوان آنتی اسکالانت مورد استفاده قرار نگرفته است؛ در سیستم نیمه صنعتی اسمز معکوس مورد استفاده قرار گرفت. از نمونه آب خلیج فارس با هدایت الکتریکی برابر $39/1 \text{ mS/cm}$ و کل جامدات محلول برابر 35000 mg/L ، به عنوان آب ورودی استفاده گردید. پارامترهای موثر در بررسی غشا که شامل بررسی تغییرات هدایت الکتریکی، تغییرات کل جامدات محلول، میزان گرفتگی غشا، اثر pH و اثر غلظت آنتی اسکالانت هستند؛ در واحد زمان برای آنتی اسکالانت نامبرده مورد ارزیابی و آزمون قرار گرفت. جهت بررسی پارامترهای تاثیرگذار از نرم افزار Design Expert استفاده شد و آزمایش‌ها مطابق با آنها انجام گرفت. با توجه به مشاهدات بدست آمده، افزایش غلظت سبب افزایش کارایی آنتی اسکالانت در جلوگیری از ایجاد رسوب در سطح غشا و در نتیجه کاهش بیشتر EC و TDS می‌شود. البته پس از افزایش غلظت 5 mg/L ، تغییرات کمی در راندمان سیستم حاصل شد و در نتیجه غلظت 5 mg/L آنتی اسکالانت کوپلیمر استاتیرن- مالئیک انیدرید به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید. سپس بررسی pH انجام گرفت و نتایج بیانگر تاثیر نامطلوب pH بر راندمان سیستم اسمز معکوس بود. بطوری که با افزایش pH، مقدار TDS بیشتری در نمونه تصفیه شده خلیج فارس مشاهده شد و در نتیجه راندمان سیستم اسمز معکوس کاهش یافت. همچنین جهت بررسی‌های آماری از روش ANOVA در برنامه طراحی آزمایش استفاده شد و با توجه به مقادیر $\text{Prob} > F$ نرم افزار که $0/0004$ بود؛ مطابقت

داده‌ها به اثبات رسید. مطابقت خوب نتایج واقعی و نتایج پیش‌بینی شده نرم افزار نیز به اثبات رسید و ارتباط خوب و منطقی بین ضریب رگرسیون پیش‌بینی شده و تجربی حاصل شد. در نهایت کوپلیمر استاتیرن- مالئیک انیدرید با غلظت 5 mg/L و در pH برابر ۷ به عنوان آنتی اسکالانت بهینه انتخاب گردید و نتایج نشان داد که آنتی اسکالانت سنتزی توانایی استفاده به عنوان آنتی اسکالانت را داشته و قابل رقابت با نمونه‌های موجود در بازار است و استفاده از آن، سبب افزایش طول عمر غشاء و راندمان بالای سیستم اسمز معکوس می‌شود. در راستای تکمیل نتایج، پیشنهاد می‌گردد که آنتی اسکالانت سنتزی در سیستم اسمز معکوس پیوسته و در مدت زمان چند ماهه مورد بررسی قرار گرفته تا تاثیر آن در بلندمدت مشخص شود. از محدودیت‌های این پژوهش، می‌توان به عدم وجود سیستم خنک کننده در پایلوت اسمز معکوس اشاره نمود که به دلیل سیرکوله نمودن نمونه پساب نمکی، دمای سیستم بالا رفته و راندمان فرآیند کاهش می‌یابد؛ درحالی که با وجود سیستم خنک کننده، می‌توان در مدت زمان بیشتری، تاثیر آنتی اسکالانت بر غشاء اسمز معکوس را بررسی نمود.

تشکر و قدردانی

این پژوهش در آزمایشگاه پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی و در گروه مهندسی محیط زیست با کد طرح ۲۱-۲۳۶۲ انجام گرفت و لازم است که از سرپرست و مسئولین پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی گیلان نهایت سپاس و قدردانی صورت گیرد.

References

- 1-Chalkesh Amiri M., Principles of water treatment: Ardakan Danesh; 2018.
- 2-Ranade V.V, Bhandari V.M. Industrial wastewater treatment, recycling and reuse, Butterworth-Heinemann; 2014.

