

کاربرد فرایند فیلتراسیون غشایی در تصفیه پساب نفتی واحد پالایش نفت

پژوهش نفت

سال بیستم
شماره ۶۳
صفحه ۷۱-۵۷، ۱۳۸۹

فاطمه رکابدار*^۱، عبدالحمید صلاحی^۲، تورج محمدی^۲ و علی قشلاقی^۱

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر

۲- دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

Rekabdarf@ripi.ir

چکیده

پساب‌های نفتی و امولسیون‌های نفت-آب، دو نمونه از اصلی‌ترین آلوده‌کننده‌های محیط زیست محسوب می‌شوند. اگر چه مقدار آنها از نظر حجم کم می‌باشد ولی میزان آلودگی بالایی دارند. لذا در این تحقیق نتایج حاصل از بررسی‌های تجربی تصفیه پساب نفتی و روغنی پالایشگاه به روش اولترافیلتراسیون ارائه شده است. برای انجام آزمایشات از غشاهای پلی‌سولفون (PS) ۳۰ kDa به‌عنوان غشا اولترافیلتراسیون و نمونه‌هایی از پساب خروجی از واحد API پالایشگاه تهران به‌عنوان خوراک استفاده شده است. تاثیر شرایط عملیاتی از جمله اختلاف فشار اعمال شده در دو طرف غشا، سرعت جریان عرضی متقاطع و دمای خوراک بر روی فلاکس عبوری از غشا، مقاومت ناشی از گرفتگی و پس‌دهی COD مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که با افزایش دما و سرعت جریان عرضی، فلاکس زیاد و مقاومت ناشی از گرفتگی کم می‌شود ولی با افزایش فشار، فلاکس و مقاومت ناشی از گرفتگی زیاد می‌گردد. مکانیزم گرفتگی مدل‌های فیلتراسیون Hermia با داده‌های تجربی مورد بررسی قرار گرفته است بر طبق نتایج، مکانیزم گرفتگی مدل تشکیل یک می‌باشد. آنالیز پساب تصفیه شده، کاهش مواد نفتی و گریس (oil & grease)، TOC، COD، BOD₅، TDS، TSS و کدورت را به ترتیب به میزان ۹۷/۲٪، ۷۵/۴٪،

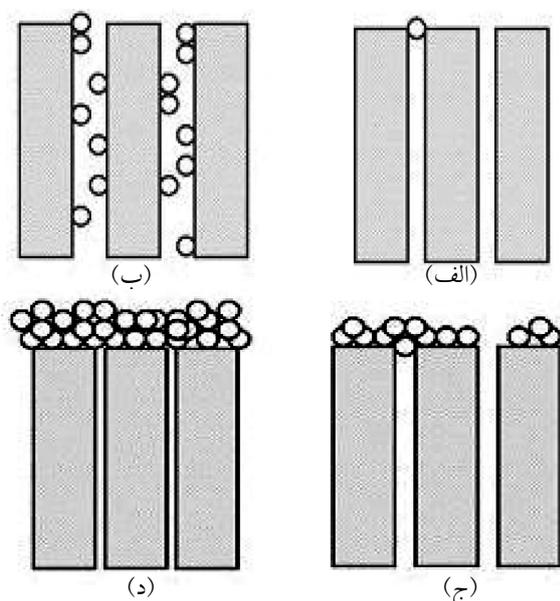
۶۳/۳٪، ۴۲/۳٪، ۲۳/۱٪، ۱۰۰٪ و ۹۷/۹٪ را نشان می‌دهد. مقایسه نتایج به‌دست آمده نشان‌دهنده برتری روش اولترافیلتراسیون نسبت به بیولوژیکی می‌باشد. نتایج بیانگر این است که تصفیه پساب خروجی از پالایشگاه با فرایند اولترافیلتراسیون امکان پذیر بوده و پساب تصفیه شده مطابق با استانداردهای تخلیه به محیط زیست می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: پساب‌های نفتی، فیلتراسیون غشایی، تصفیه، فلاکس، گرفتگی

مقدمه

یکی از عمده‌ترین مشکلات محیط زیست در قرن حاضر پساب‌های نفتی تولید شده توسط مراکز صنعتی خصوصاً پالایشگاه‌ها و مراکز پخش مواد نفتی می‌باشد [۱]. پساب‌های حاوی مواد نفتی و امولسیون‌های نفت-آب دو آلاینده اصلی تخلیه شده به محیط زیست هستند [۲]. میزان پساب‌های تولید شده سالانه بالغ بر میلیون‌ها تن می‌باشد. مواد زائد امولسیون نفتی به سختی به صورت بیو شیمیایی تجزیه می‌گردد و سبب تخریب و آسیب رساندن به محیط زیست می‌شوند. جمع‌آوری پساب از منابع مختلف و ذخیره در تانک‌های نگهدارنده معمولاً مشکلات را چندین برابر می‌کند. بنابراین چنین مواد زائدی بدون پیش تصفیه نباید به محیط تخلیه شوند حتی

وقوع پدیده گرفتگی است که به طور جدی کاربرد این روش‌ها را برای ظرفیت‌های بزرگ صنعتی محدود می‌سازد. لذا لزوم مطالعه در خصوص این پدیده و مکانیزم‌های حاکم بر گرفتگی در فرایند اولترافیلتراسیون ضروری به نظر می‌رسد. در عملیات فیلتراسیون غشایی، بعضی از مواد تشکیل دهنده خوراک (ناخالصی‌ها) روی سطح یا درون حفرات غشا رسوب می‌کنند. این نوع فرایند بازدارنده، اغلب به فرایند گرفتگی منجر می‌شود و در نتیجه باعث کاهش فلاکس با زمان می‌گردد. به همین دلیل باید غشا را شستشو یا تعویض کرد. انواع مختلف مکانیزم‌های گرفتگی غشا در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱- نمایش شماتیک از مکانیزم‌های گرفتگی، (الف) انسداد کامل حفرات، (ب) انسداد استاندارد، (ج) گرفتگی حد واسط و (د) تشکیل لایه کیک

مناسب‌ترین تعریف گرفتگی به وسیله "موسسه بین المللی خالص سازی و کاربردی شیمی" (IUPAC) ارائه شده است. بر طبق این تعریف، گرفتگی فرایندی است که سبب کاهش عملکرد غشا به جهت رسوب ذرات معلق جامد یا مواد حل شونده روی سطح خارجی، دهانه و یا درون حفره غشا می‌شود. بخشی از مواد رسوب کرده روی سطح غشا به آسانی انتقال می‌یابد که به نام برگشت پذیر، و بخش دیگری از آن که باقی می‌ماند به نام برگشت ناپذیر نامیده می‌شود. بعضی از گرفتگی‌ها اساساً برگشت ناپذیرند. عامل اصلی این نوع گرفتگی‌ها موادی هستند که در خوراک در

اگر به میزان قابل توجهی هم رقیق گردند. معمولاً میزان کل مواد نفتی حاصل از پساب‌های نفتی ۱۰-۰/۰۱ درصد از کل پساب را تشکیل می‌دهد. جهت حل مشکل مربوط به پساب‌های حاوی مواد نفتی و امولسیون‌های پایدار، اخیراً از روش‌های جدید و کارایی استفاده شده است. بیوتکنولوژی بر اساس تجزیه بیولوژیکی و تغییر شکل بیولوژیکی گریس‌ها و مواد زائد نفتی راهکارهای جدیدی ارائه کرده است [۴-۳]. روش‌های فیزیکی برای شکستن امولسیون‌ها شامل حرارت دهی، عملیات گریز از مرکز (سانتریفوژ)، فیلتراسیون، بسترهای فیبری، و استفاده از طریق الکتروشیمیایی می‌باشند [۵]. ولی این روش‌ها هزینه‌بر و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند و پساب حاصل خلوص لازم جهت تخلیه به محیط و مصارف صنعتی را ندارد. از آنجایی که روش‌های عادی تصفیه مانند جداسازی گرانشی و صفحات منعقد کننده قادر نیستند میزان خلوص بالایی را فراهم کنند، لازم است روش‌های جدید و توسعه یافته‌ای به کار برده شوند [۶]. امروزه فرایندهای غشایی نظیر میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس برای تصفیه پساب‌های نفتی به کار گرفته می‌شوند. کارکولسکی [۳]، فیلد [۷]، مارچس [۸]، صلاحی [۹]، محمدی و همکارانشان [۱۰ و ۱۱] امکان‌پذیری تصفیه پساب‌های شهری و صنعتی با استفاده از غشاهای پلیمری و سرامیکی را مورد بررسی قرار داده‌اند. این فرایندها از مزایای عمومی فرایندهای غشایی نسبت به روش‌های عادی برخوردار می‌باشند.

