

Effect of Oil Concentration in Treatment of Saline Oily Wastewater Using Forward Osmosis Process

R. Ahmadizadeh¹, S. M. Latifi², A. R. Pendashteh³, S. Shokrollahzadeh⁴

1. PhD Student in Chemical Engineering, Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran
2. Assist. Prof., Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran
3. Assist. Prof., Caspian Sea Basin Research Center, University of Guilan, Rasht, Iran
4. Assoc. Prof., Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran
(Corresponding Author) shokrollahzadeh@irost.ir

(Received June 5, 2017 Accepted Nov. 3, 2017)

To cite this article :

Ahmadizadeh, R., Latifi, S. M., Pendashteh, A.R., Shokrollahzadeh, S., 2018, "Effect of oil concentration in treatment of saline oily wastewater using forward osmosis process." Journal of Water and Wastewater, 29(6),65-78. Doi: 10.22093/wwj.2017.85465.2404 (In Persian)

Abstract

Treatment of the produced water, as a major wastewater in oil and gas industry, is concerned with reduction of the wastewater volume or providing water for some applications such as agriculture. Since membrane technologies play an important role in the separation of dissolved and emulsified oil droplets, forward osmosis (FO) was used in this research as a novel process to reduce the volume of such wastewater. A cellulose commercial flat membrane was applied in a FO laboratory system. The results showed that by increasing the concentrations of the most important inorganic solutes in produced water from 0 to 20 g/L, water flux decreased from 11 to 6.6 L/m².h due to an increase in feed osmotic pressure. In the presence of 1000 and 3000 mg/L oil in deionized feed water, 12 and 15 percent reduction of the water flux was observed, respectively. This was due to the increased viscosity of feed and the precipitation and adsorption of emulsified oil particles on the membrane surface. On the other hand, adding oil to the solution with different salt concentrations, led to a further reduction in the water flux. This was a result of the increase in feed osmotic pressure and changes in the condition of oil-water emulsion in the presence of salts. The salts increased the surface tension of the solution, which caused coagulation of oil droplets and higher fouling in the membrane surface.

Keywords: Water Recovery, Forward Osmosis, Produced Water, Internal Concentration Polarization.

بررسی اثر غلظت نفت در تصفیه پساب‌های نفتی شور به وسیله فرایند اسمز مستقیم

راضیه احمدی زاده^۱، سید مهدی لطیفی^۲، علیرضا پنداشته^۳، سهیلا شکرالله‌زاده^۴

۱- دانشجوی دکترای مهندسی شیمی، پژوهشکده فناوری‌های شیمیابی،

سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

۲- استادیار، پژوهشکده فناوری‌های شیمیابی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

۳- استادیار، پژوهشکده حوزه آبی خزر، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۴- دانشیار، پژوهشکده فناوری‌های شیمیابی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران (نویسنده مسئول) shokrollahzadeh@irost.ir

(۹۷/۰۹/۲۹) دریافت ۹۷/۱۵ پذیرش

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:
احمدی‌زاده، ر.، لطیفی، س.م.، پنداشته، ع.ر.، شکرالله‌زاده، س.، ۱۳۹۷، "بررسی اثر غلظت نفت در تصفیه پساب‌های نفتی شور به وسیله فرایند اسمز مستقیم" مجله آب و فاضلاب، ۲۹(۶)، ۷۸-۶۵. Doi: 10.22093/wwj.2017.85465.2404.

چکیده

عمده‌ترین پساب صنایع نفت و گاز، آب همراه آن است که تصفیه آن به منظور کاهش حجم و فراهم کردن شرایط مناسب برای کاربردهایی همچون کشاورزی مورد توجه است. از آنجا که فناوری‌های غشائی نقش مهمی در جداسازی ترکیبات محلول و قطرات روغن امولسیونی دارند، از فرایند غشایی اسمز مستقیم (FO) برای کاهش حجم این پساب استفاده شد. این فرایند، با استفاده از غشای تخت سلولزی تجاری در یک سامانه آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. شار آب در غلظت‌های مختلف شوری و نفت سنجیده شد و مورفولوژی و آبدوستی غشا پس از شار آب مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزایش غلظت نمک‌های معدنی معمول در آب همراه، از صفر تا ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، شار آب از ۱۱ به ۶/۶ لیتر در متوربع در ساعت کاهش یافت. این کاهش به دلیل افزایش فشار اسمزی خوارک است. در حضور ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نفت در خوارک آب دیونیزه، افزایش ویسکوزیته و چسبیدن قطرات نفت بر سطح غشا باعث کاهش ۱۲ و ۱۵ درصدی شار آب نسبت به شار آب دیونیزه شد. با اضافه کردن نفت به آب همراه با غلظت‌های مختلف نمک، کاهش بیشتر شار آب مشاهده شد که این کاهش به دلیل افزایش فشار اسمزی خوارک و همچنین تغییر شرایط امولسیون نفت-آب در حضور نمک بود. حضور نمک باعث افزایش کشش سطحی محلول و در نتیجه انعقاد قطرات نفت و گرفتگی بیشتر در غشا شد که در زمان‌های طولانی منجر به کاهش شار می‌شود.

والرهای کلیدی: بازیافت آب، اسمز مستقیم، آب همراه، پلاریزاسیون غلظتی داخلی، امولسیون آب - نفت

- ۱- مقدمه

مثال حجم زیادی از آب طی استخراج نفت و گاز، به نام آب همراه^۱ تولید می‌شود. در پژوهش‌های مختلف سرعت تولید آب همراه به نفت^۲ به ۱ تخمین زده شده است (Fakhru'l-Razi et al., 2009; Le and Nunes, 2016).

یکی از مهم‌ترین مسائل دنیا امروز پاسخگویی به افزایش تقاضا برای آب آشامیدنی و عرضه مواد غذایی کافی در هنگام مواجه شدن با رشد فراینده جمعیت است. با توجه به افزایش تقاضا در زمینه منابع آب، نیاز به توسعه منابع آبی جدید در جهان وجود دارد. برای

¹ Produced Water (PW)



توجه از فرایند FO محسوب می‌شود که می‌توان آن را فرایندی مناسب برای کاهش حجم فاضلاب‌های شور همچون آب همراه در نظر گرفت (Minier-Matar et al., 2016; Li et al., 2017).

در تصفیه فاضلاب‌های نفتی به روش تقطیر علاوه بر این که مصرف انرژی یک عامل محدود کننده است و بیش از ۹۵ درصد از کل هزینه‌های عملیاتی را در یک برسی اخیر فرایند تجاری به خود اختصاص داده است، منجر به خوردگی و گرفتگی تجهیزات و حضور مواد آلی فرآور در محصول نیز خواهد شد. فرایندهای جداسازی غشایی اسمز معکوس (RO) و نانوفیلتراسیون (NF)، نسبت به گرفتگی به وسیله مواد معلق، معدنی، آلی و مواد بیولوژیکی حساس است و عقیده بر این است که استفاده مستقیم از این فرایندها مقرر نموده باشد زیرا عوامل گرفتگی به دلیل حضور فشار در سیستم فشرده می‌شوند و تمیز کردن آن‌ها سخت‌تر می‌شود. وجود فشار هیدرولیکی در این فرایندها، باعث افزایش مصرف انرژی نیز خواهد شد (Fakhru'l-Razi et al., 2009).

نسبت به سایر فناوری‌های غشایی دارای مزایای بسیاری FO است. دفع تقریباً تمام املاح و مواد جامد معلق در حین عملیات در فشار هیدرولیک بسیار کم و دمای محیط از بزرگ‌ترین مزایای FO است. این عوامل به طور قابل توجهی مصرف انرژی و هزینه‌های سرمایه‌گذاری به ویژه در زمینه پمپاژ را کاهش می‌دهد. FO در مقایسه با فرایندهای غشایی تحت فشار، مشکلات غشایی را کمتر تجربه می‌کند و استفاده از فرایند شست و شوی معکوس می‌تواند عوامل گرفتگی را به راحتی از سطح غشا جدا کرده و هزینه‌های مربوط به شست و شوی شیمیایی و یا تعویض غشا را پایین بیاورد (Lv et al., 2017; Lee et al., 2010).