- 3-Howe K.J., Hand DW, Crittenden JC, Trussell RR, Tchobanoglous G. Principles of water treatment: John Wiley & Sons; 2012.
- 4-Vince F, Aoustin E, Bréant P, Marechal F. LCA tool for the environmental evaluation of potable water production. *Desalination*. 2008;220(1-3):37-56.
- 5-Prakash N, Sockan V, Jayakaran P. Waste water treatment by coagulation and flocculation. *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)*. 2014;3(2):479-84.
- 6- Crittenden JC, Trussell RR, Hand DW, Howe KJ, Tchobanoglous G. *MWH's water treatment: principles and design*: John Wiley & Sons; 2012.
- 7- Benstoem F, Pinnekamp J. Characteristic numbers of granular activated carbon for the elimination of micropollutants from effluents of municipal wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*. 2017;76(2):279-85.
- 8- Bhandari VM, Ko CH, Park JG, Han S-S, Cho S-H, Kim J-N. Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites. *Chemical Engineering Science*. 2006;61(8):2599-608.
- 9- Bhandari VM, Yonemoto T, Juvekar VA. Investigating the differences in acid separation behaviour on weak base ion exchange resins. *Chemical engineering science*. 2000;55(24):6197-208.
- 10- Pérez M, Torrades F, Domènech X, Peral J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water research*. 2002;36(11):2703-10.
- 11- Bagheri Ardebilian P, Sadeghi H, Nabaii A, Bagheri Ardebilian M. Assessment of Wastewater Treatment Plant Efficiency: a Case Study in Zanjan. *Journal of health*. 2010;1(3):67-75.
- 12-Takdastan A, Jaafarzadeh N, Hormozi Nejad M, AhmadiMogadam M, Mengeli Zadeh N. Comparison of Lime and Bentonite Efficiency in Orthophosphate Removal from Influent of Secondary Clarifier in West Wastewater Treatment Plant of Ahvaz. *Journal of Health*. 2013;4(1):68-76.
- 13-Howe K.J, Hand D. W, Crittenden J. C, Trussell R. R, Tchobanoglous G. Principles of water treatment: John Wiley & Sons; 2012.
- 14-M M, S N, M Y, A M, M A. Investigation of Indirect Contact Freezing Process in Desalination of Boshehr Beach's Saline Water. *ijhe*. 2011;4(3):363-74.
- 15-Hillis P. *Membrane technology in water and wastewater treatment*: Royal Society of Chemistry; 2007.
- 16-Hanway Jr JE. *Water Quality and Treatment, A Handbook of Public Water Supplies*, McGraw-Hill Book Company, New York. 654 pages. \$19.50. *AICHe Journal*. 1972; 462.
- 17-Basile A, Cassano A, Rastogi NK. *Advances in membrane technologies for water treatment: materials, processes and applications*: Elsevier; 2015.
- 18- Cheryan M. *Ultrafiltration and microfiltration handbook*: CRC press; 1998.
- 19- Mulder M. *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd EdKluwer Academic Publishers. Boston, MA. 1996.
- 20- Noble RD, Stern SA. *Membrane separations technology: principles and applications*: Elsevier; 1995.
- 21- Baker RW. *Membrane Technology and Applications*. Edition n, editor: John Wiley & Sons; 2004. 552 p.
- 22- Berry M, Kim JH, Repke JU. Membrane-based SWRO pretreatment: Knowledge discovery in databases using principal component analysis regression. *Desalination and Water Treatment*. 2010;15(1-3):160-6.
- 23- Shi X, Tal G, Hankins NP, Gitis V. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: a review. *Journal of Water Process Engineering*. 2014;1:121-38.
- 24- Miller DJ, Kasemset S, Paul DR, Freeman BD. Comparison of membrane fouling at constant flux and constant transmembrane pressure conditions. *Journal of Membrane Science*. 2014;454:505-15.
- 24- Salahi A, Abbasi M, Mohammadi T. Permeate flux decline during UF of oily wastewater: Experimental 25 modeling. *Desalination and Water Treatment*. 2010;251(1-3):153-60.
- 26- Sablani SS ,Goosen MFA, Al-Belushi R, Wilf M. Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. *Desalination* 2001;141(3):21.