فرایند اولترافیلتراسیون یک روش جداسازی غشایی با فشار کم است که برای جداسازی ترکیبات انتخاب شده بر اساس اندازه آنها، استفاده می‌شود. اولترافیلتراسیون، مواد حل شده در محدوده ۰/۰۰۵-۰/۱ میکرومتر که مطابق با MWCO در محدوده ۵۰۰۰۰-۱۰۰۰۰ دالتون است، را جدا می‌نماید. غشاهای اولترافیلتراسیون اخیراً در صنایعی مثل تصفیه، خالص‌سازی، تغلیظ و ... در کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته است [۳]. یکی از عمده‌ترین مسائلی که باعث محدودیت فرایندهای مختلف تکنولوژی جداسازی توسط غشا از جمله اولترافیلتراسیون گردیده و همچنین در صنعت مشکلات اقتصادی را موجب می‌شود،

میزان گرفتگی بر روی سطح غشا به سه فاکتور اصلی: شرایط عملیاتی (اختلاف فشار دو طرف غشا و سرعت جریان عرضی روی سطح غشا)، مشخصات خوراک (ویسکوزیته)، و خصوصیات ساختاری غشا (خلل و فرج، اندازه حفره، و خواص سطح غشا) بستگی دارد. به طور کلی پارامترهای عملیاتی مهمترین نقش را در گرفتگی غشا ایفا می‌کنند. سرعت گرفتگی خصوصاً با افزایش در اختلاف فشار دو طرف غشا، تشکیل لایه کیک با چگالی بالا را آسان تر می‌کند و نهایتاً منجر به گرفتگی دائمی حفره‌ها می‌گردد. تشکیل لایه کیک غالباً وقتی قطرات نفت/ذرات معلق بزرگتر از اندازه حفرات هستند به تدریج باعث مسدود شدن حفرات و گرفتگی کامل حفرات می‌شود [۶ و ۷]. اما به هر حال در حین عملیات، فلاکس عبوری غشا کاهش می‌یابد و کارایی غشا با زمان تغییرات زیادی پیدا می‌کند. گرفتگی باعث کاهش فلاکس عبوری از غشا می‌شود که در شرایط معمول عملیاتی فرایند برگشت‌ناپذیری است. به صورت معمول کاهش فلاکس در اثر افزایش غلظت، ویسکوزیته و یا کاهش سرعت جریان در روی غشا می‌باشد که با برگشت غلظت، ویسکوزیته و سرعت به مقدار اولیه، برگشت پذیر خواهد بود. اما در گرفتگی دائمی، با برگشت به شرایط اولیه، فلاکس به مقدار اولیه باز نمی‌گردد [۸، ۱۰ و ۱۱].

اثرات گرفتگی متنوع است. گرفتگی سریع در اثر جذب عواملی در خوراک بر روی سطح غشا رخ می‌دهد، که از جمله رایج‌ترین آنها می‌توان به قطرات نفت و ذرات معلق جامد اشاره کرد که در سطح غشا جذب می‌شوند و عبور از میان غشا را محدود می‌کند. این اثر در ثانیه‌های ابتدایی آغاز عملیات اولترافیلتراسیون مشاهده می‌شود و در برخی مواقع حتی در اثر فرو بردن غشا در سیال فرایند، بدون اینکه نیروی محرکه‌ای به آن اعمال شود، ایجاد می‌شود. هر چند که این نوع گرفتگی پس‌دهی غشا را افزایش می‌دهد، اما فلاکس عبوری از درون غشا را کم می‌کند (یک اثر منفی). گرفتگی سریع بسیار متداول است و در بسیاری موارد قابل تشخیص نمی‌باشد و اغلب غشاها بعد از اینکه این نوع گرفتگی حادث می‌شود ارزیابی می‌گردند. در واقع خیلی از غشاها تا گرفتگی سریع در آنها رخ ندهد، از نظر تجاری مفید نیستند [۶ و ۷]. در این تحقیق جداسازی پساب پالایشگاه تهران

غلظت‌های پایین وجود دارند (به‌ویژه مواد کم محلول) و یا غلظت آنها در نزدیکی حلالیت اشباع آنها در خوراک است و میل ترکیبی با غشا هم دارند. چنین موادی می‌توانند به تدریج جذب غشا شده و در بدترین حالت ساختار غشا را به صورت برگشت‌ناپذیری تغییر دهند. مواد ضد کف مهمترین مواد از این دسته‌اند که به دلیل وجود پساب‌های مختلف بهداشتی، صنعتی و ... در خروجی پساب پالایشگاهی وجود دارد. البته در صورت استفاده از غشاهایی با مقاومت شیمیایی زیاد این اثرات قابل ملاحظه نخواهند بود، مگر اینکه خوراک ورودی به واحد غشایی با حلال مضر آلوده شده باشد. رسوبات تشکیل شده روی سطح غشا (گرفتگی) می‌تواند به وسیله روش‌های هیدرودینامیکی مانند پاشش معکوس / معکوس شوئی و یا سایشی، و در بیشتر مواقع به وسیله مواد شیمیایی مانند شستشوی شیمیایی جدا شوند. غشاهای گرفته شده معمولاً با تمیز کردن به شرایط اولیه خود باز می‌گردند. یکی از مهمترین ویژگی‌های غشاهای صنعتی قابلیت تمیز شدن و احیای فلاکس غشا بعد از ایجاد گرفتگی در آنها می‌باشد. سازندگان غشا کوشش زیادی در جهت یافتن روش (و یا ماده) مفید، کارا و اقتصادی به منظور بازگشت کامل ظرفیت غشا دارند. اما با این اوصاف، معمولاً عامل تمیزکننده خود به تدریج به غشا آسیب می‌رساند و آنرا مستعد گرفتگی بیشتر می‌کند. به صورت کلی عوامل تمیزکاری ملایمی برای بعضی از عوامل گرفتگی وجود دارد، اما انواع رایج آنها مثل عوامل گرفتگی قطرات نفت و ذرات معلق جامد معمولاً نیازمند عوامل تمیزکاری قوی‌تری هستند که دوره شستشوی غشا را کوتاه می‌کند. گفته می‌شود که نیاز به تمیز کردن غشاها تنها عامل مهم تعیین‌کننده طول عمر آنها می‌باشد. در بعضی موارد نهایتاً جایگزینی غشا تنها راه حل موجود خواهد بود. در اصل، عوامل گرفتگی عبارتند از: الف) جذب درون غشا، ب) مسدود شدن حفره‌های غشا، ج) غلظت بالای مواد ناخالصی نزدیک سطح غشا، (پلاریزاسیون غلظتی)، د) رسوب‌گیری روی سطح غشا و پ) فشردن لایه کیک. طی فرایند فیلتراسیون غشایی ممکن است این عوامل گرفتگی همزمان رخ دهند که در لحظات اولیه، احتمال وقوع آن بیشتر می‌باشد [۶، ۷ و ۱۱].

c_p و c_f به ترتیب غلظت ناخالصی‌ها در محصول و خوراک می‌باشد.

مواد

غشا

غشا استفاده شده در آزمایشات، غشا صفحه‌ای پلیمری بوده و از جنس پلی‌سولفون (PS) محصول شرکت DOW کشور دانمارک می‌باشد از جمله مزایای آن می‌توان به پایداری شیمیایی در شرایط عملیاتی مختلف، انتخاب پذیری و فلاکس تراوشی مناسب اشاره کرد. مشخصات این غشا در جدول ۱ ارائه شده است.

خوراک فرایند

خوراک مورد استفاده، پساب خروجی واحد API تصفیه خانه پالایشگاه تهران می‌باشد که در واحد API جداسازی فیزیکی روی آن انجام شده است. خوراک مصرفی به صورت روزانه تهیه شده و بلافاصله مورد استفاده قرار گرفته است. آنالیز تقریبی خوراک در جدول ۲ ارائه شده است.

آزمایش‌ها

روش انجام آزمایش‌ها

برای انجام جداسازی غشایی امولسیون‌های نفت از آب، نیاز به یک سیستم آزمایشگاهی فیلتراسیون است (شکل ۲) مدول برای جداسازی اولترافیلتراسیون از جنس تفلون ساخته شده است (شکل ۳). در طراحی این مدول شرایط برقراری جریان متقاطع فراهم شده است. سل از دو قطعه مجزا تشکیل شده که با پیچ و مهره به یکدیگر محکم شده و توسط یک اورینگ کاملاً آب‌بندی گردیده است. تمامی آزمایشات در یک سیستم آزمایشگاهی (شکل ۲) انجام گردیده است. خوراک توسط پمپ دنده‌ای با توان ۰/۳ kW پمپ می‌شود. تحت شرایط سیستم، پمپ مذکور قادر به ایجاد حداکثر فشاری معادل ۱۰ بار می‌باشد. دبی پمپ در این سیستم جهت تغییر سرعت جریان عرضی خوراک قابل تنظیم است. فشار اعمال شده توسط سیال به سطح

با استفاده از سیستم اولترافیلتراسیون و شرایط عملیاتی شامل فلاکس تراوشی، مقاومت ناشی از گرفتگی و پس‌دهی COD غشا بررسی گردیده است و عملکرد سیستم اولترافیلتراسیون در بهترین شرایط عملیاتی مورد ارزیابی قرار گرفته است. گرفتگی ناشی از قطرات نفت/ذرات معلق جامد و مکانیزم‌های حاکم بر آن نیز بررسی شده‌اند و در پایان نتایج حاصل با روش تصفیه بیولوژیکی مقایسه گردیده است.

تئوری

در این بخش روابط مورد استفاده جهت اندازه‌گیری فلاکس و پس‌دهی و مقاومت ناشی از گرفتگی غشا به خصوص تشکیل لایه کیک روی سطح غشا ارائه می‌گردد. برای اندازه‌گیری فلاکس تراوشی از رابطه زیر استفاده می‌کنیم:

$$J = m / At \quad (1)$$

که در اینجا m جرم آب تراوش یافته (kg)، A سطح غشا (m^2) و t زمان اندازه‌گیری فلاکس (h) می‌باشد.

