

بهبود خواص ضد گرفتگی غشای پلی اترسولفون توسط نانو ورقه های خاک رس کلویسیت ۱۵A در فیلتراسیون پساب های رنگی

عاطفه حکیمی راد^۱، مجید پاکیزه^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی hakimirad78@yahoo.com

۲- استاد تمام، عضو هیئت علمی گروه مهندسی شیمی دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی pakizesh@ferdowsi.um.ac.ir

در این پژوهش غشاهای زمینه مختلط با استفاده از پلیمر پلی اترسولفون به عنوان زمینه پلیمری و نانو ورقه های کلویسیت ۱۵A به عنوان پرکن، با هدف بهبود خواص ضد گرفتگی غشای PES خالص در فیلتراسیون پساب های رنگی ساخته شدند. نتایج به دست آمده برای غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite15A که به روش وارونگی فازی ساخته شدند، حاکی از آن بود که با توجه به نتایج آزمون AFM، با افزایش بارگذاری کلویسیت ۱۵A در زمینه پلیمری PES، زبری سطح غشاهای زمینه مختلط کاهش پیدا کرد. از طرف دیگر پارامتر آب دوستی سطح غشاها نیز بهبود یافت. علاوه بر این، مقادیر پارامتر نسبت بازیابی شار برای غشای حاوی بیشترین مقدار نانوذره (۹٪ وزنی)، ۴۵٪ نسبت به غشای PES خالص افزایش یافت. بنابراین می توان گفت که دو پارامتر کاهش زبری سطح و افزایش آب دوستی موید افزایش نسبت بازیابی شار آب خالص غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite15A بود. همچنین با مقایسه پارامترهای گرفتگی غشاهای ساخته شده با غشای خالص مشاهده شد که گرفتگی کل برای غشای خالص از ۵۹/۶٪ به ۲۵/۴٪ برای غشای PES-9 (۹٪ وزنی) می رسد که این امر خود نشان دهنده بهبود عملکرد ضد گرفتگی غشاهای حاصله در اثر این پرکن می باشد.

کلمات کلیدی: غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite15A، کلویسیت ۱۵A، عملکرد ضد گرفتگی، آب دوستی، زبری سطح، نسبت بازیابی شار

۱. مقدمه

حدود ده ها هزار رنگ تجاری گوناگون موجود است که سالانه حدود هفت میلیون تن در سراسر جهان تولید می شود. صنایع تولید کننده و مصرف کننده این رنگ ها ایجاد پساب های حاوی ترکیبات رنگی و آلی می کنند که حدود ۱۰ تا ۱۵٪ از این رنگ ها در حین فرآیند رنگرزی وارد محیط زیست می گردد. از آنجا که اکثر رنگ ها دارای پایه آلی می باشند، حتی در غلظت های کم، زندگی جانوران آبی را به مخاطره انداخته و از این طریق وارد چرخه غذایی انسان ها می شوند، بنابراین حذف آنها از انواع پساب لازم و ضروری است [۱].

* آدرس ایمیل نویسنده مسئول: pakizesh@ferdowsi.um.ac.ir

از جمله روش‌های جدیدی که امروزه برای تصفیه‌ی پساب‌ها و از جمله پساب‌های نساجی رواج یافته، روش‌های استفاده از فرآیندهای غشایی می‌باشد. در این روش بر خلاف روش‌های قدیمی، امکان استفاده مجدد از پساب‌ها وجود دارد. اولترافیلتراسیون (UF) یکی از روش‌های غشایی مورد استفاده می‌باشد که قادر به تصفیه‌ی پساب نساجی و تولید پساب مطابق با قوانین محیط زیست بوده و یا می‌تواند به عنوان واحد پیش تصفیه برای واحدهای غشایی نانوفیلتراسیون یا اسمز معکوس برای تولید آب برای استفاده مجدد در صنعت نساجی به کار رود. طی تحقیقات به دست آمده غشاهای UF برای حذف رنگدانه‌های کلوئیدی مناسب می‌باشند [۲،۳].