اطلاعاتی در مورد میزان مصرف انرژی اسمز مستقیم برای تصفیه آب همراه در دست نیست ولی پژوهشگران عملکرد فرایند تلفیقی اسمز مستقیم - اسمز معکوس فشار کم را برای نمک زدایی آب دریای سرخ بررسی کردند.

نتایج آنها نشان داد که مصرف انرژی مرتبط با فرایند هیبریدی در محدوده $1/5\text{--}1/3\text{ kWh/m}^3$ بود که تنها 50 درصد میزان انرژی مصرفی فرایند اسمز معکوس دریایی ($2/5\text{--}4\text{ kWh/m}^3$) را شامل می‌شد (Yangali-Quintanilla, et al., 2011).

پژوهش‌های زیادی در زمینه تصفیه آب تولیدی با فرایند FO صورت گرفته است. بیشتر این پژوهش‌ها در زمینه ساخت غشای

از همین رو نحوه تصفیه و نیز تخلیه آن به خشکی و یا دریا اهمیت زیست‌محیطی ویژه‌ای دارد. با افزایش برداشت از مخازن زیرزمینی، روز به روز بر حجم این نوع پساب افزوده می‌شود؛ در نتیجه توجه بیشتر به مسائل مربوط به مدیریت آب همراه ضروری است (Zheng et al., 2016).

این پساب علاوه بر هیدرولرکرین و ذرات جامد، دارای مواد محلول معدنی به ویژه نمک، فلزات سنگین، مواد رادیواکتیو و سایر مواد آلی محلول است که در صورت تخلیه به محیط زیست اثرات مغرب شیمیایی و زیست‌محیطی دارد. امروزه تلاش‌های زیادی برای توسعه روش تصفیه مؤثر و کم هزینه برای جداسازی آلاینده‌ها و کاهش شوری در محصول خروجی با توجه به کاربرد مجدد و یا دفع آن انجام می‌شود. به همین دلیل، برای استفاده مجدد از این پساب در کاربردهایی همچون کشاورزی و دامپروری، روش‌های فیزیکی-شیمیایی معمولی به دلیل عدم حذف کافی هیدرولرکرین‌های محلول و امولسیونی، کافی نیست و روش‌هایی نظریه‌زد، اکسیداسیون شیمیایی و یا فرایندهای بیولوژیکی و غشایی نیز باید به کار برده شود (Le and Nanes, 2016; Zheng et al. 2016).

Nasiri and Jafari, 2017)

فرایند اسمز مستقیم^۱ یک فرایند غشایی است که می‌تواند در فرایندهای نمکزدایی از آب (Qin et al., 2012; Venkateswari et al., 2014), تصفیه فاضلاب (Lutchmiah et al., 2014)، تولید برق (Kim et al., 2015)، فرایندهای غذایی و دارویی (Hasanoğlu and Gül, 2016) و تغليظ یا رقيق‌سازی جریان آب خروجی از فرایند اسمز معکوس^۲ (RO) (Chung et al., 2015) به کار برده شود. در فرایند اسمزی دو تفاوت در فشار اسمزی دو سمت غشای نیمه تراوا، باعث انتقال آب از محلول خوراک با غلظت کمتر (فشار اسمزی کمتر) به سمت محلول کشنده^۳ با غلظت بیشتر (فشار اسمزی بیشتر) می‌شود، در حالی که به وسیله خاصیت گرینش‌پذیری غشای FO اجازه عبور املاح از محلول خوراک به محلول کشنده داده نمی‌شود (Cath et al., 2006; Akther et al., 2015).

به دلیل عدم استفاده از فشار هیدرولیکی، مصرف انرژی کمتر و تمایل کمتر به رسوب‌گذاری و گرفتگی به عنوان دو مزیت قابل

¹ Forward Osmosis (FO)

² Reverse Osmosis

³ Draw Solution



۲- مواد و روش‌ها

۱-۲- سامانه آزمایشگاهی

آزمایش‌های انجام شده در یک سامانه آزمایشگاهی اسمز مستقیم (شکل ۱) انجام شد. دو پمپ مغناطیسی (MP-045 B, CSE Co., Korea) برای ایجاد همزدگی محلول خوراک و کشنده و یک لوله مدرج برای سنجش تغییر حجم محلول کشنده استفاده شد. غشا در حالت FO یعنی سطح فعال غشا رو به خوراک و سطح پشتیبان غشا رو به محلول کشنده، با سطح مؤثر $19/62$ سانتی‌متر مربع قرار گرفت. دما و مدت زمان انجام هر آزمایش به ترتیب 25 درجه سلسیوس و 4 ساعت در نظر گرفته شد. غشای تجاری سلولز تری استاتس^۱ ساخته شده توسط شرکت HTI^۲ در این پژوهش استفاده شد. این غشا به طور موفقیت‌آمیزی در طیف گستردگی از کاربردهای شیرین‌سازی و تصفیه فاضلاب استفاده شده است (Valladares Linares, 2014, Wang et al., 2017). مشخصات ارائه شده توسط تولید کننده غشا را نشان می‌دهد.

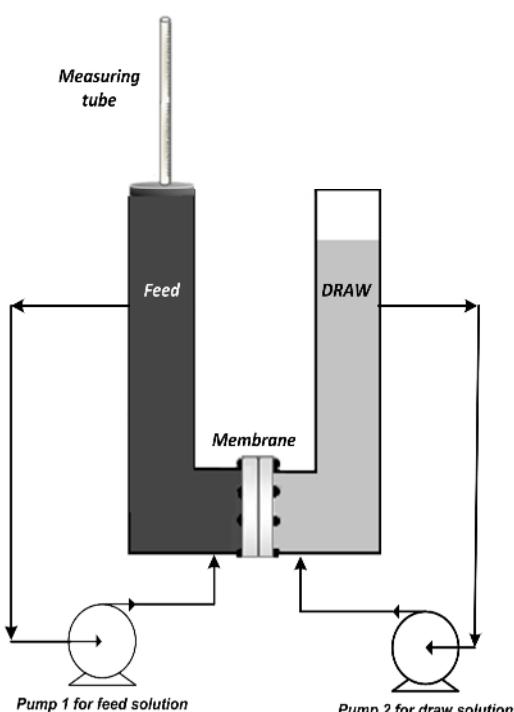


Fig. 1. Schematic of the Forward Osmosis laboratory system

شکل ۱- دیاگرام شماتیک سامانه آزمایشگاهی اسمز مستقیم

با کارایی بالا برای استفاده در پساب‌های هیدروکربنی FO (Duong and Chung, 2014, Han et al., 2016) نفت در خوراک (Duong et al., 2014, Zhang et al., 2014, Li et al., 2014) به گرفتگی غشا و روش‌های فیزیکی و شیمیایی در کاهش گرفتگی (Li et al., 2014, Zhao et al., 2017, Bell et al., 2017) متمرکز شده است. در اغلب این پژوهش‌ها آب همراه با نمک کلرید سدیم به تنها ی شیبیه‌سازی شده و یا از یک نوع PW واقعی با توجه به محل استخراج استفاده شده است (Han et al., 2015, Chowdhury et al., 2016, Minier-Matar et al., 2016, Zhao et al., 2017) پژوهش انجام شده توسط دونگ نشان داد که با افزایش میزان نفت در آب دیونیزه به دلیل افزایش ویسکوزیته خوراک و احتمال گرفتگی سطحی غشا شار آب کاهش یافته است (Duong et al., 2014).

در بررسی تغییرات همزمان شوری و نفت بر چگونگی عملکرد فرایند FO، با اضافه کردن نمک کلرید سدیم به عنوان یکی از نمک‌های معدنی موجود در آب همراه، در یک غلظت مشخص از نفت در امولسیون نفت-آب، کاهش قابل توجه شار مشاهده شده است (Li et al., 2014, Han et al., 2015). اما بررسی تغییرات میزان نفت در آب همراه شیبیه‌سازی شده با اکثر نمک‌های معدنی موجود در آن و تغییرات شوری بر چگونگی عملکرد فرایند FO مورد بررسی قرار نگرفته است.