با اندازه‌گیری فلاکس اولیه آب مقطر قبل از فیلتراسیون (J_{wi}) و با توجه به اینکه در این شرایط هیچ گونه انسداد حفره و گرفتگی در غشا رخ نداده است، می‌توان نوشت:

$$J_{wi} = \Delta P / \mu R_m \quad (2)$$

برای مقایسه فلاکس تراوشی در غشا با توجه به همگن نبودن سطح غشا پلی‌سولفون که نمونه‌هایی از یک غشا تجاری است، از فلاکس نرمال شده (NF) استفاده می‌شود.

$$NF = J / J_{wi} \quad (3)$$

مقاومت ناشی از گرفتگی غشا (R_f) پس از اندازه‌گیری فلاکس آب مقطر بعد از فیلتراسیون (J_{wf})، از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$R_f = (\Delta P / \mu J_{wf}) - R_m \quad (4)$$

$$\text{نسبت گرفتگی} = R_f / R_m \quad (5)$$

که $R_m = 24 \times 10^{12}$ (۱/m) متوسط مقاومت غشای مورد بررسی در این پژوهش می‌باشد.

مقدار پس‌دهی با استفاده از رابطه زیر اندازه‌گیری می‌شود:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \times 100 \quad (6)$$

جدول ۱- مشخصات غشا پلی‌سولفون

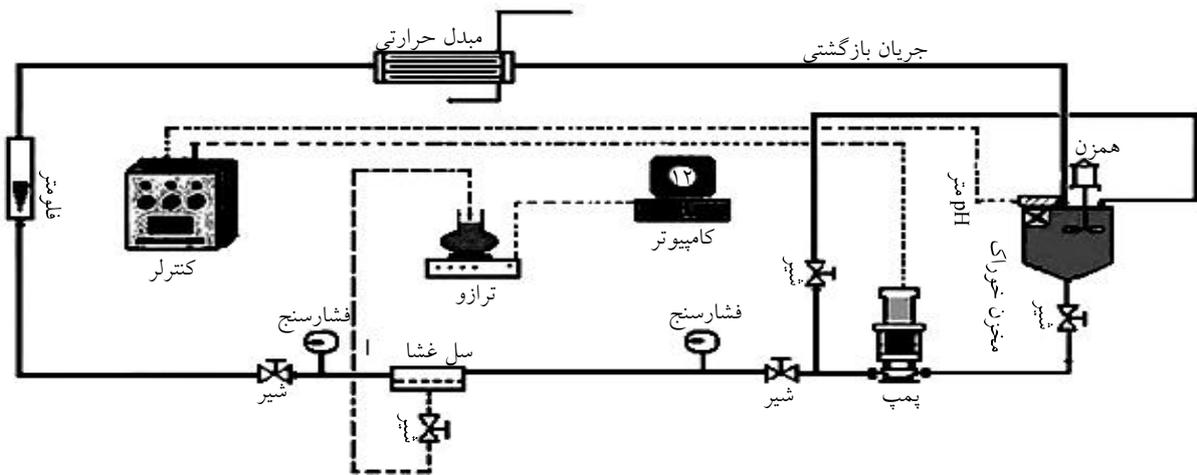
محدوده کارکرد شرایط عملیاتی			MWCO	شماره سریال تجاری	نوع غشا
pH	فشار (bar)	دما (°C)			
۱-۱۳	۱-۱۰	۰-۷۵	۳۰ kDa	UFPHT ۲۰-۶۳۳۸	پلی‌سولفون

دقت کنترل می‌شود. جزء تراوشی از غشا که در داخل یک ظرف شیشه‌ای جمع آوری شده، توزین و توسط رایانه ثبت می‌گردد. آزمایش مربوط به بررسی عملکرد غشا به صورت آزمایش بلند مدت، با زمان ۸ ساعت تحت شرایط عملیاتی فشار ۳ بار، سرعت جریان عرضی ۱ m/s و دمای ۳۵ °C برای فرایند اولترافیلتراسیون انجام گرفته است.

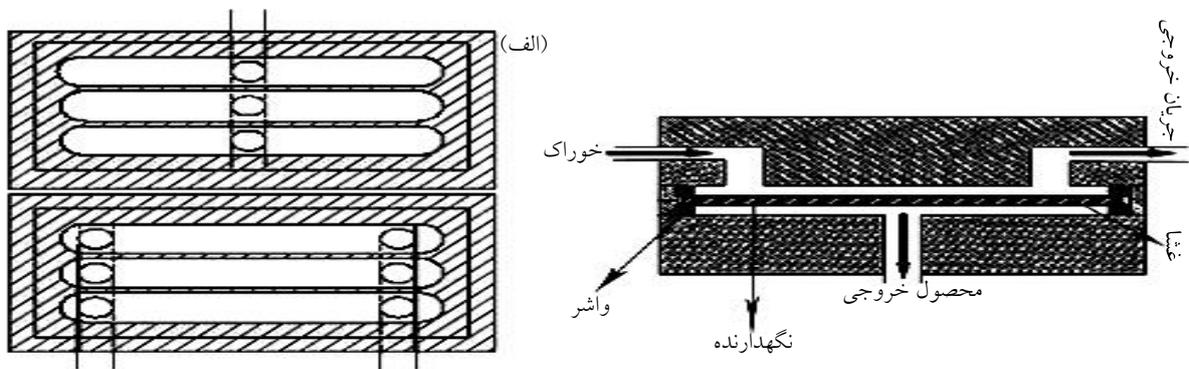
غشا توسط یک فشارسنج بردون^۱ که روی سل نصب شده است، اندازه‌گیری می‌شود. فشار عملیاتی با دقت ۰.۱/۱ بار قابل تنظیم است. جریان خروجی از سل غشایی که به جریان تغلیظ شده موسوم است به داخل مخزن خوراک بازگردانده می‌شود. در طی فرایند فیلتراسیون دمای خوراک، اختلاف فشار، سرعت جریان عرضی و pH به

جدول ۲- مشخصات خوراک، روش بیولوژیکی و اولترافیلتراسیون

پارامتر	واحد	پساب نفتی پالایشگاه	خروجی اولترافیلتراسیون	روش بیولوژیکی
TSS	mg/lit	۶۰	۰	۴
TDS	mg/lit	۲۰۲۸	۱۵۶۰	۱۵۴۰
TOC	mg/lit as C	۸۱	۲۰	۲۴
COD	mg/lit as O ₂	۳۲۰	۳۲	۴۸
BOD ₅	mg/lit as O ₂	۱۷۵	۲۰	۳۰
مواد نفتی و گریس	mg/lit	۷۸	۲/۲	۵
کدورت	NTU	۵۳	۱/۱	۱/۱



شکل ۲- سیستم آزمایشگاهی فیلتراسیون



شکل ۳- (الف) برش طولی سل غشایی محل عبور محصول خروجی (قسمت پایینی سل)، (ب) برش طولی سل غشایی محل عبور خوراک فرایند (قسمت بالایی سل) و (ج) مقطع عرضی سل قاب و صفحه اولترافیلتراسیون

1. Bourdon Pressure Gage

آنالیز نمونه‌ها

آزمایش SEM با میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت فیلیپس^۱ از کشور هلند و مدل XL30 می‌باشد. آنالیز نمونه‌ها برای کاهش مواد نفتی و گریس (oil & grease)، COD، BOD₅، TDS، TSS و کدورت^۲ بر اساس روش‌های استاندارد انجام شده است [۱۲]. برای آنالیز کل کربن آلی (TOC) و کدورت به ترتیب از آنالیزور TOC (مدل DC-۱۹۰) و کدورت متر (مدل ۲۱۰۰ AHACH) استفاده شده است.

نتایج و بحث

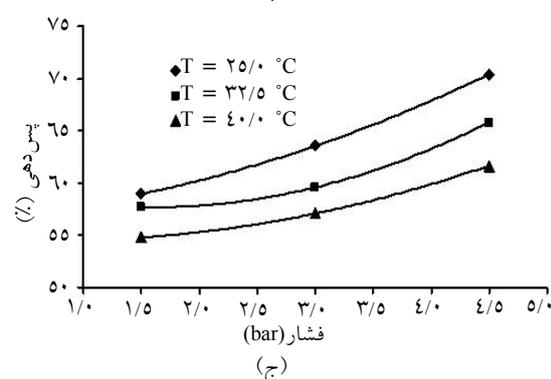
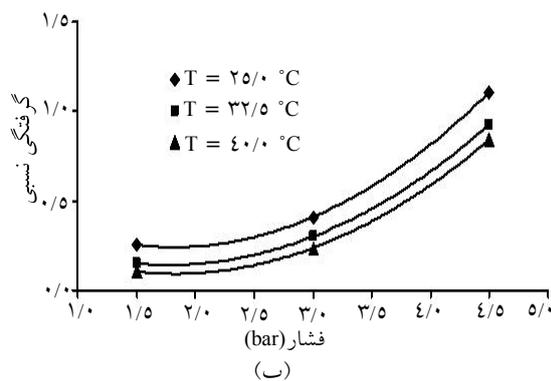
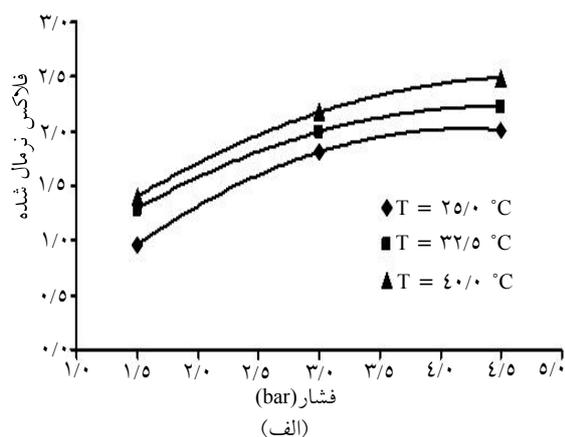
بررسی پارامترهای عملیاتی بر روی فلاکس تراوشی، پس‌دهی و مقاومت گرفتگی