پلیمر پلی اترسولفون (PES)، پلیمری است که به سبب دارا بودن ویژگی‌هایی چون در دسترس بودن، پایداری شیمیایی، قابل کاربرد در دماهای بالا و در محدوده pH وسیع و ... کاربردهای متنوعی بالاخص در زمینه ساخت غشا دارد [۴]. در حالی که قابلیت استفاده غشای پلیمری PES خالص برای فیلتراسیون محلول‌های آبی به دلیل ایجاد پدیده گرفتگی محدود شده است. این امر ناشی از ماهیت این پلیمر می‌باشد [۵]. از این رو، به منظور بهبود عملکرد ضد گرفتگی غشای PES، اصلاح سطح آن توسط افزودنی مناسب به نظر می‌رسد که ضروری باشد. در سال‌های اخیر، تاثیر نانورس، به ویژه مونت موریلونیت اصلاح شده*، بر عملکرد و خواص غشاهای نانوکامپوزیت مطالعه شده است. اصلاح غشاهای نانوکامپوزیت توسط OMMT بر پلی فنیل سولفون سولفونات شده / PTFE برای کاربرد پیل سوختی [۶]، پلی اتر کتون سولفونات شده [۷]، پلی وینیل الکل سولفونات شده برای کاربرد پیل سوختی مستقیم متانول [۸]، پلی لاکتیک اسید برای تراوایی گاز [۹]. همچنین بررسی تاثیر نانورس (OMMT) بر خواص و عملکرد غشای پلی وینیل دی فلوراید (PVDF) [۱۰،۱۱]، غشای PVDF-HFP برای بازیابی یون لیتیوم باتری‌ها [۱۲] و پلی دی متیل سیلوکسان برای تراوش تبخیری [۱۳] و غشای نانوکامپوزیت PES/OMMT به منظور تصفیه پساب‌های حاوی سموم آفت کش کشاورزی [۱۴]، غشای اولترافیلتراسیون پلیمر سلولز استات و پرکن نانورس برای جداسازی هیومیک اسید از محلول‌های آبی [۱۵] مثال‌هایی از مطالعات انجام شده است.

از این رو، در این پژوهش غشاهای زمینه مختلط با مقدار مشخصی از نانوذره (۷،۵،۳،۱ و ۹٪ وزنی) و نیز غشای PES خالص به روش وارونگی فازی ساخته شدند. آزمون‌های طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و آزمون زاویه تماس به منظور تعیین مشخصات غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A ساخته شده، مورد استفاده قرار گرفتند. علاوه بر این، آزمون نسبت بازیابی شار آب خالص (FRR) به منظور ارزیابی خواص ضد گرفتگی غشاها صورت گرفت.

۲. مواد و روش‌ها

۱،۲. مواد

پلیمر پلی اترسولفون با وزن مولکولی ۶۲۰۰۰ Da خریداری شده از شرکت باسف[†]، به عنوان زمینه پلیمری به کار رفته است. حلال مورد استفاده N-دی متیل فرمامید (DMF)[‡] ساخت شرکت مرک[§] و پلی وینیل پیرولیدین (PVP)^{**} با وزن مولکولی ۱۰۰۰۰ Da تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج به عنوان ایجاد کننده حفرات^{††} به محلول پلیمری افزوده شد.

* Organically modified montmorillonite (OMMT)

† BASF

‡ N-Dimethyl Form amide (DMF)

§ Merck

** Polyvinyl pyrolidone (PVP)

†† Pore former

خاک رس اصلاح شده مونت موریلونیت با نام تجاری کلویسیت ۱۵A که به عنوان پرکن در زمینه پلیمری PES به کار رفته، از شرکت Southern Clay Products تهیه گردید. حلال دی متیل با درصد خلوص ۹۸٪ ساخت شرکت مرک*، برای تهیه محلول پلیمری استفاده گردید. رنگ های مستقیم black22 و orange102 به ترتیب با وزن مولکولی های Da ۸۲۲/۶۷ و ۱۶۱۴/۱۷ Da ساخت شرکت Chembase شانگهای چین، خوراک مورد استفاده در این پژوهش بود.