هدف اصلی این پژوهش بررسی عملکرد فرایند اسمز مستقیم برای تصفیه آب همراه بود. در این پژوهش به جای استفاده از سدیم کلراید به تنها ی در محلول خوراک، محلول‌های شیبیه‌سازی شده به آب همراه (مخلوطی از نمک‌های موجود در آب همراه واقعی) با غلظت‌های 10 ، 15 و 20 میلی‌گرم در لیتر استفاده شد تا تأثیر حضور یون‌های مختلف در شار تولیدی نیز در نظر گرفته شود؛ زیرا شیمی محلول (تک ظرفیتی یا دو ظرفیتی بودن یون‌ها، شعاع هیدراتاسیون یون‌ها و برهمکنش‌های یون-یون) نقش مهمی در شار آب در این فرایند دارد. سپس با افزایش مقادیر شوری خوراک و نفت به طور همزمان، عملکرد سیستم مورد ارزیابی قرار گرفت تا تغییرات در مقادیر نفت موجود در خوراک شور در اثر تغییض توسط فرایند FO و تأثیر آن بر شار تولیدی نیز در نظر گرفته شود.

^۱ Cellulose Triacetate (CTA)

^۲ Hydration Technologies Inc (HTI)



۲-۲- ویژگی های محلول خوراک و محلول کشنده

محلول های شبیه سازی شده به عنوان آب همراه و محلول کلرید سدیم ۱/۲ مولار به ترتیب به عنوان محلول خوراک و کشنده برای فرایند اسمز مستقیم در نظر گرفته شد. محلول های شبیه سازی شده از مخلوطی از نمک های مختلف که در جدول ۲ آورده شده، تهیه شد.

۳-۲- محاسبه شار آب تئوری و تجربی

شار آب تئوری از طریق غشای نیمه تراوا FO به وسیله گرادیان فشار اسمزی از معادله ۱ محاسبه شده است (McCutcheon et al., 2006)

$$J_{w,T} = A\Delta\pi = A(\pi_D - \pi_F) \quad (1)$$

که در آن

شار آب تئوری، A ضریب نفوذپذیری آب ^۲ در غشا و π_F و π_D به ترتیب فشار اسمزی محلول کشنده و خوراک است. برای این نوع غشای CTA، ضریب نفوذپذیری آب $0.857 \text{ L/m}^2.\text{hr}.\text{bar}$ به دست آمده است (Ortega-Bravo 2016). در جدول ۳ فشار اسمزی هریک از محلول ها نشان داده شده که به وسیله نرم افزار OLI Systems Inc., Morris (OLI Stream Analyzer 3.1

(Plains, NJ, USA) محاسبه شده است.

شار آب در سامانه تجربی با توجه به تغییرات حجم محلول کشنده در لوله مدرج با استفاده از معادله ۲ محاسبه شده است

جدول ۳- فشار اسمزی آب همراه شبیه سازی شده در غلظت های ۱۰،

۱۵ و ۲۰ g/L در ۲۵°C

Table 3. Produced water osmotic pressure in concentrations of 10, 15, and 20 g/L at 25 °C

Concentration of simulated feed solution (g/L)	Osmotic pressure of feed solutions (atm)	Concentration of draw solution (M)	Osmotic pressure of draw solutions (atm)
0	0		
10	6.4		
15	9.57	1.2	56.87
20	12.75		

² Water Permeability Coefficient

جدول ۱- مشخصات غشای اسمز مستقیم

Table 1. FO membrane specifications

Property	Specification
Membrane configuration	Flat sheet — hydrophilic
Membrane type	Cellulose triacetate with Polyester support layer
Maximum temperature	71 °C
pH range	3-8
Salt rejection	99%

از آنجاکه این غشا زبری کمتری نسبت به غشاهای مرکب لایه نازک ^۱ دارد، سطح ارتباطی کمتری با قطرات نفت ایجاد می کند. زبری بالا، چسبندگی راحت تری برای قطرات نفت روی سطح غشا ایجاد می نماید و باعث کاهش قابل توجه شار آب شود. همچنین، سطح ناهموار غشای TFC باعث به تله افتادن عوامل گرفتگی در دره های سطح غشا می شود و دستیابی به بازیابی شار آب سخت می شود، اما در مورد CTA بازیابی شار آب با توجه به سطح غشا با روش های ساده تمیز کردن فیزیکی و یا شست و شوی (Lv et al., 2017, Mazlan et al., 2017) از طرفی، لایه فعال غشای CTA فقط دارای گروه های هیدروکسیل (OH) است و بنابراین، پیوند هیدروژنی ضعیفی بین امولسیون نفت / آب برقرار شده و منجر به گرفتگی کمتر غشا می شود (Duong et al., 2014). به همین دلیل، غشای CTA برای این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۲- میزان نمک های مختلف در آب همراه شبیه سازی شده با

غلظت ۱۰، ۱۵ و ۲۰ g/L

Table 2. Concentrations of different salts (mg/L) in produced water simulated with concentrations of 10, 15, and 20 g/L

Salts	Concentration (mg/L)		
	10 g/L	15 g/L	20 g/L
NaCl	6286	9429	12571
CaCl ₂ .2H ₂ O	486	729	971
KCl	571	857	1143
MgCl ₂ .6H ₂ O	2171	3257	4343
NaHCO ₃	229	343	457
MgSO ₄ .7H ₂ O	143	214	286
NH ₄ Cl	109	163	217
KH ₂ PO ₄	13	19	25
Total concentration(mg/L)	100080	15011	20013

¹ Thin Film Composite (TFC)



جدول ۴- فهرست آزمایش‌های انجام گرفته، دمای ۲۵°C و غلظت محلول کلرید سدیم ۱/۲ مولار

Table 4. List of experiments (1.2 M sodium chloride as draw solution and 25 °C in all experiments)

No.	Experiment aim	Concentration of oil in feed solution (g/L)	Concentration of simulated feed solution (g/L)
1	Salt effect in the feed	0	0
			10
			15
2	Oil effect in feed solution (Salt free)	1000	0
		3000	0
3	Oil effect in feed solution (10 g/L Salt)	1000	10
		3000	10
4	Oil effect in feed solution (15 g/L Salt)	1000	15
		3000	15
5	Oil effect in feed solution (20 g/L Salt)	1000	20
		3000	20

این روش یک قطره از آب مقطر با استفاده از یک سرنگ میکرونوی بر روی سطح غشا قرار می‌گیرد. سپس تصویر سطح تماس قطره و غشا توسط یک دوربین با سرعت بالا ثبت می‌شود. این فرایند حداقل سه مرتبه تکرار شد. در نهایت زاویه سطح تماس از زاویه بین خط مبدأ و خط مماس بین قطره و سطح جامد به دست آمد.

۳- نتایج

۳-۱- تأثیر شوری خوراک بر شار آب

غلظت محلول خوراک یکی از پارامترهای مهم در شار تولیدی در فرایند اسمز مستقیم محسوب می‌شود. شکل ۲ نمودار شار آب تولیدی برای محلول‌های شبیه‌سازی شده با غلظت نمک صفر، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ گرم در لیتر و بدون حضور نفت را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است بیشترین شار برای آب دیونیزه (DI) و حدود ۱۱ لیتر بر مترمربع در ساعت، به دست آمد که به دلیل عدم حضور نمک در محلول خوراک و وجود نیروی محرکه اسمزی زیاد در انتقال آب است. با افزایش میزان شوری، متوسط شار آب

$$J_{W.E} = \frac{\Delta V}{t \times a} \quad (2)$$

که در آن

$J_{W.E}$ به ترتیب شار آب تجربی ($L/m^2.h$)، افزایش حجم در لوله مدرج (L) در مدت زمان مشخص t بر حسب ساعت و a سطح مؤثر غشا بر حسب مترمربع می‌باشد.

۴-۲- آماده‌سازی محلول خوراک حاوی نفت

در این قسمت تأثیر افزایش میزان نفت در آب دیونیزه تا ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر در فرایند FO مورد توجه قرار گرفت. نفت خام مورد استفاده در این پژوهش از میادین نفت خیز جنوب تهیه شد. برای آماده‌سازی محلول سنتزی حاوی نفت، توئین ۸۰ و نفت با نسبت حجمی ۷:۱ با هم مخلوط شده و با آب مقطر به حجم ۲۰ سانتی‌مترمکعب رسانده و به مدت ۱۵ دقیقه به وسیله دستگاه التراسونیک (USH1200. China) همگن شد. سپس با آب دیونیزه به حجم رسانده شد و شار آب به وسیله سامانه آزمایشگاهی اندازه‌گیری شد.