پارامترهای عملیاتی مؤثر بر فلاکس تراوشی، پس‌دهی COD و مقاومت ناشی از گرفتگی در آزمایشات شامل اختلاف فشار، دما و سرعت جریان عرضی در سطح غشا (آشفته‌گی جریان) می‌باشند که مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

تأثیر فشار عملیاتی

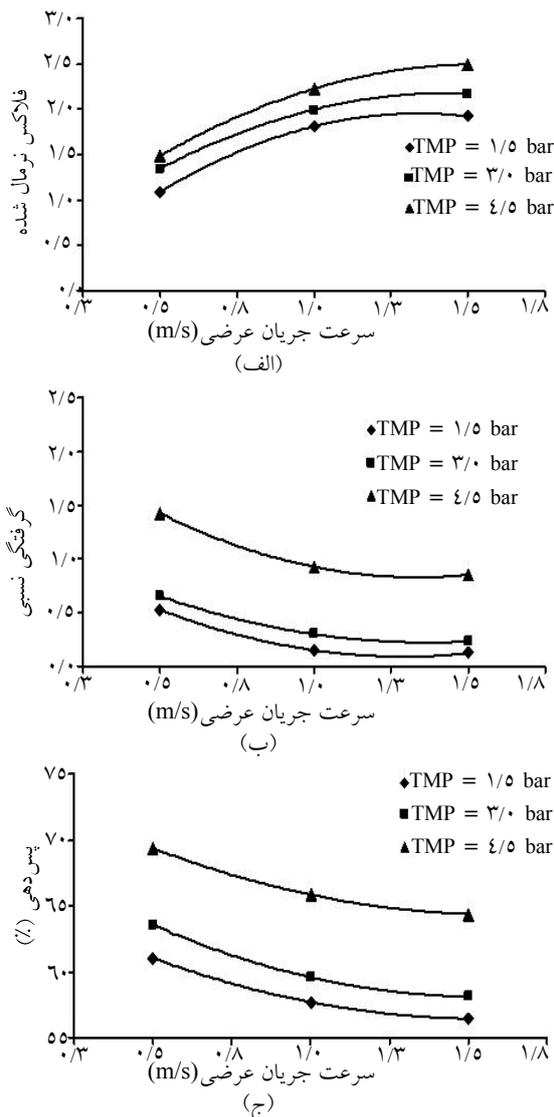
افزایش فشار از یک سو باعث افزایش فلاکس تراوشی شده و از سوی دیگر منجر به گرفتگی سریعتر حفره‌ها و فشرده‌شدن رسوبات روی سطح غشا می‌گردد [۵-۸]. بنابراین فشار بهینه فشاری است که فلاکس تراوشی تا حد قابل قبولی بالا باشد و تمایل به تشکیل کیک روی سطح غشا در آن فشار حتی‌الامکان کم باشد.

شکل ۴، اثر تغییرات فشار عملیاتی را بر روی فلاکس نسبی، مقاومت نسبی و پس‌دهی نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود با افزایش فشار تا ۳ بار، میزان فلاکس نسبی افزایش می‌یابد پی در فشارهای بالاتر از ۳ بار، افزایش قابل ملاحظه‌ای در فلاکس تراوشی مشاهده نمی‌گردد. این تغییرات به دلیل تشکیل و متراکم شدن لایه کیک تشکیل شده در فشارهای بالا می‌باشد. (شکل ۴-الف و ب). در اثر افزایش فشار، شدت افزایش ضخامت لایه کیک در سطح غشا افزایش می‌یابد. تشکیل چنین لایه متراکمی، پس‌دهی غشا را تحت تأثیر قرار می‌دهد. همان‌طوری که در شکل ۴-ج ملاحظه می‌شود، پس‌دهی با افزایش فشار تا ۳ بار تغییر



شکل ۴- الف- تغییرات فلاکس نسبی، ب- تغییرات گرفتگی نسبی، ج- تغییرات پس‌دهی، بر حسب فشار در دماهای مختلف، سرعت جریان عرضی ۱ m/s و pH = ۸/۵

قابل ملاحظه‌ای نمی‌کند. در راستای پلاریزاسیون غلظتی، مقاومت غشا افزایش پیدا می‌کند و با تشکیل لایه کیک مجدداً پس‌دهی با تأثیر لایه بوجود آمده کمی افزایش می‌یابد. با توجه به این که افزایش فشار، مستلزم افزایش توان مصرفی پمپ می‌باشد، لذا انتخاب فشارهای بسیار زیاد از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نخواهد بود. فشار بهینه باید به‌گونه‌ای انتخاب شود که هر دو فاکتور پس‌دهی و فلاکس نسبی در حد قابل قبول باشند. با در نظر گرفتن این که



شکل ۵- الف- تغییرات فلاکس نسبی، ب- تغییرات گرفتگی نسبی، ج- تغییرات پس دهی بر حسب سرعت جریان عرضی در فشارهای مختلف و دمای 32.5°C و $\text{pH} = 8.0$

با توجه به مطلب ذکر شده مطلوب ترین سرعت جریان 1 m/s می باشد که به عنوان سرعت بهینه فرایند انتخاب می شود که بعد از این مقدار مصرف انرژی جهت افزایش سرعت جریان مقرون به صرفه نمی باشد.

تأثیر دمای خوراک

همان طور که در شکل ۶-الف مشاهده می شود فلاکس نسبی با افزایش دما افزایش می یابد. افزایش دما از یک سو موجب افزایش فشار اسمزی و از طرف دیگر موجب کاهش ویسکوزیته و افزایش نفوذپذیری حلال و ماده حل شونده می شود [۱۱ و ۸]. مطابق با رابطه داری افزایش فشار اسمزی در اثر افزایش دما موجب کاهش اختلاف ویسکوزیته آن و در نتیجه موجب افزایش فلاکس می گردد

اختلاف فشار زیاد باعث متراکم شدن لایه کیک در سطح غشا و کاهش فلاکس تراوشی نسبی با زمان می شود، ایجاد اختلاف فشار زیاد به عنوان نیروی محرکه، مستلزم هزینه بالا و همچنین کاهش طول عمر غشا می باشد.

تأثیر سرعت جریان عرضی

افزایش سرعت جریان عرضی، ضریب انتقال جرم در لایه پلاریزاسیون غلظتی را افزایش می دهد و میزان اختلاط را در نزدیکی سطح غشا بیشتر می کند و می تواند به نوبه خود، باعث کاهش تجمع اجزاء خوراک در لایه کیک گردد. ماده تجمع کرده از سطح غشا به درون توده مایع باز می گردد و پلاریزاسیون غلظتی کاهش می یابد. بنابراین مقدار اختلاف فشار موثر به علت کاهش فشار اسمزی نیز افزایش می یابد و به دنبال آن سرعت و فلاکس عبور جریان تراوشی نیز زیاد می شود [۱۰-۱۳ و ۱۵]. جریان متلاطم به دلیل حذف موادی که می توانند روی سطح غشا قرار گیرند از تشکیل لایه کیک که مانع عبور ناخالصی ها می شود جلوگیری می کند. همچنین به دلیل افزایش انتقال جرم، امکان عبور ذرات نفت افزایش می یابد [۱۶] و در نتیجه این اثرات، پس دهی پیدا می کند (شکل ۵-ج). همان طوری که از شکل ۵-الف مشاهده می شود با افزایش سرعت جریان تا 1 m/s ، فلاکس نسبی افزایش یافته و بعد از آن با شیب نسبتاً ملایم افزایش می یابد به طوری که تغییرات آن ناچیز می باشد و می توان گفت به تعادل هیدرودینامیک رسیده است. با افزایش سرعت جریان عرضی تا 1 m/s ، به دلیل تلاطم جریان و کاهش لایه کیک، گرفتگی تا حدی کاهش می یابد [۱۷ و ۱۸] و بعد از آن تغییر چندانی نمی کند دلیل آن، توانایی سیال در کندن لایه های رسوب کرده روی سطح غشا تا سرعت 1 m/s و به تعادل رسیدن در سرعت های بیشتر از 1 m/s می باشد.