۲,۲. آماده سازی غشای خالص و غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A

ابتدا شرایط ساخت یک غشای زمینه مختلط مطلوب بررسی شده و به دنبال آن شرایط در ساخت غشای خالص نیز اعمال گردید. به منظور ساخت غشای خالص، محلول ریخته گری را که شامل پلیمر PES (۲۰٪ وزنی) در حلال DMF و پلیمر PVP (در غلظت ثابت ۲٪ وزنی) به آن افزوده شد. البته لازم به ذکر است که جهت اطمینان از حل شدن کامل پلیمر در محلول، ابتدا مقدار کمی از وزن کل پلیمر (۲۰٪ وزنی) به سوسپانسون حاصل (حلال و افزودنی PVP) افزوده نموده و مدت ۳۰min تا حل شدن کامل آن همزده شده سپس باقیمانده پلیمر به محلول افزوده شد و در نهایت به مدت ۱۰h تا حل شدن کامل پلیمر در محلول روی همزن با دمای C ۵۰° و دور ۱۵۰rpm، همزده شد و محلول یکنواخت حاصل را به منظور حباب زدایی در دمای محیط نیز به مدت ۱۰h در دور ۵۰rpm، روی همزن قرار داده شد. غشاها به روش جدایش فازی[†] ساخته شدند. ابتدا محلول پلیمری بر روی سطحی صیقلی و صاف ریخته شده، سپس توسط فیلم کش فیلم پلیمری با ضخامت ۲۰۰µm ایجاد گردید و فوراً در حمام انعقاد حاوی آب مقطر به مدت ۲۴ h غوطه ور گردید. ترکیب درصد محلول ریخته گری برای ساخت غشاهای زمینه مختلط ساخته شده در این پژوهش، در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: ترکیب درصد محلول ریخته گری در غشاهای PES/Cloisite 15A ساخته شده در این پژوهش

کد غشا	PES (wt. %)	PVP (wt. %)	DMF (wt. %)	Cloisite 15A (wt. %) (از درصد وزنی PES)
Neat PES	۲۰	۲	۷۸	۰
PES-1	۲۰	۲	۷۷/۸	۱
PES-3	۲۰	۲	۷۷/۴	۳
PES-5	۲۰	۲	۷۷	۵
PES-7	۲۰	۲	۷۶/۶	۷
PES-9	۲۰	۲	۷۶/۲	۹

۳,۲. آزمون های تعیین مشخصات

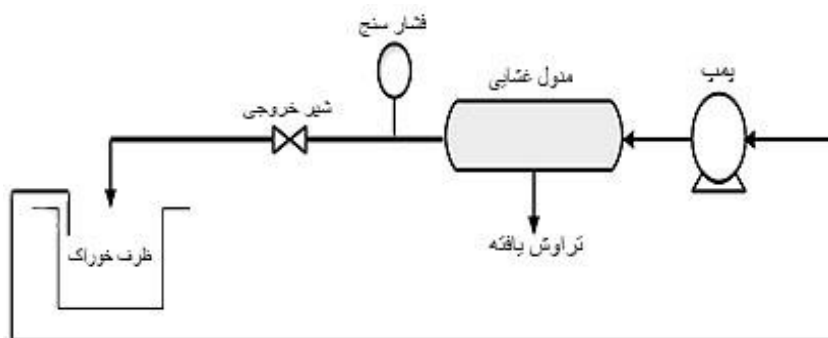
به منظور بررسی زبری سطح ساختار غشاهای نانوکامپوزیت ساخته شده، میزان آب دوستی، مشخصه یابی و عملکرد مقاومت گرفتگی غشاهای زمینه مختلط ساخته شده به ترتیب از آزمون های نیروی اتمی الکترونی، زاویه تماس و نسبت بازایی شار آب خالص اولیه استفاده شد.

[†] Phase inversion

زاویه تماس غشاهای ساخته شده در این پژوهش در آزمایشگاه جرم دانشکده علوم دانشگاه فردوسی اندازه‌گیری شد. به منظور کاهش میزان خطای آزمایشگاهی بر روی سطح هر غشا پنج قطره آب مقطر در نقاط مختلف سطح غشا گذاشته شد. بعد از گذشت زمان ۱min و رسیدن به حالت پایا از آنها عکس‌برداری شد. زاویه گزارش شده متوسط مقادیر به دست آمده است. این آزمون برای هر نمونه سه بار تکرار شد. بررسی کمی و کیفی زبری سطح برای غشاها به کمک تصاویر دریافتی از میکروسکوپ الکترونی نیروی اتمی انجام شد. دستگاه AFM مورد استفاده مدل (AFM Full No.0101/A) ساخت شرکت ARA research کشور ایران موجود در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد می‌باشد.

