



کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵

1301P-NWWCE

اثر پارامترهای بهره‌برداری بر گزینش نانوفیلتراسیون یون فسفات با کاربرد یک غشای نانو- پلیمری جدید

سمیرا عشائری^۱، تیمور سهرابی^۲، شروین احمدی^۳، علیرضا حسن اقلی^۴، لیلا خسروی^۵

۱- دانشجوی دکتری گروه آبیاری و آبادانی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران

۲- استاد، گروه آبیاری و آبادانی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران

۳- استادیار، گروه پلاستیک پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

۴- هیئت علمی مؤسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی (سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی)، کرج

۵- کارشناس گروه مهندسی آبیاری، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران

ashaeri@ut.ac.ir

خلاصه

هدف از این مطالعه بررسی درصد حذف آنیون فسفات $H_2PO_4^-$ توسط فرآیند نانوفیلتراسیون با کاربرد یک غشای نانو-پلیمری جدید است. اثر فشارکاربردی و نیز غلظت فسفات بر مقدار درصد حذف آنیون فسفات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که غشا دارای بار منفی است و بیشترین مقدار درصد حذف آنیون یک ظرفیتی فسفات ۶۳٪ درصد در محلول خوراک با غلظت اولیه ۲۵۰ میلی گرم در لیتر تحت فشار ۵ بار است و کمترین درصد حذف به مقدار ۳۷٪ در غلظت اولیه محلول خوراک برابر با ۹۰۰ میلی گرم در لیتر و تحت فشار ۱۵ بار است. بعبارتی با افزایش غلظت و افزایش فشار اعمال شده، کارایی غشا در حذف آنیون فسفات کاهش می‌یابد و نیز درصد حذف آنیون‌های فسفات به‌ویژه نوع تک ظرفیتی آن، بستگی به پارامترهای شیمیایی (غلظت محلول خوراک، pH) و فشار اعمال شده دارد.

کلمات کلیدی: غشای نانو-پلیمری، فسفات، نانوفیلتراسیون

۱. مقدمه

حفظ محیط زیست تبدیل به یکی از عمده‌ترین نگرانی‌های بشر در سال‌های گذشته گردیده است، و در آینده نزدیک اهمیت آن افزایش می‌یابد. از طرفی رشد جمعیت در دنیا، بالا بردن زمین‌های زیر کشت و ارائه راهکارهایی برای افزایش تولید محصول در واحد سطح زمین را الزامی کرده است که یکی از این راه‌کارها کوددهی می‌باشد. فسفر یکی از پر مصرف‌ترین عناصر غذایی مورد نیاز برای رشد گیاهان می‌باشد، که به طور معمول کشاورزان برای دست‌یابی به حداکثر رشد، این ماده را به صورت کود در اختیار گیاه قرار می‌دهند؛ تا حدودی این عنصر جذب گیاه شده و مورد استفاده قرار می‌گیرند ولی مقدار زیادی از آن نیز به علت مدیریت ضعیف آبیاری و کشاورزی همراه رواناب‌های سطحی و یا نفوذ عمقی آب، وارد زهکش می‌شود. در نتیجه هم از دسترس گیاه خارج شده و هم مشکلات بسیاری را برای منابع آبی به وجود می‌آورد. یکی از این مشکلات، ایجاد پدیده اتروفیکاسیون منابع آبی سطحی است که بدلیل تجمع فسفر رخ می‌دهد و باعث آسیب رسیدن به محیط زیست، تهدید ایمنی آب آشامیدنی و کاهش اکسیژن محلول و مرگ آبزیان می‌شود [۱].

بطور کلی ترکیبات فسفوری عمده و اصلی زهاب شامل ارتوفسفات و پلی فسفات و مقادیر کمتری از فسفات آلی هستند [۲]. مطالعات زیادی برای حذف فسفر از پساب‌های حاصل از زمین‌های کشاورزی انجام شده است ولی غالب راهکارها برای کاهش فسفر از جریان‌ات سطحی یا روان آب‌های ناشی از

کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵

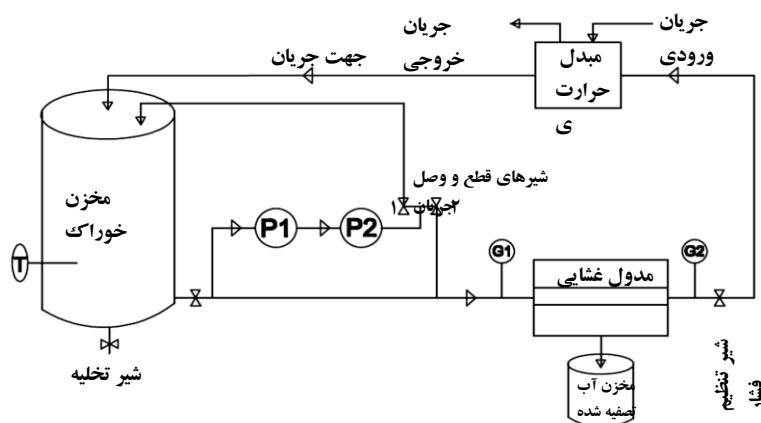
بارندگی در مناطق مرطوب ارائه شده است. در اراضی مناطق خشک و نیمه خشک که با مشکل زهکشی مواجه هستند، کشاورزی متکی به آبیاری و زهکشی است، حجم زیادی از آب آبیاری به دلیل راندمان پایین از طریق زهکشی خارج می‌شود. تلفات آب آبیاری در مزارع نیشکر خوزستان ۵۰ درصد گزارش شده است که خروج فسفر از زهکش‌ها را امکان‌پذیر می‌سازد. باید در نظر گرفته شود که حذف فسفر از جریانات زیرسطحی با خواص فیزیکی، شیمیایی مواد سازنده فیلتر رابطه نزدیکی داشته و از این رو پیدا کردن مواد مناسب جهت فیلتراسیون فسفر موجود در آب، جای تحقیق و بررسی بسیاری دارد. در مطالعه‌ای در نیویورک مشاهده گردید که 0.48 mg/L فسفر در پساب‌های حاصل از زهکشی زیرسطحی موجود می‌باشد [۳] و این نتیجه به دست می‌آید که فسفر نیز همانند نیتروژن می‌تواند از طریق زهکشی زیرسطحی از زمین خارج شده و وارد محیط زیست شود.

به منظور مطابقت با استانداردهای کیفیت پساب که در دامنه ۰/۵ الی ۱ میلی‌گرم در لیتر [۴] هستند، حذف فسفر از پساب قبل از تخلیه به داخل منابع آب طبیعی لازم است. در واقع، دو روش استاندارد برای حذف فسفات وجود دارد: رسوب شیمیایی [۵] و حذف بیولوژیکی [۶]. در واحدهای تصفیه بیولوژیکی، ضروری است که فسفات از فاز مایع به فاز لجن انتقال یابد و راندمان حذف معمولاً از ۳۰ درصد تجاوز نمی‌نماید [۷]. رسوب شیمیایی نیز هنوز هزینه‌های بالا و مسائل همراه با کار کردن با لجن و دفع آن و خنثی نمودن فاضلاب را به همراه دارد [۸]. جذب سطحی به داخل مواد قابل دسترس و کم هزینه نیز در مقالات گزارش شده است [۹]. اخیراً نانوفیلتراسیون بعنوان فرآیند غشایی مطلوب در حذف مواد آلی حل شده (رنگینه‌ها، آفت‌کش‌ها و ...) و آلایندگی‌های غیر آلی (نترات، آرسنیک، کادمیم و ...) از آب و پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰]. غشاهای نانوفیلتراسیون آلی توسط اندازه منافذ در دامنه نانومتری مشخص می‌شوند و عموماً در سطح آن‌ها گروه‌های دارای بار الکتریکی وجود دارد. بنابراین گزینش بالای غشاهای نانوفیلتراسیون هم بر اساس اندازه دافعه و هم مکانیزم دافعه بر پایه انواع بارهای الکترواستاتیکی با علامت مخالف در غشا (مکانیزم دونان) است [۱۱ و ۱۰]. مزیت نانوفیلتراسیون بر کلیه روش‌های کلاسیک، جداسازی گزینشی یون‌ها و بهره‌برداری پیوسته بدون نیاز به بازسازی مکرر، است که با اثر شیمیایی کم و نیاز انرژی نسبتاً کم نیز همراه شده است. نانوفیلتراسیون یک فرآیند فشار محرکه است که بین اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس قرار گرفته است. از بین روش‌های ذکر شده، نانو فیلترها بیشترین جذب فسفر را داشته‌اند. ولی با توجه به هزینه بالای تولید این مواد و در دسترس نبودن آن‌ها در مناطق مختلف جهان، معمولاً استفاده از آن‌ها توجه اقتصادی نداشته است. از طرفی با پیشرفت‌های اخیر در ساخت و تعیین خصوصیات مواد نانو مهندسی، مفهوم جدیدی در طراحی غشاهایی با تراوایی، گزینشگری و مقاومت به گرفتگی زیاد به وجود آمده است [۱۲ و ۱۳]. هدف از این مطالعه طراحی و تولید غشاهای نانو- پلیمری داخلی با هزینه پایین با ویژگی درصد حذف بالای یون فسفات جهت دفع ایمن آن به منابع پذیرنده است.