۵- آماده‌سازی آب همراه شبیه‌سازی شده

در این مرحله محلول سنتزی حاوی نفت که مطابق با قسمت قبل آماده شد، توسط محلول‌های شبیه‌سازی شده که در جدول ۲ آورده شده است، به حجم رسانده شد و به مدت ۱ ساعت مخلوط شد. فهرست آزمایش‌های انجام گرفته در جدول ۴ آورده شده است.

۶- آزمون‌های غشا

مورفولوژی غشای نو و غشاهای قرار گرفته شده در معرض خوراک‌های آب همراه با نفت با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (Zeiss Sigma VP SEM, Germany) در ولتاژ ۲۵ کیلوولت مورد ارزیابی قرار گرفت. به این منظور نمونه‌ها در ابعاد ۵/۰ × ۰/۵ سانتی‌متر بریده شدند، و به وسیله لایه نازکی از طلا پوشیده شدند.

همچنین، اندازه‌گیری آبدوستی غشا به وسیله دستگاه اندازه‌گیری زاویه سطح تماس^۲ قطره (Contact Angle, United test, China) انجام شد. در

¹ Scanning Electron Microscope (SEM)
² Contact Angle



پلاریزاسیون غلظتی خارجی روی سطح غشا رخ می‌دهد. اگر لایه فعال غشا با محلول خوراک و لایه پشتیبان با محلول کشنده در تماس باشد، املاح در محلول کشنده باید در لایه پشتیبان متخلخل تا سطح درونی لایه فعال نفوذ کند.

از طرفی آب از لایه فعال به درون لایه پشتیبان متخلخل غشا نفوذ می‌کند و منجر به رقیق شدن محلول کشنده و کاهش اختلاف غلظت می‌شود، این پدیده به عنوان پلاریزاسیون غلظتی داخلی رقیق^۳ معروفی می‌شود. ECP به دلیل تجمع نمک در لایه مرزی سطح غشا به دلیل نفوذ آب از میان غشا، و کاهش اختلاف غلظت محلول دو سمت غشا رخ می‌دهد. این مشکل با افزایش اغتشاش در جریان محلول قابل کاهش یا حذف است. در مورد پلاریزاسیون غلظتی، برخلاف فرایند اسمز معکوس، که این پدیده فقط در سمت خوراک دیده می‌شود،

در فرایند FO که از خوراک شور استفاده می‌نماید، این پدیده در هر دو سمت غشا رخ می‌دهد که در سمت خوراک و محلول کشنده به ترتیب به عنوان پلاریزاسیون غلظتی خارجی غلظت^۴ و پلاریزاسیون غلظتی داخلی رقیق نام برده می‌شود. مطالعات قبلی نشان داده است که ICP و ECP نیروی محرکه خالص و یا اختلاف فشار اسمزی مؤثر در اسمز مستقیم را کاهش می‌دهند و تأثیر ICP در این کاهش بیشتر است (Choi et al., 2015, Blandin et al., 2016).

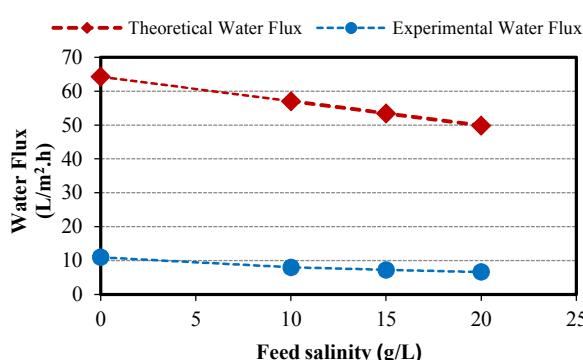


Fig. 3. Comparing theoretical and experimental flux in simulated PWs in different concentrations (0 to 20 g/L) as the feed solution (sodium chloride 1.2 M as the draw solution at 25 °C)

شکل ۳- مقایسه شار آب تئوری و تجربی در PWهای شبیه‌سازی شده در غلظت‌های مختلف (۰ تا ۲۰ g/L) به عنوان محلول خوراک (کلرید سدیم ۱/۲ M) به عنوان محلول کشنده و دمای (۲۵ °C)

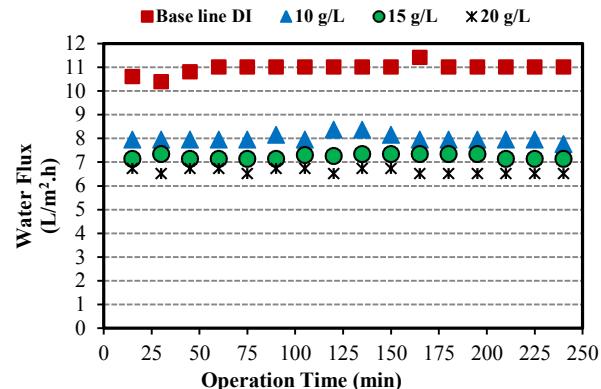


Fig. 2. The effect of salt concentration in simulated PW samples (0 to 20 g/L) as the feed solution on water flux (in absence of oil and with sodium chloride 1.2 M as the draw solution at 25°C)

شکل ۲- اثر غلظت نمک در نمونه‌های PW شبیه‌سازی شده (۰ تا ۲۰ g/L) به عنوان محلول خوراک روی شار آب (بدون حضور نفت، کلرید سدیم ۱/۲ M) به عنوان محلول کشنده و دمای (۲۵ °C)

تولیدی برای محلول‌های خوراک با غلظت ۱۵، ۱۰ و ۲۰ گرم در لیتر، به ترتیب ۷/۲، ۸ و ۶/۶ لیتر بر مترمربع در ساعت به دست آمد. در واقع افزایش شوری در خوراک منجر به بالا رفتن فشار اسمزی در خوراک و کاهش نیروی محركه اسمزی بین محلول خوراک و محلول کشنده شده و شار کاهش چشمگیر نسبت به شار آب دیوینیزه پیدا می‌کند (McCutcheon et al., 2006, Shu et al. 2015)

با تغییر میزان شوری در خوراک در غلظت‌های صفر، ۱۵، ۱۰ و ۲۰ گرم در لیتر، شار آب تولیدی در فرایند FO اندازه‌گیری شد و سپس با مقایسه میزان شار آب تئوری و شار آب تجربی تأثیر عوامل مختلف بر این فرایند مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۳ تفاوت بین شار آب تئوری و متوسط شار آب به دست آمده از نتایج تجربی را نشان می‌دهد که با توجه به معادله ۱، شار آب تئوری تابع اختلاف فشار اسمزی است اما با توجه به تفاوت زیاد بین شار آب تئوری و تجربی (شکل ۳)، شار به دست آمده فقط تابع تفاوت فشار اسمزی دو طرف غشا نبوده و پدیده‌های پلاریزاسیون غلظتی خارجی^۱ در سمت خوراک و پلاریزاسیون غلظتی داخلی^۲ در سمت محلول کشنده نیز در میزان شار تولیدی مؤثر می‌باشند. پلاریزاسیون غلظتی داخلی، درون لایه پشتیبان متخلخل و

^۳ Dilutive Internal Concentration Polarisation (DICP)

^۴ Concentrative External Concentration Polarisation (CECP)

^۱ External Concentration Polarisation (ECP)
^۲ Internal Concentration Polarisation (ICP)



۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر به آب دیونیزه، شار متوسط آب به ترتیب تا $9/6$ و $9/3$ L/m²h کاهش یافت.