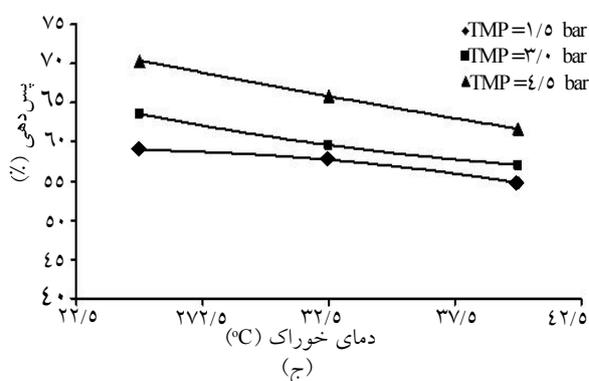
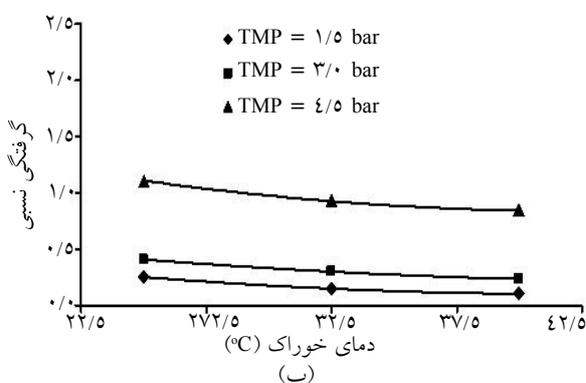
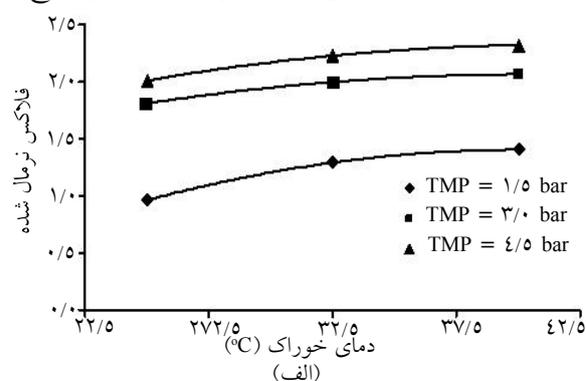
بنابراین تا سرعت جریان عرضی 1 m/s مقاومت نسبی کاهش می یابد و بعد از آن، تلاطم نقش قابل ملاحظه ای در حذف مقاومت ندارد. همانگونه که در شکل ۵-ب مشاهده می گردد، تغییرات مقاومت نسبی ناچیز می باشد. افزایش سرعت جریان عرضی، مستلزم افزایش دبی جریان و افزایش توان مصرفی پمپ می باشد لذا انتخاب سرعت های بسیار زیاد از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نخواهد بود.

عملکرد غشا پلی سولفون تحت شرایط بهینه

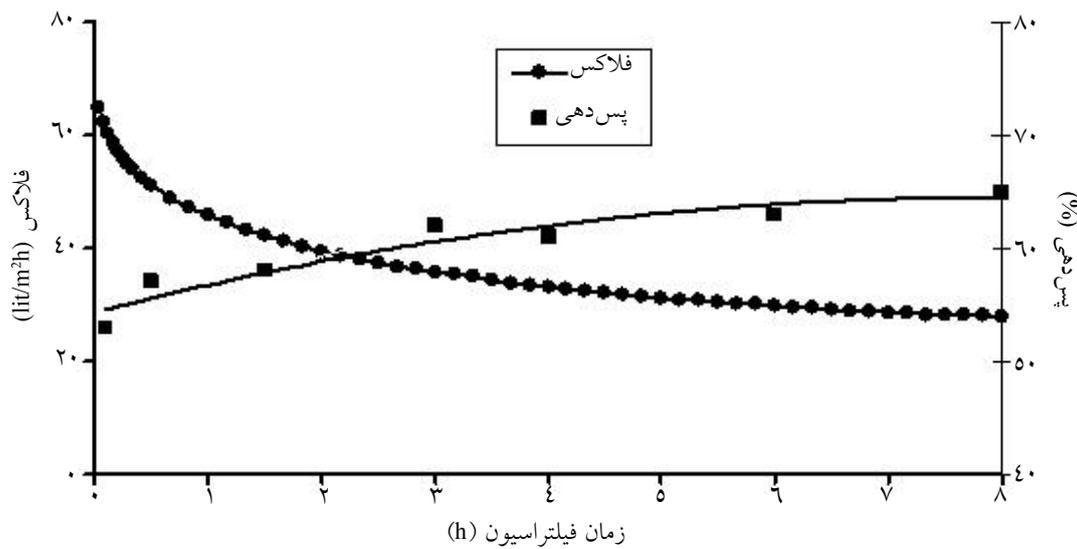
هدف از این بخش، بررسی پدیده گرفتگی است. کاهش فلاکس در نتیجه پلاریزاسیون غلظتی در همان لحظات نخست فرایند رخ داده است و پس از آن تعادل هیدرودینامیکی برقرار می شود (شکل ۷). لذا اگر در طول دوره زمانی بیشتر، کاهش در فلاکس ملاحظه گردد می توان آن را به پدیده گرفتگی در غشا نسبت داد.

شکل ۸، درصد کاهش فلاکس بر حسب زمان را نشان می دهد این منحنی، نتایج بدست آمده از آزمایش قبل را با دقت بیشتری تایید می کند. طبق نتایج به دست آمده، درصد کاهش فلاکس تراوشی، خصوصاً در دقایق نخست فرایند، به شدت بالاست. کاهش فلاکس در ارتباط با گرفتگی غشا است. که شامل اثرات تلفیقی جذب و تجمع قطرات نفت، ذرات معلق و کلئیدی بر روی سطح غشا و دیواره حفره ها به طور برگشتناپذیر می باشد. فرایند گرفتگی غشا چندین الگوی متفاوت را دنبال می کند. بعضی مطالعات صرفاً بر فرایند جذب متمرکز شده اند که سینتیک جذب سطحی را در آنها تحلیل و شناسایی نموده و جرم ماده جذب شده نهایی را به صورت تابعی از غلظت ماده جذب شده بدست می آورند [۱۶]. تقریباً تمامی اجزاء خوراک تا حد مشخصی باعث رسوب گرفتن غشا می شوند. ماهیت و میزان رسوبات غشا بستگی به نوع و چگونگی توزیع اندازه منافذ و غلظت ناخالصی ها در خوراک، هیدرودینامیک جریان، خواص سطح غشا و اثرات متقابل غشا و مواد ناخالصی (قطرات نفت/ذرات معلق جامد) دارد. با توجه به تصویر سطح غشا در شکل ۹، مشاهده می شود که در پایان فیلتراسیون روی سطح و درون حفرات غشا، لایه ثانویه ای تشکیل شده که وجود چنین لایه ای با توجه به مشخصات خوراک جدول ۲ منطقی به نظر می رسد. همان طور که مشاهده می شود پساب پالایشگاه حاوی ذرات جامد کلئیدی، سوسپانسیونی و قطرات نفت می باشد که توانایی بالقوه ای برای تشکیل لایه ثانویه داشته و باعث کاهش فلاکس تراوشی غشا می شود. از طرفی در ادامه فیلتراسیون پس دهی افزایش پیدا کرده است. با توجه به تشکیل لایه زل و متراکم شدن آن با گذشت زمان پس دهی افزایش می یابد (شکل ۷).

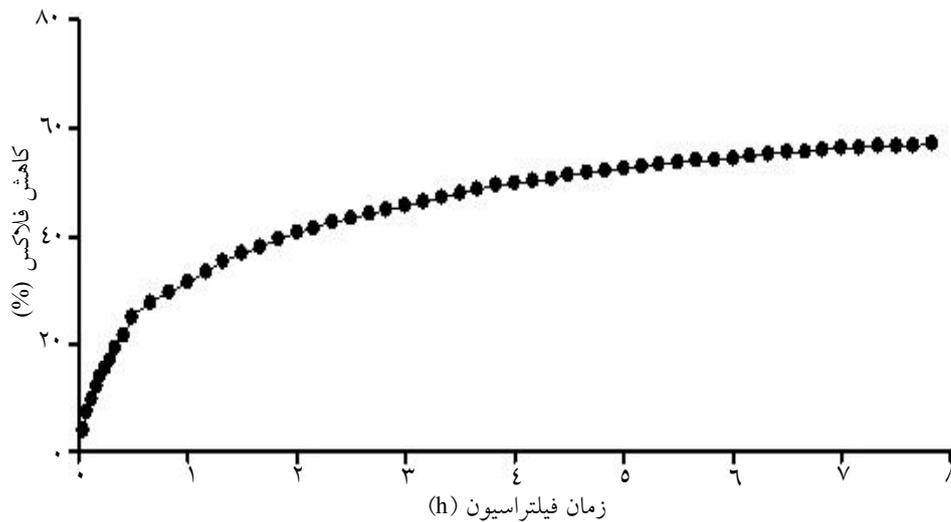
[۱۹ و ۲]. در ادامه باید به اثر دوگانه دما بر فلاکس توجه کرد به طوری که با افزایش دما تا $32/5^{\circ}\text{C}$ فلاکس افزایش می یابد که به دلیل برتری کاهش ویسکوزیته نسبت به افزایش فشار اسمزی است. اما با ادامه این کار، فلاکس تقریباً ثابت می ماند که این نیز به دلیل برتری افزایش فشار اسمزی نسبت به کاهش ویسکوزیته می باشد که به تعادل رسیده است. افزایش دما باعث حل شدن مواد نفتی می شود که این خود نیز سبب کاهش گرفتگی می شود که در شکل ۶-ب این موضوع مشهود است. همچنین به دلیل کاهش ویسکوزیته و افزایش نفوذپذیری مواد حل شونده پس دهی کاهش می یابد. (شکل ۶-ج).