۴.۲. آزمون تراوایی غشاهای زمینه مختلط

به منظور ارزیابی عملکرد ضد گرفتگی غشاهای ساخته شده از واحد آزمایشگاهی عبوردهی موجود در آزمایشگاه استفاده شد. اجزای این واحد آزمایشگاهی به صورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: شمایی از واحد آزمایشگاهی عبوردهی مورد استفاده در این پژوهش

آزمون شار آب خالص و شار تراوه به منظور ارزیابی عملکرد غشاها ابتدا به مدت ۲h آزمون آب مقطر بر روی آنها انجام گرفت. این مدت به منظور پایدار شدن شار آب خالص، غشا در فشارهای بالاتر (۵ bar) تحت فشار قرار گرفت. شار آب خالص عبوری مطابق رابطه (۱) محاسبه گردید [۱۰].

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (1)$$

در این رابطه J ، V ، A و Δt به ترتیب شار آب خالص ($L/m^2.h$)، حجم آب عبوری از غشا (L)، سطح مقطع غشا (m^2) و Δt بر حسب (h)، مدت زمان عبور آب از غشا می‌باشد.

۵.۲. ارزیابی نسبت بازیابی شار آب خالص اولیه (FRR)

پس از استقرار غشا درون محلول، ابتدا آب مقطر تحت فشار معینی (۵ bar) از روی آن عبور داده شد و پس از حصول به شرایط پایدار شار آب خالص محاسبه گردید (J_{w1}). سپس شار تراوه پس از رسیدن به شرایط پایا محاسبه شد (J_p). به دنبال این امر، به مدت ۳۰min در فشار ۰/۵ bar جریان آب مقطر از روی غشا عبور داده شد.

بنابراین انتظار می‌رود ذرات رنگی که حین عملیات فیلتراسیون به طور ضعیف بر سطح غشا اتصال یافته‌اند، حذف شوند و غشا شستشو داده شده فقط حاوی ذرات رنگی باشد که به طور محکم و برگشت‌ناپذیر بر سطح آن اتصال یافته‌اند. این بار نیز شار آب خالص در شرایط پایدار اندازه‌گیری شده و تحت عنوان $J_{w,2}$ ثبت شد. پارامتر نسبت بازیابی شار از رابطه (۲) محاسبه گردید [۴]:

$$FRR = \frac{J_{w,2}}{J_{w,1}} \times 100\% \quad (2)$$

۶.۲. محاسبه پارامترهای ضد گرفتگی غشاهای زمینه مختلط ساخته شده به منظور تحلیل فرآیند گرفتگی غشاها به صورت جزئی‌تر، از پارامترهای نسبت گرفتگی کل (R_t)، گرفتگی برگشت-پذیر (R_p) و گرفتگی برگشت‌ناپذیر (R_{ir}) استفاده می‌شود. R_t ، R_p و R_{ir} به ترتیب عبارتند از درجه کاهش شار کل منتج از گرفتگی کل، گرفتگی ناشی از پلاریزاسیون غلظتی و گرفتگی ناشی از جذب سطحی ذرات حل شونده آلی (رنگ) بر روی جایگاه‌های جذب روی سطح غشا. پارامترهای گرفتگی غشا با استفاده از روابط (۶) تا (۸) محاسبه می‌شوند [۴]:

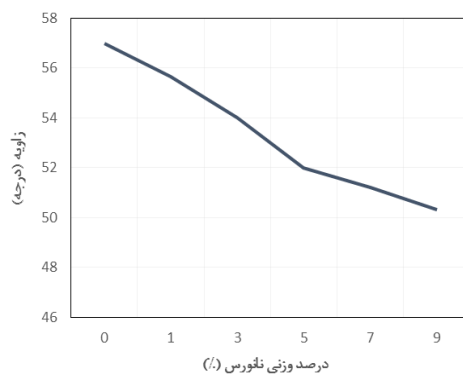
$$R_t(\%) = \left(1 - \frac{J_p}{J_{w,1}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

$$R_p(\%) = \frac{(J_{w,2} - J_p)}{J_{w,1}} \times 100\% \quad (4)$$

$$R_{ir}(\%) = \left(\frac{J_{w,1} - J_{w,2}}{J_{w,1}} \right) \times 100\% \quad (5)$$

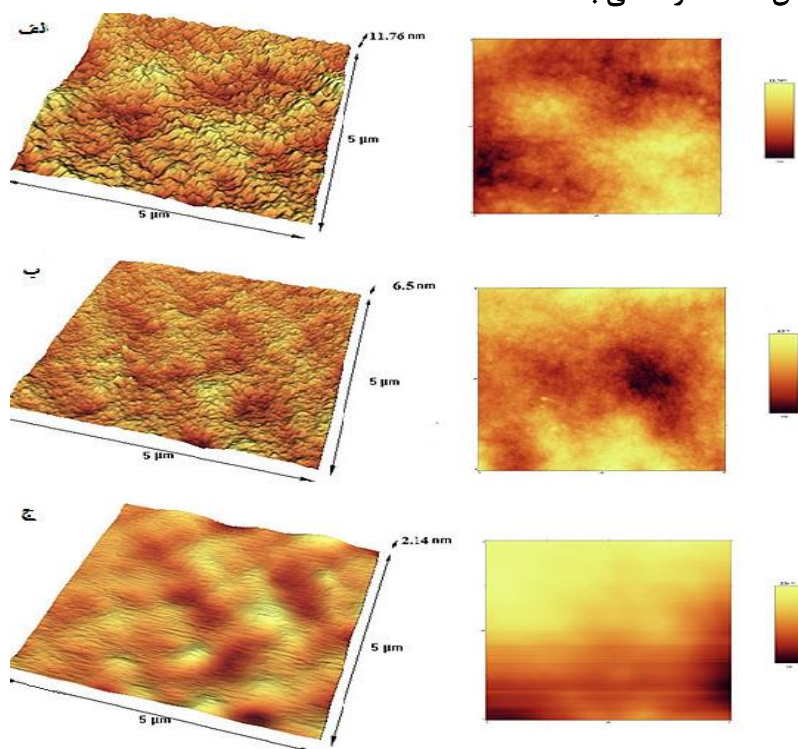
۳. نتایج و بحث

۳.۱. تاثیر میزان بارگذاری نانورس بر آب‌دوستی و تخلخل غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که نتایج حاصل از زاویه تماس غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بزرگترین زاویه تماس متعلق به غشای خالص به دلیل ماهیت با آب‌گریزی کمتر آن می‌باشد. با افزایش غلظت نانورس از ۰ تا ۹٪ وزنی میزان زاویه تماس قطره آب با سطح غشاهای زمینه مختلط ساخته شده، از ۵۷ درجه به ۵۱ درجه می‌رسد. آب‌دوستی ذرات پرکن نسبت به پلیمر خالص PES بیشتر است. از عوامل آب‌دوستی نانورس می‌توان به حضور یون‌های آب‌دوست نیمه‌قطبی آمونیوم اشاره کرد [۱۶]. از طرفی، در اثر افزودن نانورس به محلول پلیمری سبب ناپایداری ترمودینامیکی آن شده و نانو ورقه‌ها به منظور کاهش انرژی فصل مشترک به سطح غشا مهاجرت کرده و خواص آب‌دوستی خود را به غشا القا می‌کنند و باعث جذب سطحی بیشتر آب و بهبود تراوش‌پذیری شار تراوه عبوری از آن می‌شوند [۱۷].



شکل ۲: زاویه تماس غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A

۲،۳. تاثیر میزان بارگذاری نانورس بر زبری سطح غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A ساختار سطوح غشای خالص و غشاهای زمینه مختلط PES-5 و PES-9، در شکل ۳ و همچنین داده‌های کمی مربوط به پارامترهای زبری سطح در جدول ۲ نشان داده شده است. در این تصاویر، روشن‌ترین سطوح نشانگر بالاترین نقاط سطح غشا، نواحی تاریک نشان دهنده دره‌ها می‌باشد.