به این ترتیب، برای محلول‌های ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نفت، کاهش ۱۲ و ۱۵ درصدی در شار آب نسبت به زمانی که از آب دیونیزه به عنوان خوراک استفاده شد، رخ داد. در فرایند اسمر مستقیم، نیروی محرکه اصلی در انتقال آب از میان غشا، اختلاف فشار اسمزی بین خوراک و محلول کشته است که این اختلاف از تفاوت غلظت آن‌ها سرچشم می‌گیرد. در این آزمون به دلیل عدم حضور نمک در محلول خوراک، اختلاف فشار اسمزی و در نتیجه نیروی محرکه بیشتری برای انتقال وجود داشت و حضور نفت در میزان این نیرو اثر قابل توجهی نداشت. کاهش شار آب در محلول‌های حاوی نفت می‌تواند به دلیل ممانعت قطرات نفت در انتقال بالک و چسبیدن قطرات نفت روی سطح غشا و گرفتگی منافذ داخلی به وسیله قطرات کوچک نفت باشد (Li et al., 2014, Duong et al., 2014, Han et al., 2015)

همچنین اختلاف انک در شار برای محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نسبت به ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نفت را می‌توان به افزایش ویسکوزیته محلول و ایجاد مقاومت بیشتر در انتقال آب در اطراف غشا نسبت داد. بدینهی است با افزایش غلظت نفت تا مقادیر بالاتر، اختلاف شار بیشتر مشاهده خواهد شد. این مسئله توسط سایر پژوهشگران نیز بررسی شده و نتایج آن ارائه شده است (Duong et al., 2014, Zhang et al., 2014)

۳-۳- تأثیر همزمان تغییرات شوری و میزان نفت بر شار آب تولیدی

در این آزمون، تأثیر افزودن نمک به امولسیون نفت/آب و افزایش میزان نفت در محلول‌های شبیه‌سازی شده مورد بررسی قرار گرفت. شکل‌های ۵، ۶ و ۷ نمودار شار به دست آمده در حضور ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم در لیتر آب شبیه‌سازی شده به همراه ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نفت را نشان می‌دهد. با توجه به این که حضور نمک در محلول خوراک باعث افزایش فشار اسمزی محلول خوراک و کاهش شار آب تولیدی می‌شود، در هر قسمت شار به دست آمده از محلول شبیه سازی شده (بدون حضور نفت) به منظور بررسی کاهش شار نشان داده شده است تا اثرات کاهش شار به دلیل افزایش فشار اسمزی خوراک صرف نظر شود.

در این قسمت به دلیل این که در محلول خوراک عواملی که باعث ECP شوند، وجود ندارد، نقش ICP در کاهش شار قابل توجه است. هنگامی که آب از طریق غشا از سمت خوراک به سمت محلول کشته می‌رود، به دلیل اثر رقیق‌سازی آب ورودی، غلظت املاح در سطح غشا در سمت محلول کشته کاهش می‌یابد. این پدیده به عنوان پلاریزاسیون غلظتی داخلی شناخته شده است و غلظت محلول کشته در سطح غشا را به زیر غلظت محلول کشته در بالک کاهش می‌دهد، در نتیجه نیروی محرکه خالص و یا اختلاف فشار اسمزی کاهش می‌یابد (Bae et al., 2016).

اما شکل ۳ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت خوراک، کاهش در شار آب تجربی به صورت چشمگیر دیده نشده است. علت این پدیده را می‌توان چنین توضیح داد که با افزایش میزان شوری در خوراک، نیرو محرکه اسمزی پایین بوده و شار آب کمتری تولید (McCutcheon et al., 2006, Garcia-Castello et al., 2009)

۲-۳- تأثیر غلظت نفت خوراک بر شار آب

در این قسمت عملکرد فرایند اسمز مستقیم با استفاده از آبی که تنها حاوی نفت و بدون حضور نمک بوده‌اند، مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴). همان‌گونه که در قسمت قبل اشاره شد شار آب برای آب دیونیزه به عنوان خوراک حدود ۱۱ لیتر بر مترمربع در ساعت به دست آمد. اما توجه به شکل ۴ پس از افزودن نفت به میزان

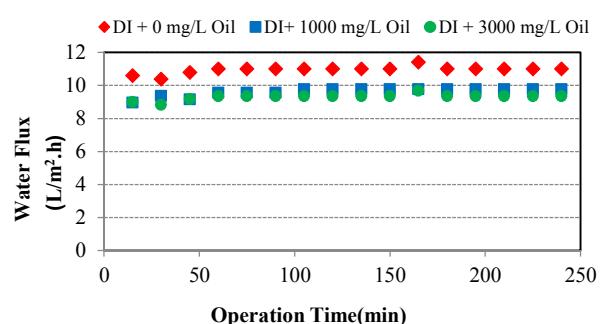


Fig. 4. The effect of oil concentration in feed solution on water flux (in absence of salt and with sodium chloride 1.2 M as the draw solution at 25°)

شکل ۴- تأثیر غلظت نفت در محلول خوراک روی شار آب (بدون حضور نمک در خوراک و کلرید سدیم ۱/۲ M به عنوان محلول کشته و دمای ۲۵°C)



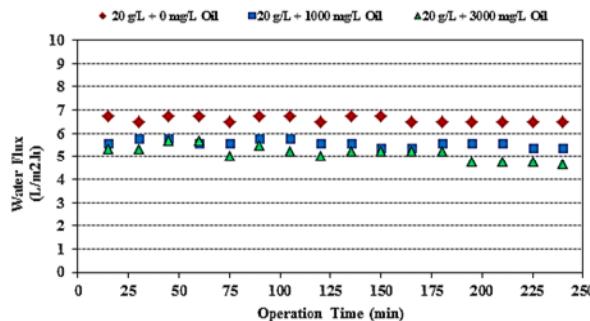


Fig. 7. The effect of oil concentration in simulated PWs (20 g/L) as the feed solution on water flux (sodium chloride 1.2 M as the draw solution at 25 °C)

شکل ۷- تأثیر غلظت نفت در PW شبیه‌سازی شده با غلظت ۲۰ گرم در لیتر به عنوان خوراک روی شار آب (کلرید سدیم ۱/۲ M به عنوان محلول کشنده و دمای ۲۵°C)

کاهش شار نسبت به شار محلول بدون نفت، ۱۱ و ۱۶ درصد بود (شکل ۵). همچنین با افزودن نفت به خوراک شبیه‌سازی شده با غلظت ۲۰ گرم در لیتر، شار متوسط در محلول‌های ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نفت به ترتیب ۵/۶ و ۵/۲ لیتر بر مترمربع در ساعت به دست آمد که نسبت به شار محلول بدون نفت به ترتیب به میزان ۱۵ و ۲۱/۷ درصد کاهش داشت. همان‌طور که اشاره شد با افزایش میزان نفت از ۱۰۰۰ به ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر در آب دیوینیزه، شار آب حدوداً ۳ درصد کاهش داشت. اما در این قسمت مشاهده شد که در حضور نمک در محلول خوراک، با افزایش میزان نفت از ۱۰۰۰ به ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، شار حدود ۵ تا ۶ درصد کاهش یافت.

از آنجا که سورفکتان‌ها دارای یک سر قطبی (آب‌دوست) و یک سر غیر قطبی (آب‌گریز) می‌باشند، حضور آن‌ها در محلول آب/نفت باعث کاهش انرژی چسبندگی و کاهش کشش سطحی در محلول می‌شود. تعداد زیادی از مولکول‌های سورفکتان می‌توانند از سر آب‌گریز خود به هم وصل شده و تشکیل توده‌هایی به نام میسل^۱ را بدeneند.

پژوهش‌ها نشان داده است که افزودن نمک به آب، منجر به تغییر در ساختار و اندازه میسل‌ها می‌شود. به طوری که میسل‌ها کمتر در انحلال پذیری هیدروکربن‌ها در آب اثرگذار خواهند بود. اضافه کردن نمک باعث تجمع میسل‌ها و تشکیل میسل‌های

با توجه به شکل ۵ با افزودن ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نفت به خوراک شبیه‌سازی شده با غلظت ۱۰ گرم در لیتر، شار متوسط به ترتیب ۷/۷ و ۷/۲ لیتر بر مترمربع در ساعت به دست آمد که نسبت به شار محلول ۱۰ گرم در لیتر بدون نفت به ترتیب به میزان ۴ و ۱۰ درصد کاهش یافته است.