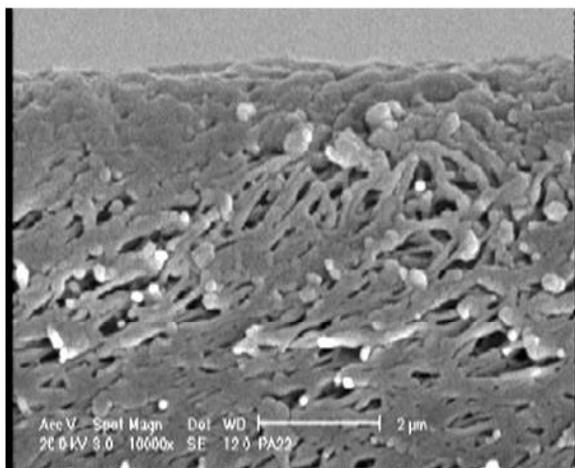
شکل ۶- الف- تغییرات فلاکس نسبی، ب- تغییرات گرفتگی نسبی، ج- تغییرات پس دهی، بر حسب دما در فشارهای مختلف و سرعت جریان عرضی ۱ m/s و $\text{pH}=8/5$



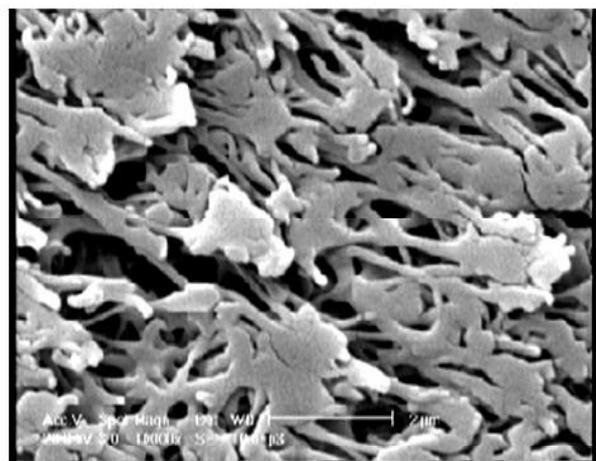
شکل ۷- تغییرات فلاکس تراوشی و پس دهی با زمان در طی ۸ ساعت (دمای خوراک ۳۵ °C، فشار ۳ بار و سرعت جریان عرضی ۱ m/s)



شکل ۸- درصد کاهش فلاکس تراوشی با زمان در طی ۸ ساعت



(ب)



(الف)

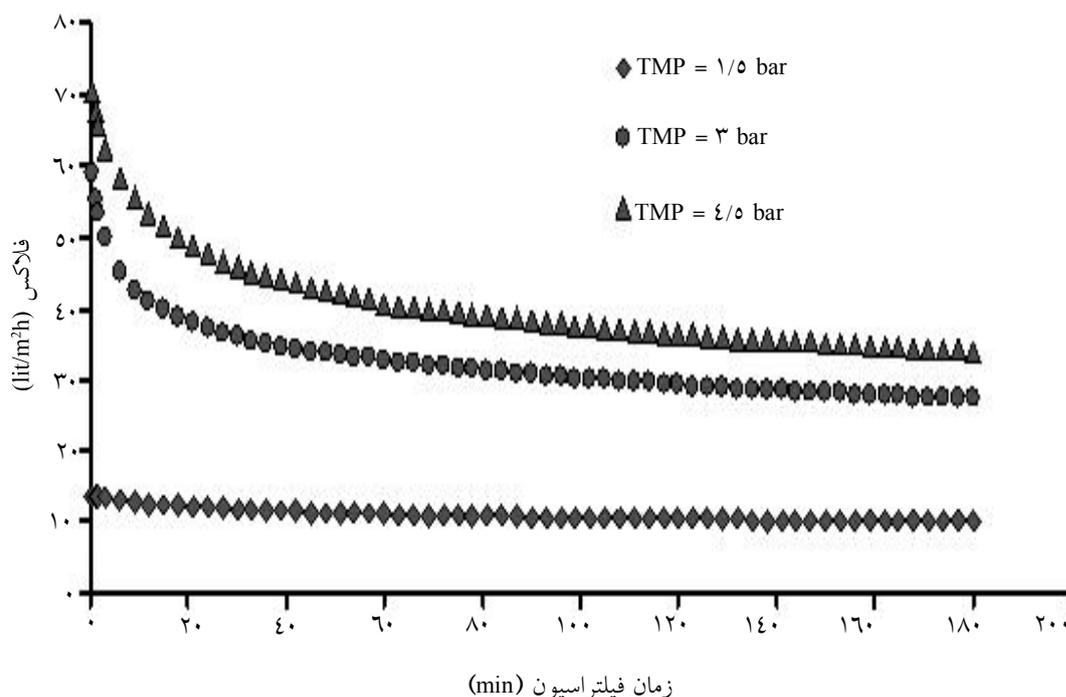
شکل ۹- تصویر SEM برش مقطعی غشا: الف) قبل از انجام فیلتراسیون، ب) بعد از انجام فیلتراسیون غشایی

سطح غشا را نسبت به کار کردن در فشارهای پایین افزایش می‌دهد لذا انحناء منحنی را سریع‌تر می‌کند. فشارهای بالا به دلیل تشکیل لایه کیک و متراکم شدن آن نامناسب‌ترین حالت شرایط عملیاتی می‌باشد. رژیم‌های با فلاکس پایین در فرایند اولترافیلتراسیون مانند جریان با انتهای بسته، از نامطلوب‌ترین شرایط عملیاتی هستند. آزمایش‌ها نشان داده‌اند که لایه‌های مرزی نازک و متراکم، گرفتگی را تشدید می‌کنند. متأسفانه طراحی تجهیزاتی که بتوان با آنها از غشاها در ناحیه با گرفتگی کم، ناحیه انحناء منحنی عملیاتی و یا پایین‌تر آن استفاده کرد، بسیار مشکل است. لذا برای بررسی مکانیزم‌های گرفتگی و مشخص شدن نوع مدل گرفتگی از مدل‌های Hermia [۲۰] استفاده شده است. مکانیزم‌های اصلی گرفتگی به چهار مدل فیلتراسیونی که به وسیله Hermia به دست آمده است، منجر می‌شود. با رسم t/v ، $\exp(t)$ و $\ln(t)$ بر حسب زمان فیلتراسیون (t) و حجم فیلتر شده (V)، این امکان وجود دارد که مکانیزم فیلتراسیون را تشخیص داد (شکل ۱۱- الف، ب، ج و د). به منظور تعیین مکانیزم گرفتگی، با توجه به نتایج به دست آمده برای غشا اولترافیلتراسیون مکانیزم گرفتگی غشا توسط معادله Hermia، به طور کامل بررسی گردید.