شکل ۳: تصاویر سه بعدی و دوبعدی AFM (الف) غشای PES خالص، (ب) غشای PES-5، (ج) غشای PES-9

همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، غشای پلی اترسولفون خالص، سطحی زبر با حفرات بزرگ دارد. در حالی که، سطح غشاهای زمینه مختلط، گره‌های متراکم شده‌ی بیشتر و مسطح‌تری را نشان می‌دهد. این پستی و بلندی‌ها به‌ویژه در غشای PES-9 کاهش بیشتری دارند که نشان از نرمی بیشتر سطح غشا است.

همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزودن نانورس زبری سطح غشاهای نانوکامپوزیت کاهش می‌یابد. این امر می‌تواند ناشی از برهمکنش مناسب بین نانورس و محلول پلیمری پلی‌اترسولفون باشد. از طرفی حضور ذرات خاک رس باعث کاهش زاویه تماس و به دنبال آن زبری سطح غشاهای زمینه مختلط حاصل را کاهش می‌دهد.

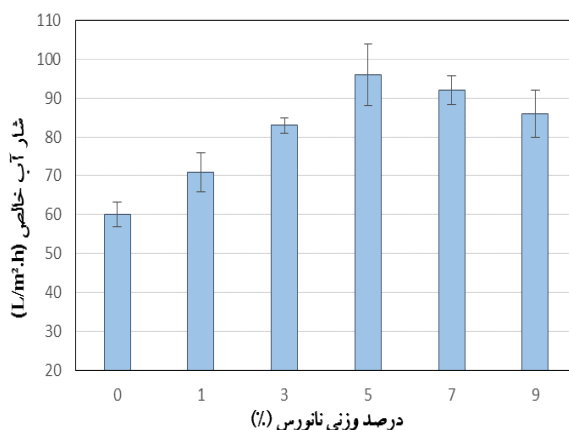
با توجه به داده‌های جدول ۲، با افزایش غلظت نانورس در محلول پلیمری، پارامتر زبری سطح (S_z) از ۱۳/۹۶ برای غشای خالص به ۲/۸۱ برای غشای PES-9 کاهش پیدا کرده است. در نتیجه روند تغییرات پارامترهای کمی آزمون زبری سطح غشاهای زمینه مختلط نسبت به غشای خالص نشان دهنده‌ی کاهش زبری سطح غشاهای زمینه مختلط حاصل در اثر افزودن کلویسیت ۱۵A می‌باشد.

جدول ۲: پارامترهای زبری سطح غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A

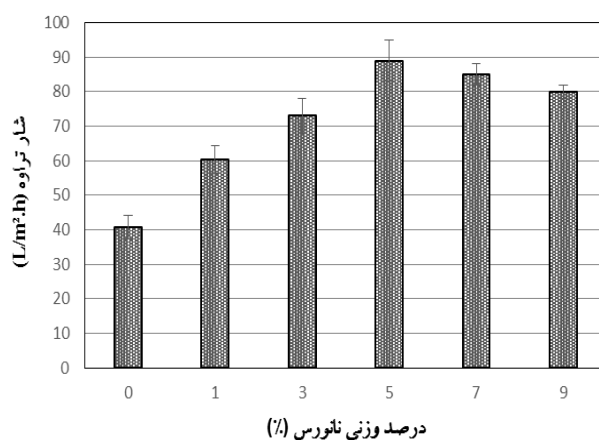
کد غشا	S_a (nm)	S_q (nm)	S_z (nm)
neat PES	۲/۹۷	۳/۸۳	۱۳/۹۶
PES-5	۱/۷۸	۲/۳۹	۷/۲
PES-9	۰/۳۶۶	۰/۴۱	۲/۸۱

۳.۳. تاثیر گرفتگی بر شار عبوری از غشا

همان طور که در شکل ۴ تغییرات شار آب خالص عبوری از غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A مشاهده می‌شود. میزان تغییرات شار تراوه عبوری با تغییر در مقدار نانورس در شکل ۵ نشان داده شده است. با مقایسه نمودار شار آب خالص و شار تراوه مشاهده می‌شود که شار تراوه نسبت به شار آب خالص افت کرده است که این امر می‌تواند ناشی از گرفتگی حفرات غشا در اثر جذب سطحی ذرات رنگ روی سطح غشا باشد.