- 27- Hitsov I, Eykens L, De Schepper W, De Sitter K, Dotremont C, Nopens I. Full-scale direct contact membrane distillation (DCMD) model including membrane compaction effects. *Journal of membrane science*. 2017;524:245-56.
- 28- M H, Z A, H P. Corrosion or scaling tendency and trend for water resources in rural areas of Kashan. *ijhe*. 2019;12(1):113-28.
- 29- Gwak G, Hong S. New approach for scaling control in forward osmosis (FO) by using an antiscalant-blended draw solution. *Journal of Membrane Science*. 2017;530:95-103.
- 30- Li X, Hasson D, Shemer H. Flow conditions affecting the induction period of CaSO_4 scaling on RO membranes. *Desalination*. 2018;431:119-25.
- 31- Hasson D, Shemer H, Sher A. State of the art of friendly "green" scale control inhibitors: a review article. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011;50(12):7601-7.
- 32- Montgomery JM, Engineers C. *Water treatment principles and design*. New York: Wiley; 1985. p. 116-22.
- 33- Roomi YA, Hussein KF, Riazi MR. Inhibition efficiencies of synthesized anhydride based polymers as scale control additives in petroleum production. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2012;81:151-60.
- 34- Amjad Z. Applications of antiscalants to control calcium sulfate scaling in reverse osmosis systems. *Desalination*. 1985;54:263-76.
- 35- Luo S, Peng X-X, Zhang Y-F, Fu P, Du F-P. Oil-repellent and antifog coatings based on poly (vinyl alcohol)/hydrolyzed poly (styrene-co-maleic anhydride)/fluorocarbon surfactant. *Progress in Organic Coatings*. 2020;141:105560.
- 36- Ibrahim GS, Isloor AM, Asiri AM, Ismail A, Kumar R, Ahamed MI. Performance intensification of the polysulfone ultrafiltration membrane by blending with copolymer encompassing novel derivative of poly (styrene-co-maleic anhydride) for heavy metal removal from wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2018;353:425-35.
- 37- Dellacasa E, Forouharshad M, Rolandi R, Pastorino L, Monticelli O. Poly (styrene-co-maleic anhydride) nanoparticles as protein carriers. *Materials Letters*. 2018;220:241-4.
- 38- Ye J, Wang X, Chu J, Yao D, Zhang Y, Meng J. Electrospun poly (styrene-co-maleic anhydride) nanofibrous membrane: A versatile platform for mixed mode membrane adsorbers. *Applied Surface Science*. 2019;484:62-71.
- 39- Kaur I, Kumari V, Singh B. Synthesis and Characterization of Acrylic acid Grafted Styrene-Maleic anhydride Copolymer. *Pelagia Research Library, Der Chemica Sinica*. 2012;3(2):343-58.
- 40- Henry SM, El-Sayed MEH, Pirie CM, Hoffman AS, Stayton PS. pH-Respon Poly (styrene-alt-maleic anhydride) Alkylamide Copolymers for Intracellular Drug Delivery. *Biomacromolecules*. 2006;7:2407-14.
- 41- Devrim YG, Rzaev ZM, Pişkin E. Synthesis and Characterization of Poly [((maleic anhydride)-alt-styrene)-co-(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)]. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2006;207(1):111-21.
- 42- Henry SM, El-Sayed ME, Pirie CM, Hoffman AS, Stayton PS. pH-responsive poly (styrene-alt-maleic anhydride) alkylamide copolymers for intracellular drug delivery. *Biomacromolecules*. 2006;7(8):2407-14.
- 43- H M-R. Graphene of Edge the at Chains Polystyrene of Grafting Using Approach" Through Grafting "by Nanolayers Transfer Chain Fragmentation-Addition Reversible Polymerization. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*. 2017;30:351- 62.
- 44- Strathmann H, Giorno L, Drioli E. *Introduction to membrane science and technology*. Weinheim: Wiley-VCH; 2011.
- 45- Bhandari VM, Juvekar VA, Patwardhan SR. Sorption studies on ion exchange resins. 1. Sorption of strong acids on weak base resins. *Industrial & engineering chemistry research*. 1992;31(4):1060-73.
- 46- Mohammadi T, Esmaelifar A. Wastewater treatment using ultrafiltration at a vegetable oil factory. *Desalination*. 2004;166:329-37.
- 47- Chen J, Xu L, Han J, Su M, Wu Q. Synthesis of modified polyaspartic acid and evaluation of its scale inhibition and dispersion capacity. *Desalination*. 2015;358:42-8.