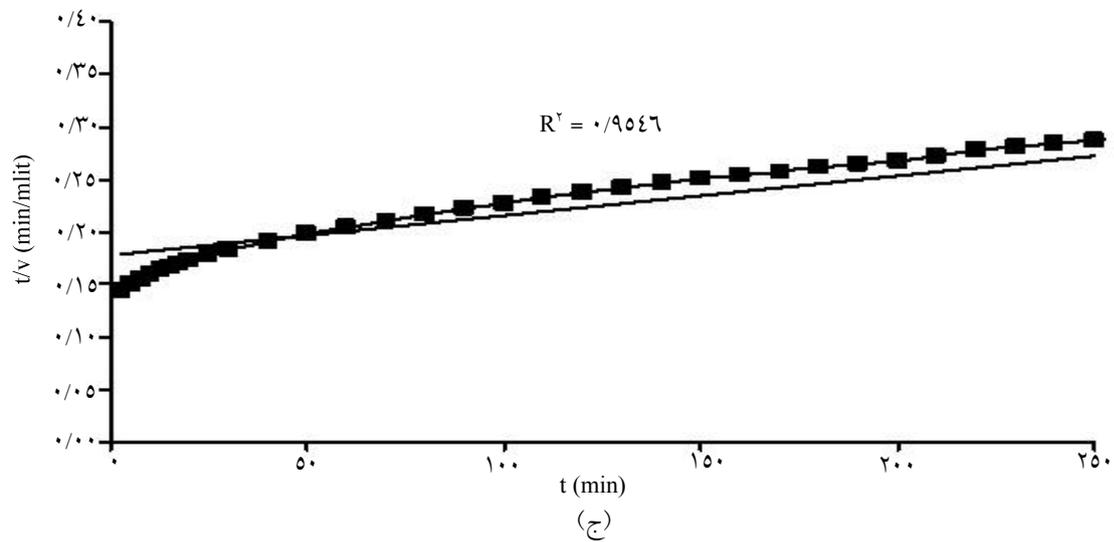
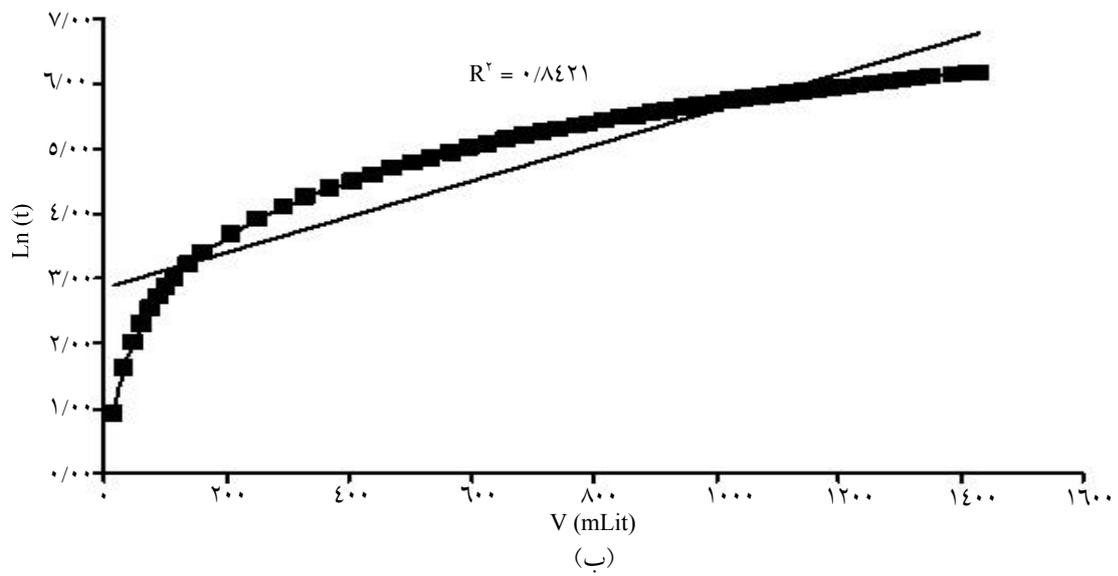
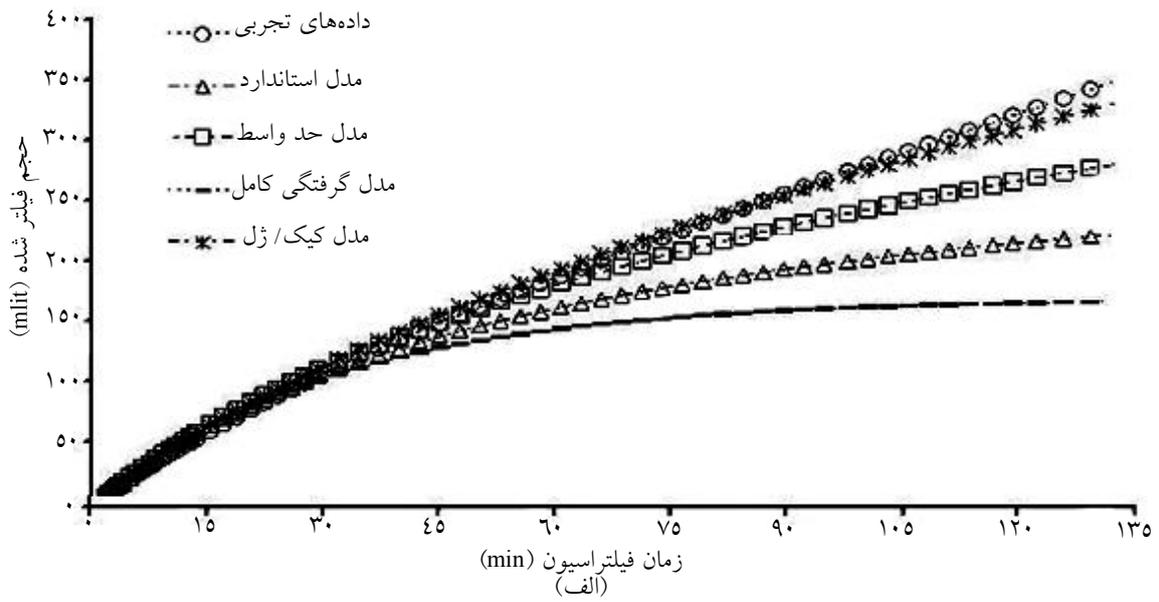
بررسی و مقایسه نتایج حاصل از روش‌های مختلف تصفیه جدول شماره ۲ نتایج حاصل از تصفیه به دو روش بیولوژیکی و اولترافیلتراسیون را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که در حال حاضر در پالایشگاه از روش بیولوژیکی جهت تصفیه پساب استفاده می‌شود. همان‌طوری که در این جدول مشاهده می‌گردد در اکثر موارد نتایج به دست آمده به روش اولترافیلتراسیون نسبت به روش بیولوژیکی مطلوب‌تر می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که خروجی از فرایند اولترافیلتراسیون خلوص بالاتری دارد و آب خروجی جهت تخلیه به محیط زیست مناسب می‌باشد. این برتری در مورد COD، TOC، TSS و خصوصاً محتوای نفت و گریس بیشتر به چشم می‌خورد. البته میزان TOC خروجی غشا نسبتاً بالا می‌باشد که این به دلیل وجود ترکیبات فرار در خوراک می‌باشد و خوراک نیاز به زمان ماند بیشتری دارد تا تمام ترکیبات فوق را دفع کند.

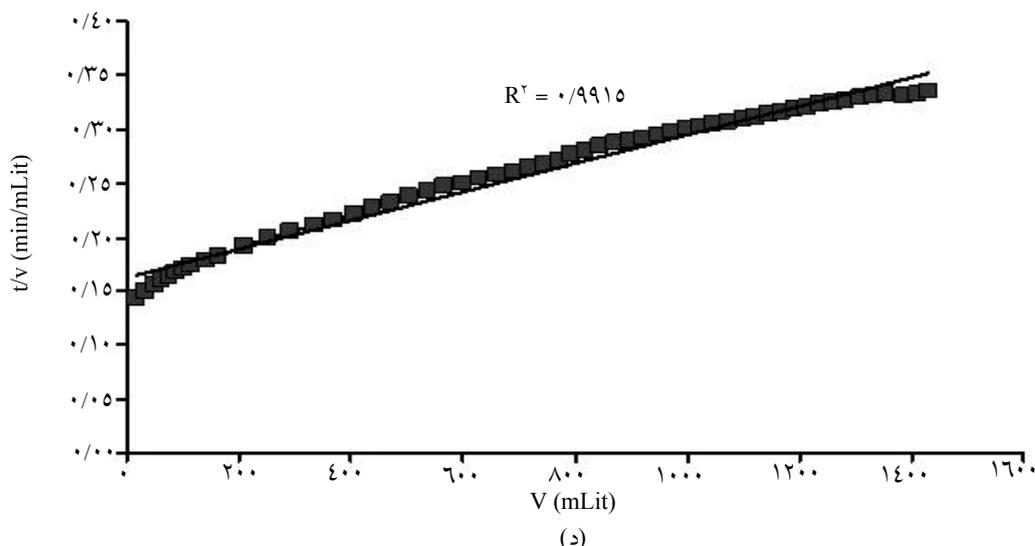
تعیین مکانیزم گرفتگی

مکانیزم و سرعت گرفتگی تحت تأثیر طراحی سیستم و کارکرد آن است. در شکل (۱۰) منحنی فلاکس-زمان در فشارهای مختلف برای یک عملیات معمولی اولترافیلتراسیون نمایش داده شده است. کار کردن در فشارهای بالا، گرفتگی روی



شکل ۱۰- تغییرات فلاکس با زمان در فشارهای مختلف





شکل ۱۱- مکانیزم‌های گرفتگی غشا: الف) تطابق مدل‌ها در لحظات اولیه، ب) مدل گرفتگی حدواسط، ج) مدل گرفتگی استاندارد، د) مدل تشکیل کیک

نفت در دیواره‌های حفره‌های غشا رخ می‌دهد. شکل ۱۱-ج نشان می‌دهد که برازش مدل انسداد استاندارد حفره، تطابق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد. این مدل در مقایسه با مدل‌های انسداد میانی حفره و انسداد کامل حفره تطابق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد.

مکانیسم رسوب لایه کیک/ژل وقتی اتفاق می‌افتد که اندازه ذرات/قطرات نفت خیلی بزرگ‌تر از اندازه حفره‌های غشا باشد. در نتیجه قادر نخواهند بود وارد حفره‌های غشا شوند. برخی از فاکتورهای اصلی که روی مقاومت لایه ژل/کیک موثرند عبارتند از: تغییر شکل دادن قطرات نفت، بهم پیوستن و بزرگ‌تر شدن قطرات نفت، فشردن شدن کیک و ضخامت لایه ژل/کیک. تغییر شکل قطرات نفت ممکن است تراکم و فشردگی لایه ژل/کیک را افزایش دهد بنابراین مقاومت کیک افزایش خواهد یافت و نتیجه آن کاهش فلاکس است. اگر لایه ژل/کیک فشردتر باشد افت فلاکس بیشتری ایجاد خواهد شد. ضخامت لایه ژل/کیک اساساً تحت تاثیر سرعت رسوب قطرات نفت روی سطح غشا و انتقال برگشتی ذرات موجود در توده (تئوری لایه فیلم) است. شکل ۱۱-د برازش مدل تشکیل کیک برای داده‌های آزمایشگاهی را نشان می‌دهد. مکانیزم کیک، ضریب همبستگی تقریباً ۱ را دارا می‌باشد بنابراین مدل کیک بر مکانیزم‌های دیگر غالب می‌باشد. در این شکل

شکل ۱۱-الف حجم فیلتر شده برحسب زمان فیلتراسیون برای مکانیزم‌های مختلف فیلتراسیون و داده‌های تجربی را نشان می‌دهد. نتایج، تفاوت آشکار بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل گرفتگی کامل حفرات را نشان می‌دهد. این مکانیزم زمانی رخ می‌دهد که اندازه حفره‌های غشا به اندازه ذرات و یا قطرات نفت باشد و قطرات نفت نتواند از حفره‌ها عبور کند. تفاوت بین داده‌های آزمایشگاهی و نتایج پیش‌بینی شده می‌تواند به این دلیل باشد که اندازه ذرات و یا قطرات نفت با حفره‌های غشا یکسان نیستند.