شکل ۴: شار آب خالص عبوری از غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A



شکل ۵: تغییرات شار تراوه عبوری از غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A

۴,۳. بررسی عملکرد ضد گرفتگی غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite15A
مقادیر کمی پارامترهای گرفتگی غشاهای ساخته شده، در جدول ۳ ارائه شده است. همان طور که از داده‌های این جدول بر می‌آید، کمترین میزان بازیابی شار برابر ۵/۵۶٪ مربوط به غشای خالص پلی اترسولفون با مقدار گرفتگی کل ۶/۵۹٪ می‌باشد که علت آن، آب‌دوستی کمتر و زبرتر بودن سطح غشای خالص نسبت به غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite15A دیگر می‌باشد.

جدول ۳: پارامترهای گرفتگی غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A

کد غشاها	FRR (%)	R _t (%)	R _r (%)	R _{ir} (%)
Neat PES	۵۶/۵	۵۹/۶	۱۶/۱	۴۳/۵
PES-1	۶۵/۳	۴۷/۳	۱۲/۶	۳۴/۷
PES-3	۷۲/۹	۴۱/۱۳	۱۴/۰۳	۲۷/۱
PES-5	۸۰/۵۷	۳۲/۷۳	۱۳/۳۱	۱۹/۴۲
PES-7	۸۱/۴	۲۷/۵	۸/۹۳	۱۸/۵۷
PES-9	۸۲/۳۱	۲۵/۴	۱۲/۷	۱۲/۷

همان‌طور که از داده‌های جدول ۳ قابل مشاهده است، اختلاف معناداری در گرفتگی برگشت‌پذیر بین غشای خالص و غشاهای نانوکامپوزیت وجود ندارد. در حالی که، گرفتگی برگشت‌ناپذیر به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش پیدا کرده است و ممکن است سهم غالبی را در کاهش گرفتگی کل به خود اختصاص دهد. با توجه به مقادیر پارامترهای گرفتگی، نسبت گرفتگی برگشت‌ناپذیر از ۴۳/۵٪ برای غشای خالص به ۱۲/۷٪ برای غشای PES-9 می‌رسد.
نتایج مشابهی با این نتایج در مطالعه ژو و همکاران [۴]، در تصفیه رنگ‌های واکنش‌پذیر توسط غشاهای ترکیبی زمینه مختلط PES/Cs-MMT مشاهده شده است. پژوهشگران معتقدند که سطح نرم غشا نه فقط درصد دفع را بهبود می‌دهد بلکه پارامترهای گرفتگی غشا را هم اصلاح می‌کند [۱۸].

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، عملکرد ضدگرفتگی غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite15A بهبود یافته است که منشا آن ورود نانوقره‌های رس به محلول پلیمری PES، به دلیل ماهیت آب‌دوست تر آن نسبت به پلیمر PES است. به طور کلی، نتایج مربوط به نسبت بازیابی شار اولیه و پارامترهای ضدگرفتگی تاییدکننده آن است که با افزایش میزان بارگذاری کلویسیت ۱۵A در غشاهای نانوکامپوزیت حاوی این پرکن، خاصیت ضدگرفتگی خوبی را از خود ارائه داده اند که این امر کاربرد عملی این غشاها را در تصفیه پساب‌های صنعتی نشان می‌دهد.