- 48- Boussu K, Belpaire A, Volodin A, Van Haesendonck C, Van Der Meeren P, Vandecasteele C, et al. Influence of membrane and colloid characteristics on fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. 2007;289(1-2):220-30.
- 49- Ma Z, Wang M, Gao X, Gao C. Charge and separation characteristics of nanofiltration membrane embracing dissociated functional groups. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2014;8(5):650-8.
- 50- Qasim SR. *Wastewater treatment plants: planning, design, and operation*. Routledge: CRC Press 2017. 1-1128 p.
- 51- Qasim SR, Zhu G. *Wastewater treatment and reuse, theory and design examples, volume 1: Principles and basic treatment*: CRC Press; 2017.
- 52- Qasim SR, Zhu G. *Wastewater Treatment and Reuse Theory and Design Examples, Volume 2: Post-Treatment, Reuse, and Disposal*: CRC Press; 2017.
- 53- Amiri MC. *Principles of water treatment*. Isfahan, Iran: Arkan Isfahan Publications. 2010.
- 54- Sweity A, Zere TR, David I, Bason S, Oren Y, Ronen Z, et al. Side effects of antiscalants on biofouling of reverse osmosis membranes in brackish water desalination. *Journal of membrane science*. 2015;481:172-87.
- 55- Maher YA, Ali MEA, Salama HE, Sabaa MW. Preparation, Characterization and Evaluation of Chitosan Biguanidine Hydrochloride as a Novel Antiscalant during Membrane Desalination Process. *Arabian Journal of Chemistry*. 2018;In Press, Corrected Proof.
- 56- Shaikh AA, Kazi IW, Rahman F. Synthesis and evaluation of phosphate-free antiscalants to control $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ scale formation in reverse osmosis desalination plants. *Desalination*. 2015;357:36-44.
- 57- Freger V, Bottino A, Capannelli G, Perry M, Gitis V, Belfer S. Characterization of novel acid-stable NF membranes before and after exposure to acid using ATR-FTIR, TEM and AFM. *Journal of membrane science*. 2005;256(1-2):134-42.
- 58- Greenlee LF, Testa F, Lawler DF, Freeman BD, Moulin P. The effect of antiscalant addition on calcium carbonate precipitation for a simplified synthetic brackish water reverse osmosis concentrate. *Water research*. 2010;44(9):269-907.
- 59- Ali SA, Kazi I, Rahman F. Synthesis and evaluation of phosphate-free antiscalants to control $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ scale formation in reverse osmosis desalination plants. *Desalination*. 2015;357:36-44.
- 60- Maher YA, Ali ME, Salama HE, Sabaa MW. Preparation, characterization and evaluation of chitosan biguanidine hydrochloride as a novel antiscalant during membrane desalination process. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020;13(1):2964-81.
- 61- Wang Y, Li A, Yang H. Effects of substitution degree and molecular weight of carboxymethyl starch on its scale inhibition. *Desalination*. 2017;408:60-9.
- 62 Yu W, Song D, Chen W, Yang H. Antiscalants in RO membrane scaling control. *Water Research*. 2020;115985.
- 63- Zhou L, heng W, Ji Y, Zhang J, Zeng C, Zhang Y, et al. Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic (III) and diuron in aquatic system. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;263:422-30.
- 64- Polaczek J, Pielichowski J, Pielichowski K, Tylek E, Dziki E. A New Method of Poly (Aspartic Acid) Synthesis Under Microwave Radiation. *Polimery*. 2005;50:812-20.
- 65- Chauhan K, Kumar R, Kumar M, Sharma P, Chauhan GS. Modified pectin-based polymers as green antiscalants for calcium sulfate scale inhibition. *Desalination*. 2012;305:31-7.
- 66- Tong T, Wallace AF, Zhao S, Wang Z. Mineral scaling in membrane desalination: Mechanisms, mitigation strategies, and feasibility of scaling-resistant membranes. *Journal of Membrane Science*. 2019;579:52-69.
- 67- Zarghi MH, Jaafarzadeh N, Roudbari A, Zahedi A. Application of surface response method (RSM) to optimize ammonia nitrogen removal from fresh leachate using combination of ultrasound and ultraviolet. *Water Science and Technology*. 2020;81(2):358-66.
- 68- Amr SSA, Aziz HA, Bashir MJ. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of semi-aerobic landfill leachate treatment using ozone. *Applied Water Science*. 2014;4(3):231-9.