شکل ۱۱-ب برازش داده‌های آزمایشگاهی برای مدل انسداد میانی یا حدواسط حفره‌ها را نشان می‌دهد. مدل انسداد میانی زمانی رخ می‌دهد که اندازه ذرات/قطرات نفت از اندازه حفره‌های غشا بزرگ‌تر باشد. در نتیجه، ذرات/قطرات نفت وارد حفره‌های غشا نمی‌شوند و حفره‌های غشا در نزدیکی ورود خوراک مسدود می‌شود. بنابراین، این مدل تطابق کمی با داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد و دلیل آن می‌تواند این باشد که برخی از ذرات/قطرات نفت به دلیل اندازه بزرگ‌تر حفره‌های غشا عبور می‌کنند و نمی‌توانند به صورت کامل حفرات غشا را مسدود کنند.

مکانیسم انسداد استاندارد وقتی اتفاق می‌افتد که اندازه ذرات/قطرات نفت از اندازه حفره‌های غشا کوچک‌تر باشد. انسداد حفره داخلی به خاطر جذب سطحی ذرات/قطرات

گرفتگی غشا نقش اساسی را ایفا می‌نماید. گرفتگی روی سطح غشا رابطه مستقیم با توزیع اندازه ذرات نفت در خوراک، پارامترهای موثر و اندازه حفرات غشا دارد.

علائم و نشانه‌ها

- A : سطح غشا (m^2)
- BOD_5 : اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی ($mg/lit\ as\ O_2$)
- CFV : سرعت جریان عرضی روی سطح غشا (m/s)
- C_f : غلظت ناخالصی‌ها در خوراک (mol/m^3)
- C_p : غلظت ناخالصی‌ها در محصول (mol/m^3)
- COD : اکسیژن مورد نیاز شیمیایی ($mg/lit\ as\ O_2$)
- J : فلاکس تراوشی از غشا ($lit/m^2.h$)
- J_0 : فلاکس اولیه غشا ($lit/m^2.h$)
- J_w : فلاکس اولیه آب مقطر قبل از فیلتراسیون ($lit/m^2.h$)
- J_{wp} : فلاکس آب مقطر بعد از فیلتراسیون ($lit/m^2.h$)
- m : جرم آب تراوش از غشا (kg)
- $MWCO$: وزن مولکولی (Da)
- R : درصد پس‌دهی
- R_m : مقاومت ذاتی غشا ($1/m$)
- R_f : مقاومت ناشی از گرفتگی غشا ($1/m$)
- t : زمان فیلتراسیون (s)
- T : دمای خوراک ($^{\circ}C$)
- TDS : کل مواد جامد حل شده (mg/lit)
- TOC : کل ترکیبات آلی ($mg/lit\ as\ C$)
- TSS : کل مواد جامد معلق (mg/lit)
- TMP : اختلاف فشار دوطرف غشا (bar)
- V : حجم فیلتر شده (lit)
- μ : ویسکوزیته سیال ($Pa.s$)

تطابق خوب داده‌های آزمایشی و پیش‌بینی مدل قابل مشاهده است زیرا بیشتر ذرات/قطرات نفت در شرایط آزمایش توسط غشا گرفته می‌شوند. لذا می‌توان با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح مقطع غشا با قاطعیت بیشتری غالب بودن مکانیزم کیک را بر سایر مکانیزم‌ها مشاهده کرد. (شکل ۹ ب).

نتیجه‌گیری

بر طبق نتایج به‌دست آمده، سیستم اولترافیلتراسیون یکی از پیشرفته‌ترین و مناسب‌ترین روش‌هایی است که می‌توان برای تصفیه پساب پالایشگاه استفاده کرد. این روش تصفیه پساب مطابق با شرایط استاندارد محیط زیست می‌باشد. ویژگی‌های مناسب محصول خروجی، شرایط آسان عملیاتی، قابلیت ترکیب فرایند غشایی با برخی فرایندهای دیگر (بیولوژیکی، شیمیایی و ...) و کنترل ساده‌تر سیستم از مزایای قابل توجه این روش می‌باشند. علاوه بر این، وابستگی ناچیز ویژگی‌های محصول خروجی به ویژگی‌های خوراک ورودی از نکات بسیار حائز اهمیت در این روش محسوب می‌شود. به‌عبارت دیگر نوسان محدود در ویژگی‌های خوراک تاثیر چندانی بر خصوصیات جریان خروجی ندارد.

نتایج نشان می‌دهد که در فشار ۳ بار، سرعت جریان عرضی بیشتر از $1\ m/s$ و دمای عملیاتی $35^{\circ}C$ در سیستم اولترافیلتراسیون، فلاکس نهایی عبوری آب خروجی $30\ lit/m^2.h$ می‌باشد. آزمایشات بلند مدت نشان می‌دهد که در شرایط این آزمایش شدت پدیده گرفتگی تا ۳۰ دقیقه نخست، زیاد و پس از آن کاهش می‌یابد تا جایی که به‌نظر می‌رسد نوعی تعادل در سیستم حاکم شده است و در ساعات پایانی مقدار فلاکس تقریباً ثابت است.

آنالیز پساب تصفیه شده به روش UF کاهش در گریس و مواد نفتی (oil & grease)، TOC ، COD ، BOD_5 ، TDS ، TSS و کدورت را نشان می‌دهد. این مطلب بیانگر این است که تصفیه پساب‌های پالایشگاه با غشاهای پلی‌سولفون ($30\ kDa$) امکان‌پذیر می‌باشد و این پتانسیل وجود دارد که این روش جایگزین روش‌های موجود شود. بر طبق مدل‌های فیلتراسیون، مدل تشکیل کیک در مکانیزم

منابع

- [1] Salahi A., Abbasi M. & Mohammadi T., "Permeate flux decline during UF of oily wastewater: Experimental and modeling", *Desalination*, Vol. 251, No. 1-3, pp. 153-160, 2010.
- [2] Abbasi M., Salahi A., Mirfendereski M., Mohammadi T. & Pak A., "Dimensional analysis of permeation flux for microfiltration of oily wastewaters using mullite ceramic membranes", *Desalination*, Vol. 252, No. 1-3, pp. 113-119, 2010.
- [3] Karakulski K., Koztowski A. & Morawski A.W., "Purification of oily wastewater by ultrafiltration", *Sep. Technol.*, Vol. 5, No. 4, pp. 197-205, 1995.
- [4] Karakulski K., Morawski W.A. & Grzechulska J., "Purification of bilge water by hybrid ultrafiltration and photocatalytic processes", *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 14, No. 1-3, pp. 163-173, 1998.
- [5] Cheryan M. & Rajagopalan N., "Membrane processing of oily streams wastewater treatment and waste reduction", *J. Membr. Sci.*, Vol. 151, No. 1, pp. 13-28, 1998.
- [6] Mueller J., Cen Y. & Davis R.H., "Cross-flow microfiltration of oily water", *J. Membr. Sci.*, Vol. 129, No. 2, pp. 221-235, 1997.
- [7] Field R.W & Koltuniewicz A.B., "Process factors during removal of oil-water emulsions with cross – flow microfiltration", *Desalination*, Vol. 105, No. 1-2, pp. 79-89, 1996.
- [8] Marchese J., Ochoa N.A., Pagliero C. & Almandoz C., "Pilot-scale ultrafiltration of an emulsified oil wastewater", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, No. 14, pp. 2990-2996, 2000.
- [9] Salahi A. & Mohammadi T., "Experimental investigation of oily wastewater treatment using combined membrane systems", *Water Sci. Technol.*, Vol. 62, No. 2, pp. 245-255, 2010.
- [10] Mohammadi T. & Esmaeilifar A., "Wastewater of a vegetable oil factory by a hybrid ultrafiltration-activated carbon process", *J. Membr. Sci.*, Vol. 254, No. 1-2, pp. 129-37, 2005.
- [11] Mohammadi T., Abbasi M., Mirfendereski M., Nikbakht M. & Golshenas M., "Performance study of mullite and mullite–alumina ceramic MF membranes for oily wastewaters treatment", *Desalination*, Vol. 259, No. 1-3, pp. 169-178, 2010.
- [12] *Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed.* American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF), Washington, DC. 2001.
- [13] Zhou H. & Smith D.W., "Advanced technologies in water and wastewater treatments", *J. of Environ. Eng. Sci.*, Vol. 1, No. 1, pp. 247-264, 2002.
- [14] Scott K., Mahmood A.J., Jachuck R.J. & Hu B., "Intensified membrane filtration with corrugated membranes", *J. Membr. Sci.*, Vol. 173, No. 1, pp. 1-16, 2000.
- [15] Wang P., Xu N. & Shi J., "A pilot study of the treatment of waste rolling emulsion using zirconia microfiltration membranes", *J. Membr. Sci.*, Vol. 173, No. 2, pp. 159-166, 2000.
- [16] Madaeni S.S., "The effect of large particles on microfiltration of small particles", *J. Porous Mater.*, Vol. 8, No. 2, pp. 143-148, 2001.

- [17] Ohya H., Kim J., Chinen A. & Alihara M., "Effect of pore size on separation of microfiltration of oily water using porous glass tubular membrane", J. Membr. Sci., Vol. 145, No. 1, pp.1-14, 1998.
- [18] Elmaleh S. & Ghaffor N., "Cross flow ultrafiltration of hydrocarbon and biological solid mixed suspensions", J. Membr. Sci., Vol. 118, No. 1, pp.111-120, 1996.
- [19] Mohammadi T & Esmaelifar E, "Wastewater treatment using ultrafiltration at a vegetable oil factory", Desalination, Vol. 166, No. 1, pp. 329-337, 2005.
- [20] Hermia J. "Constant pressure blocking filtration laws-application to power law Non-Newtonian fluids". Trans. Inst. Chem. Eng., Vol. 60, No. 1, pp. 183-187, 1982.