مراجع

1. Mahmoodi, N. M., Arami, M., Limaee, N. Y. and Tabrizi, N. S. (2005), "Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photo catalyst," Chemical Engineering Journal, vol.112.1, pp.191-196.
2. Porter, J. J. (1998), "Recovery of polyvinyl alcohol and hot water from the textile wastewater using thermally stable membranes," Journal of Membrane Science, vol.151.1, pp.45-53.
3. Choo, K.H., Choi, S.J., & Hwang, E.D. (2007), "Effect of coagulant types on textile wastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system," Desalination, vol.202.1, pp.262-270.
4. Zhu, J., Tian, M., Zhang, Y., Zhang, H. and Liu, J. (2015), "Fabrication of a novel "loose" nanofiltration membrane by facile blending with Chitosan–Montmorillonite Nano sheets for dyes purification," Chemical Engineering Journal, vol.265, pp.184-193.
5. Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A., Abe, A. and Bloch, D.R. eds. (1989), "Polymer Handbook," New York etc., Wiley, vol. 7.
6. Xing, D.G.H., Hou, Z. and Ming, P. (2011), "Preparation and characterization of amodifiedmontmorillonite/Sulfonated polyphenylene ether sulfone/PTFE composite membrane," International Journal for Hydrogen Energy, 36, 2177–2183.
7. Jaafar, J., Ismail, A.F., Matsuura, T. and Nagai, K. (2011), "Performance of SPEEK based polymer–nanoclay inorganic membrane for DMFC," Journal Membrane Science, 382, 202–211.
8. Sanglimsuwan, A., Seeponkai, N. and Wootthikanokkhan, J. (2011), "Effects of concentration of organically modified Nano clay on properties of sulfonated poly (vinyl alcohol) nanocomposite Membranes," International Journal for electrochemical, 1–6.

9. Koh, H.C., Park, J.S., Jeong, M.A. and Hwang, H.Y. (2008), "Preparation and gas permeation properties of biodegradable polymer/layered silicate nanocomposite membranes," *Desalination*, 233, 201–209.
10. Hwang, H.Y., Kim, D.J., Kim, H.J. and Hong, Y.T. (2011a), "Effect of Nano clay on properties of porous PVDF membranes," *Trans. Nonferrous Met. Soc.* 21, 141–147.
11. Hwang, L.L., Tseng, H.H. and Chen, J.C. (2011b), "Fabrication of polyphenylsulfone/Polyetherimide blend membranes for ultrafiltration applications: the effects of blending Ratio on membrane properties and humic acid removal performance," *Journal Membrane Science*, 384, 72–81.
12. Zhang, Y., Zhao, Y., Bakenov, Z. and Gosse link, D. (2014), "Poly (vinylidene fluoride-cohexafluoropropylene)/poly (methyl methacrylate)/Nano clay composite gel polymer for lithium/sulfur batteries," *Journal for Solid State electrochemical*, 18 (4), 1111–1116.
13. Garg, P., Singh, R. and Choudhary, V. (2011), "Pervaporation separation of organic azeotrope using poly (dimethyl siloxane)/clay nanocomposite membranes," *Separation Purification Technology*, 80, 435–444.
14. Ghaemi, N., Madaeni, S.S., Alizadeh, A., Rajabi, H. and Daraei, P. (2011), "Preparation, characterization and performance of polyethersulfone/organically modified montmorillonite nanocomposite membranes in removal of pesticides," *Journal of Membrane Science*, vol.382.1, pp.135-147.
15. Dehkordi, F.S., Pakizeh, M. and Namvar-Mahboub, M. (2015), "Properties and ultrafiltration efficiency of cellulose acetate/organically modified Mt (CA/OMMT) nanocomposite membrane for humic acid removal," *Applied Clay Science*, vol.105, pp.178–185.
16. Daraei, P., Madaeni, S.S., Salehi, E., Ghaemi, N., Ghari, H.S., Khadivi, M.A. and Rostami, E. (2013), "Novel thin film composite membrane fabricated by mixed matrix Nano clay/chitosan on PVDF microfiltration support: Preparation, characterization and performance in dye removal," *Journal of Membrane Science*, vol.436, pp.97-108.
17. Sun, M., Su, Y., Mu, C. and Jiang, Z. (2009), "Improved antifouling property of PES ultrafiltration membranes using additive of silica-PVP nanocomposite," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol.49.2, pp.790–796.
18. Kesting, R.E. (1990), "The four tiers of structure in integrally skinned phase inversion membranes and their relevance to the various separation regimes," *Journal of applied polymer science*, vol.41, pp.2739-2752.