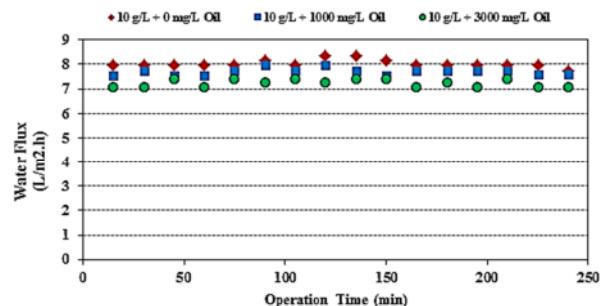


Fig. 5. The effect of oil concentration in simulated PWs (10 g/L) as the feed solution on water flux (sodium chloride 1.2 M as the draw solution at 25 °C)

شکل ۵- تأثیر غلظت نفت در PW شبیه‌سازی شده با غلظت ۱۰ گرم در لیتر به عنوان خوراک روی شار آب (کلرید سدیم ۱/۲ M به عنوان محلول کشنده و دمای ۲۵°C)

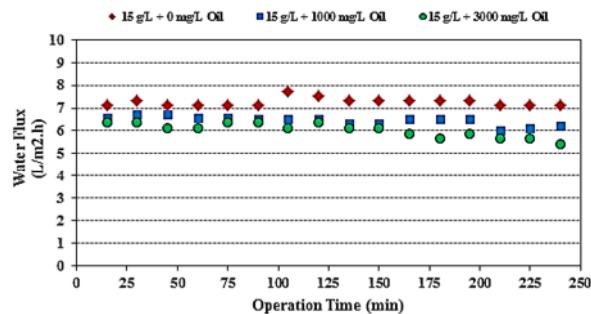


Fig. 6. The effect of oil concentration in simulated PWs (15 g/L) as the feed solution on water flux (sodium chloride 1.2 M as the draw solution at 25 °C)

شکل ۶- تأثیر غلظت نفت در PW شبیه‌سازی شده با غلظت ۱۵ گرم در لیتر به عنوان خوراک روی شار آب (کلرید سدیم ۱/۲ M به عنوان محلول کشنده و دمای ۲۵°C)

با افزودن ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نفت به خوراک شبیه‌سازی شده با غلظت ۱۵ گرم در لیتر، شار متوسط به ترتیب ۶/۶ و ۶ لیتر بر مترمربع در ساعت به دست آمد که در این حالت،

¹ Micelle





Fig. 8. Attachment of oil drops on the FO membrane and the glass walls

شکل ۸- چسبیدن نفت بر روی غشاء FO و دیواره شیشه‌ای سامانه

در خوراک، فشار اسمنزی افزایش یافته و نیروی محركه برای ایجاد شار کاهش می‌یابد. همان‌طور که قبلاً اشاره شد و در پژوهش‌ها نیز نشان داده شده است با افزایش شوری در محلول‌های خوراک حاوی مقدار مشخصی نفت به دلیل افزایش کشش سطحی بین نفت و آب، قطرات نفت تغییر شکل یافته و جاذبه بین آن‌ها قابل توجه می‌شود و در نتیجه تجمع و لخته شدن قطرات نفت رخ می‌دهد (Binks et al., 2000, Kumar, 2012) بنابراین می‌توان دلیل دیگر در کاهش شار را ممانعت قطرات بزرگ‌تر نفت در حرکت آب در بالک و تجمع آن‌ها در سطح غشا دانست (شکل ۸). همچنین با افزایش میزان نفت در محلول‌های شبیه‌سازی شده با ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نفت کاهش شار بیشتر شده و میزان آن به ترتیب به ۲/۲، ۶/۵ و ۵/۲ لیتر بر مترمربع در ساعت می‌رسد (شکل ۵، ۶ و ۷).

از طرفی حضور یون‌های دو ظرفیتی و بزرگ‌تر به طور مضاعف کشش سطحی محلول را افزایش می‌دهند (Lima et al., 2013). بنابراین، با افزودن نمک‌های CaCl_2 و MgCl_2 کشش سطحی محلول نسبت به نمک NaCl افزایش بیشتری خواهد داشت، این تغییرات در کشش سطحی در صورت وجود نمک‌های دو ظرفیتی در کاهش شار آب نیز تأثیرگذار است.

۴- بررسی گرفتگی غشا

شکل ۸ تصویر غشا پس از در معرض قرار گرفتن در مقابل محلول خوراک ۲۰ گرم در لیتر و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نفت را نشان می‌دهد. چسبیدن قطرات نفت و تجمع آن‌ها بر روی سطح غشا

بزرگ‌تر با ضریب نفوذ کمتر می‌شود. بنابراین، ساختار و فعل و انفعالات بین مولکول‌های سورفتانت تغییر یافته و ترکیب آن‌ها با مولکول‌های نفت و آب کمتر می‌شود (McClements and Dungan, 1993)

همچنین در بررسی سورفتانت‌های غیریونی بیان شده است که کشش سطحی محلول در حضور نمک کلرید سدیم افزایش یافته و توزیع اندازه ذرات به سمت قطرات بزرگ‌تر می‌رود. در واقع شوری کشش سطحی محلول را افزایش داده و بر روی اندازه قطرات نفت تأثیر می‌گذارد (Eftekhardadkhah and Hashemabadi, 2011)

می‌توان گفت با افزودن سورفتانت به محلول آب/نفت، کشش سطحی محلول کاهش یافته و سطح مشترک بین نفت و آب آسان‌تر ایجاد می‌شود. از سوی دیگر با اضافه کردن نمک، برهمکنش‌های قوی کاتیون‌ها با قطب منفی آب و آنیون‌ها با قطب مثبت آب برقرار می‌شود. اگرچه آن‌ها بخشی از پیوند هیدروژنی آب را مختل می‌کنند اما باعث تقویت کشش سطحی آب شده و جدایش قطرات نفت بیشتر می‌شود و قطرات بزرگ‌تری ایجاد می‌شود. بنابراین ممانعت قطرات نفت با اندازه بزرگ‌تر در انتقال بالک و چسبیدن قطرات نفت روی سطح غشا افزایش یافته و شار آب در سیستم کاهش بیشتری خواهد داشت.

در بررسی افزایش میزان شوری در خوراک‌های شبیه‌سازی شده با غلظت ۱۰، ۱۵ و ۲۰ گرم در لیتر و دارای ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نفت، متوسط شار آب به ترتیب ۷/۷، ۶/۵ و ۵/۶ لیتر بر مترمربع در ساعت بدست آمد. مشخص است که با افزایش شوری



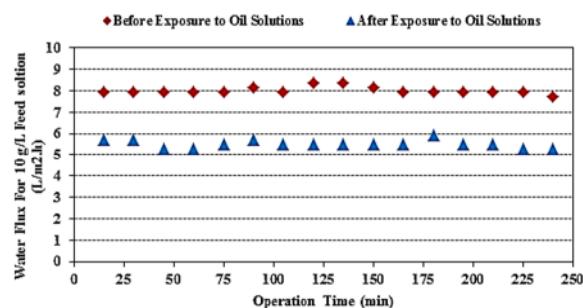


Fig. 9. Comparing the flux on the new and clogged membranes (simulated solution with 10 g/L concentration as the feed solution and sodium chloride 1.2 M as the draw solution at 25 °C)

شکل ۹- مقایسه شار آب غشای نو و غشای دارای گرفتگی

(محلول شبیه‌سازی شده با غلظت ۱۰ گرم در لیتر به عنوان خوراک و کلرید سدیم ۱/۲ M به عنوان محلول کشنده و دمای ۲۵°C)

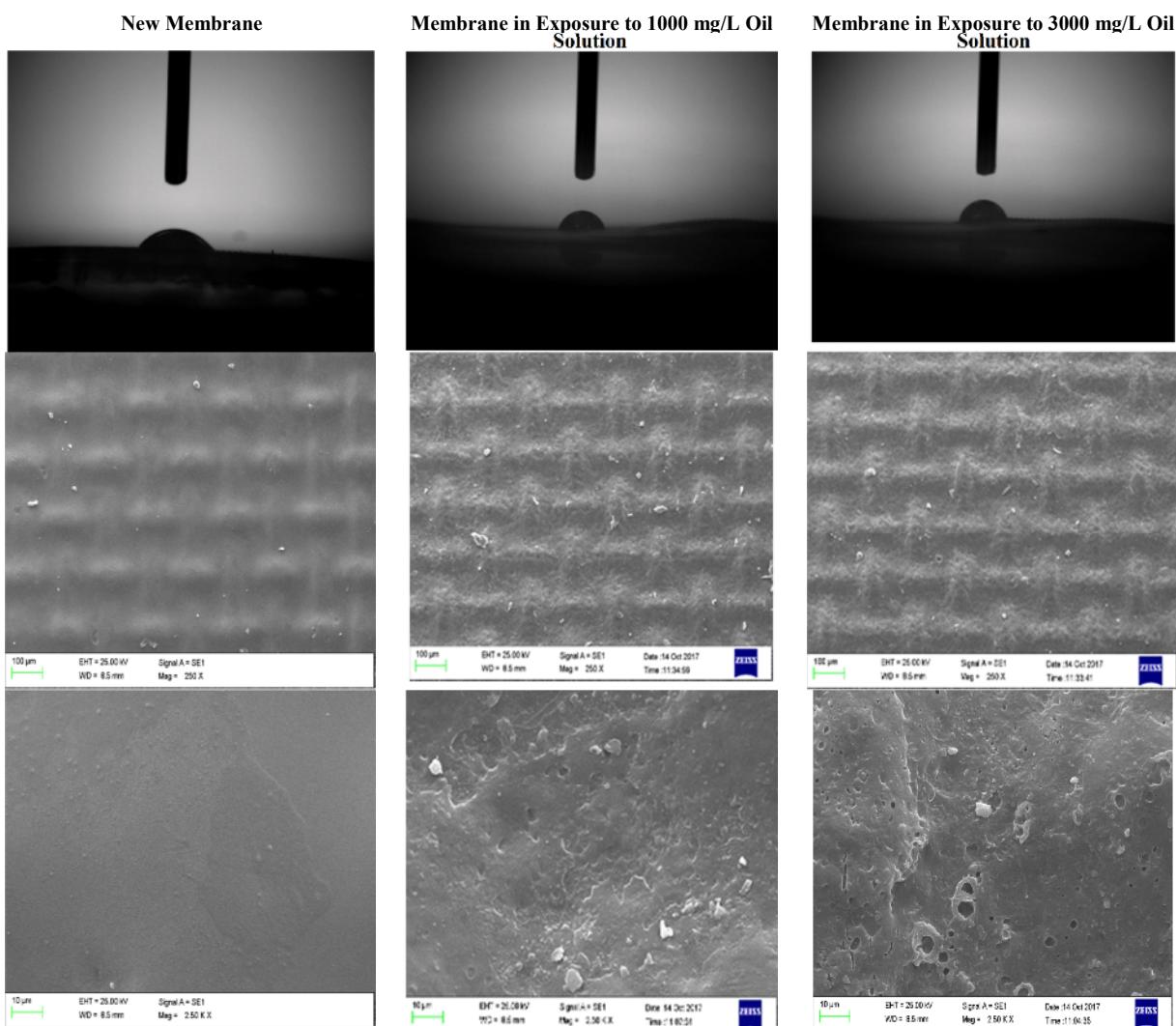


Fig. 10. SEM pictures in two magnifications of 100 and 10 μm and FO's membrane contact angle for new and used membranes for different oil concentrations

شکل ۱۰- تصاویر SEM (در دو بزرگنمایی ۱۰۰ و ۱۰ μm) و اندازه‌گیری زاویه تماس غشاء اسمز مستقیم در غشاء نو و استفاده شده در غلظت‌های متفاوت نفت



لیتر و غلظت نفت ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. داده‌ها حاکی از آن است که میزان شوری خوراک اثر قابل توجهی روی شار آب داشته به گونه‌ای که شار آب با افزایش شوری تا ۲۰ گرم در لیتر، حدود ۴۰ درصد کاهش یافت. انتظار می‌رود که پدیده پلاریزاسیون غلظتی داخلی (ICP) عامل اصلی در کاهش شار تجربی نسبت به شار مورد انتظار باشد. اما از آنجاکه افزایش شوری خوراک منجر به افزایش فشار اسمزی خوراک و به دنبال آن کاهش شار آب می‌شود، اثر پدیده ICP کمتر شده و فرایند FO می‌تواند به عنوان یک فرایند امیدوار کننده برای تغليظ و تصفیه خوراک‌های شور مطرح شود.

همچنین، با افروزن نفت به خوراک شبیه‌سازی شده با شوری ۲۰ گرم در لیتر، شار متوسط در محلول‌های ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نفت، نسبت به شار محلول بدون نفت به ترتیب به میزان ۱۵ و ۲۱/۷ درصد کاهش نشان داد. نتایج افزایش همزمان میزان شوری و نفت نشان داد که در اثر تغليظ خوراک ورودی به دلیل افزایش شوری و بالا رفتن کشش سطحی محلول، قطرات نفت به صورت لخته تشکیل شده و بر روی سطح غشا می‌چسبند و منجر به کاهش شار و ایجاد گرفتگی غشایی در زمان‌های طولانی تر می‌شوند. حل این چالش می‌تواند موضوع پژوهش‌های آینده قرار گیرد.

۶- قدردانی

این مقاله با حمایت و پشتیبانی شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی و مشاوره صنعتی آقای مهندس حمیدرضا دوکوهکی تهیه شده است که تقدیر و تشکر می‌شود.

References

- Akther, N., Sodiq, A., Giwa, A., Daer, S., Arafat, H.A. & Hasan, S.W. 2015. Recent advancements in forward osmosis desalination: A review. *Chemical Engineering Journal*, 281, 502-522.
- Bae, C., Park, K., Heo, H. & Yang, D.R. 2017. Quantitative estimation of internal concentration polarization in a spiral wound forward osmosis membrane module compared to a flat sheet membrane module. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(3), 844-853.
- Bell, E.A., Poynor, T.E., Newhart, K.B., Regnery, J., Coday, B.D. & Cath, T.Y. 2017. Produced water treatment using forward osmosis membranes: Evaluation of extended-time performance and fouling. *Journal of Membrane Science*, 525, 77-88.
- Binks, B.P., Cho, W.G., Fletcher, P.D.I. & Petsev, D.N. 2000. Stability of oil-in-water emulsions in a low interfacial tension system. *Langmuir*, 16(3), 1025-1034.

کاملاً مشخص است. نتایج شارهای به دست آمده برای غشای مورد استفاده قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض محلول‌های نفتی حاوی ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نفت در شکل ۹ نشان داده شده است.

متوسط شار آب برای محلول شبیه‌سازی شده ۱۰ گرم در لیتر قبل و بعد از آزمایش‌های حاوی نفت به ترتیب ۸ و ۵/۵ لیتر بر متربع در ساعت به دست آمد.

کاهش حدودی ۳۱ درصدی در شار آب به دست آمده نشان دهنده گرفتگی غشای FO در مواجهه با خوراک‌های دارای نفت است. بررسی تصاویر SEM و اندازه‌گیری زاویه تماس، تأیید کننده گرفتگی غشا پس از تماس با نفت موجود در خوراک می‌باشد (شکل ۱۰). تصاویر میکروسکوپی، تشکیل یک لایه نفتی بر سطح تماس غشا را نشان می‌دهد.

همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت نفت در خوراک، زاویه تماس غشا از ۴۹/۵ درجه برای غشای نو به مقادیر بالاتر ۷۰ و ۷۷ درجه به ترتیب برای محلول دارای غلظت نفت ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر افزایش یافته است.

این یافته‌ها نشان‌دهنده کاهش خاصیت آب‌دوستی غشا در اثر جذب قطرات نفتی بر روی سطح آن و پوشانده شدن گروه‌های هیدروکسیل سطح غشا است.

۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کارایی فرایند اسمز مستقیم با استفاده از یک سامانه آزمایشگاهی برای خوراک‌های شبیه‌سازی شده از اکثر نمک‌های معدنی موجود در پساب با شوری بین صفر تا ۲۰ گرم در



- Blandin, G., Verliefde, A.R., Comas, J., Rodriguez-Roda, I. & Le-Clech, P. 2016. Efficiently combining water reuse and desalination through forward osmosis reverse osmosis (FO-RO) hybrids: A critical review. *Membranes*, 6(3), Article No. 37.
- Choi, Y., Cho, H. Shin, Y., Jang, Y. & Lee, S. 2015. Economic evaluation of a hybrid desalination system combining forward and reverse osmosis. *Membranes*, 6(1), Article No.3.
- Chowdhury, M.R., Ren, J., Reimund, K. & McCutcheon, J.R. 2016. A hybrid dead-end/cross-flow forward osmosis system for evaluating osmotic flux performance at high recovery of produced water. *Desalination*, 421, 127-134.
- Chung, T.S., Luo, L., Wan, C.F., Cui, Y. & Amy, G. 2015. What is next for forward osmosis (FO) and pressure retarded osmosis (PRO). *Separation and Purification Technology*, 156, 856-860.
- Cath, T.Y., Childress, A.E. & Elimelech, M. 2006. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. *Journal of Membrane Science*, 281(1), 70-87.
- Duong, P.H. & Chung, T.S. 2014. Application of thin film composite membranes with forward osmosis technology for the separation of emulsified oil–water. *Journal of Membrane Science*, 452, 117-126.
- Eftekhardadkhah, M. & Hashemabadi, S.H. 2011. Influence of salinity, surfactants and power of ultrasonic homogenizer on droplet size distribution of crude oil/water emulsions. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 8(3), 55-63.
- Fakhru'l-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L.C., Biak, D.R.A., Madaeni, S.S. & Abidin, Z.Z. 2009. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2), 530-551.
- Garcia-Castello, E.M., McCutcheon, J.R. & Elimelech, M. 2009. Performance evaluation of sucrose concentration using forward osmosis. *Journal of Membrane Science*, 338(1), 61-66.
- Han, G., de Wit, J.S. & Chung, T.S. 2015. Water reclamation from emulsified oily wastewater via effective forward osmosis hollow fiber membranes under the PRO mode. *Water Research*, 81, 54-63.
- Han, G., Chan, S.S. & Chung, T.S. 2016. Forward osmosis (FO) for water reclamation from emulsified oil/water solutions: Effects of membrane and emulsion characteristics. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(9), 5021-5032.
- Hasanoğlu, A. & Güç, K. 2016. Concentration of skim milk and dairy products by forward osmosis. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section B: Chemical Engineering*, 1(1), 149-160.
- Kim, J., Jeong, K., Park, M.J., Shon, H.K. & Kim, J.H. 2015. Recent advances in osmotic energy generation via pressure-retarded osmosis (PRO): A review. *Energies*, 8(10), 11821-11845.
- Kumar, B. 2012. Effect of salinity on the interfacial tension of model and crude oil systems. Doctoral Dissertation, University of Calgary, Alberta, Canada.
- Le, N.L. & Nunes, S.P. 2016. Materials and membrane technologies for water and energy sustainability. *Sustainable Materials and Technologies*, 7, 1-28.
- Lee, S., Boo, C., Elimelech, M. & Hong, S. 2010. Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO). *Journal of Membrane Science*, 365(1), 34-39.
- Li, P., Lim, S.S., Neo, J.G., Ong, R.C., Weber, M., Staudt, C., Widjojo, N., Maletzko, C. & Chung, T.S. 2014. Short-and long-term performance of the thin-film composite forward osmosis (TFC-FO) hollow fiber membranes for oily wastewater purification. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(36), 14056-14064.
- Li, L., Liu, X.P. & Li, H.Q. 2017. A review of forward osmosis membrane fouling: Types, research methods and future prospects. *Environmental Technology Reviews*, 6(1), 26-46.
- Lima, E.R.A., De Melo, B.M., Baptista, L.T. & Paredes, M.L.L. 2013. Specific ion effects on the interfacial tension of water/hydrocarbon systems. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(1), 55-62.
- Lutchmiah, K., Verliefde, A.R.D., Roest, K., Rietveld, L.C. & Cornelissen, E.R. 2014. Forward osmosis for application in wastewater treatment: A review. *Water Research*, 58, 179-197.



- Lv, L., Xu, J., Shan, B. & Gao, C. 2017. Concentration performance and cleaning strategy for controlling membrane fouling during forward osmosis concentration of actual oily wastewater. *Journal of Membrane Science*, 523, 15-23.
- McClements, D.J. & Dungan, S.R. 1993. Factors that affect the rate of oil exchange between oil-in-water emulsion droplets stabilized by a nonionic surfactant: Droplet size, surfactant concentration, and ionic strength. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(28), 7304-7308.
- McCutcheon, J.R., McGinnis, R.L. & Elimelech, M. 2006. Desalination by ammonia–carbon dioxide forward osmosis: influence of draw and feed solution concentrations on process performance. *Journal of Membrane Science*, 278(1), 114-123.
- Mazlan, N.M., Marchetti, P., Maples, H.A., Gu, B., Karan, S., Bismarck, A. & Livingston, A.G. 2016. Organic fouling behaviour of structurally and chemically different forward osmosis membranes—A study of cellulose triacetate and thin film composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 520, 247-261.
- Mi, B. & Elimelech, M. 2010. Organic fouling of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents. *Journal of Membrane Science*, 348(1), 337-345.
- Minier-Matar, J., Santos, A., Hussain, A., Janson, A., Wang, R., Fane, A.G. & Adham, S. 2016. Application of hollow fiber forward osmosis membranes for produced and process water volume reduction: An osmotic concentration process. *Environmental Science and Technology*, 50(11), 6044-6052.
- Nasiri, M. & Jafari, I. 2017. Produced water from oil-gas plants: A short review on challenges and opportunities. *Periodica Polytechnica. Chemical Engineering*, 61(2), 73.
- Qin, J.J., Lay, W.C.L. & Kekre, K.A. 2012. Recent developments and future challenges of forward osmosis for desalination: A review. *Desalination and Water Treatment*, 39(1-3), 123-136.
- Ortega-Bravo, J.C., Ruiz-Filippi, G., Donoso-Bravo, A., Reyes-Caniupán, I.E. & Jeison, D. 2016. Forward osmosis: Evaluation thin-film-composite membrane for municipal sewage concentration. *Chemical Engineering Journal*, 306, 531-537.
- Shu, L., Obagbemi, I.J., Jegatheesan, V., Liyanaarachchi, S. & Baskaran, K. 2015. Effect of multiple cations in the feed solution on the performance of forward osmosis. *Desalination and Water Treatment*, 54(4-5), 845-852.
- Valladares Linares, R. 2014. Hybrid membrane system for desalination and wastewater treatment: Integrating forward osmosis and low pressure reverse osmosis. Doctoral Dissertation, TU Delft, Delft University of Technology, Netherland.
- Venkateswari, P., Leong, O.S. & Yong, N.H. 2014. Seawater desalination using forward osmosis process. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 4(1), 34-40.
- Wang, J., Pathak, N., Chekli, L., Phuntsho, S., Kim, Y., Li, D. & Shon, H.K. 2017. Performance of a novel fertilizer-drawn forward osmosis aerobic membrane bioreactor (FDFO-MBR): Mitigating salinity build-up by integrating microfiltration. *Water*, 9(1), 21-27.
- Yangali-Quintanilla, V., Li, Z., Valladares, R., Li, Q. & Amy, G. 2011. Indirect desalination of Red Sea water with forward osmosis and low pressure reverse osmosis for water reuse. *Desalination*, 280(1), 160-166.
- Zhang, S., Wang, P., Fu, X. & Chung, T.S. 2014. Sustainable water recovery from oily wastewater via forward osmosis-membrane distillation (FO-MD). *Water Research*, 52, 112-121.
- Zhao, S., Minier-Matar, J., Chou, S., Wang, R., Fane, A.G. & Adham, S. 2017. Gas field produced/process water treatment using forward osmosis hollow fiber membrane: Membrane fouling and chemical cleaning. *Desalination*, 402, 143-151.
- Zheng, J., Chen, B., Thanyamanta, W., Hawboldt, K., Zhang, B. & Liu, B. 2016. Offshore produced water management: A review of current practice and challenges in harsh/Arctic environments. *Marine Pollution Bulletin*, 104(1), 7-19.