۲. مواد و روش‌ها

شکل ۱- نشان دهنده نمایی از سامانه تصفیه غشایی در مقیاس رو میزی است که در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. خطوط نشان دهنده شبکه لوله‌ها هستند. مخزن سامانه از نوع پلکسی گلس شفاف می‌باشد که حاوی نمونه زهاب مصنوعی می‌باشد. زهاب در مسیر حرکت از مخزن به سمت مدول غشایی به ترتیب از یک پمپ دیافراگمی فشار پایین (P1) و یک پمپ دیافراگمی فشار بالا (P2) که بصورت سری بسته شده‌اند، عبور نموده و فشار آن افزایش می‌یابد. گیج‌های کنترل فشار (فشارسنج‌ها) قبل (G1) و بعد از مدول غشایی (G2) جهت پایش تغییرات فشار نصب گردیده‌اند. یک شیر تنظیم فشار بلافاصله بعد از فشار سنج دوم (G2) نصب گردیده است که با تنظیم آن می‌توان فشار را در حد مورد نظر در مدول غشایی ثابت نمود. مدول غشایی مدور و به قطر ۴ سانتی متر است که همان محفظه نگهدارنده یک لایه غشای تخت می‌باشد. عبور جریان از غشا بصورت جریان عرضی (cross flow) می‌باشد. در اثر فشار اعمال شده، محلول خوراکی قادر به عبور از غشای نانو- پلیمری است. محلول تراوش یافته از غشا در مخزن آب تصفیه شده جمع آوری می‌گردد. بخشی از آب ورودی به مدول غشایی که از غشا عبور نیافته است را جریان عبور نیافته یا جریان ناتراویده می‌نامیم که در مسیر خود با گذر از یک مبدل حرارتی استیل، دمای محلول در مقدار مورد نظر ثابت می‌گردد. زیرا دمای آب در اثر کار وارده از سوی پمپ‌ها افزایش یافته است. جریان ناتراویده دوباره به مخزن خوراکی بازچرخانی می‌گردد. مبدل حرارتی استیل مجهز به ورودی جریان آب خنک کننده و نیز خروجی آن با لوله کشی جداگانه می‌باشد که جریان مذکور به هیچ عنوان با جریان زهاب مخلوط نمی‌گردد و فقط با گردش یافتن داخل مبدل حرارتی، دمای زهاب را به میزان مورد نظر کاهش می‌دهد. پایش دمای آب داخل مخزن خوراکی با دماسنج نصب شده بر آن، انجام می‌گردد. شیرهای قطع و وصل جریان بلافاصله بعد از پمپ‌ها نصب گردیده است که با بسته بودن شیر ۱ و باز بودن شیر ۲، جریان مسیر فوق‌الذکر را می‌پیماید. در صورت باز بودن شیر ۱ و بسته بودن شیر ۲، می‌توان پمپ‌ها را شستشو داد. از یک ترازوی دیجیتال با دقت 0.001 گرم برای اندازه‌گیری تغییرات حجم زهاب تصفیه شده در گام‌های زمانی مشخص استفاده گردید. غشای پلیمری- نانو با ترکیب ۸۰ درصد وزنی PE020 با فرمول شیمیایی $(C_2H_4)_n$ و ۲۰ درصد وزنی POE با گرید فیلم و فرمول

شیمیایی $H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ توسط دستگاه گرانول ساز دویچه ساخت شرکت کوپریون آلمان با نسبت طول به قطر ۴۴ و سرعت ۶۰۰ دور دقیقه و چیدمان دمایی ۱۴۰-۱۸۰-۲۳۰-۲۳۰-۲۰۰-۲۰۰ درجه سانتیگراد ترکیب شد و به کمک دستگاه تولید فیلم دمشی ساخت شرکت براندر آلمان مخصوص تهیه فیلم پلی اتیلن (فیلم‌های اولیه جهت ساخت صفحات اولیه غشا) تهیه گردید. غشا در بنزن به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط غوطه‌ور گردید تا فرآیند استخراج منافذ صورت گیرد. سپس غشای مذکور به مدت دو ساعت در آب مقطر ۱۰۰ درجه سانتی به منظور استخراج کامل محلول غوطه‌ور و در نهایت غشای تهیه شده پس از سرد شدن با آب دیونیزه (DI) شستشو و تا زمان استفاده در آن نگهداری شدند.



شکل ۱- نمایی از لوله کشی و تجهیزات بکار رفته در سامانه تصفیه غشایی در مقیاس رو میزی

محلول خوراک از حل نمودن اسید اورتوفسفریک ۸۵٪ در آب مقطر با غلظت‌های معین حاصل گردید. در هر آزمایش سه نمونه آب برداشت می‌گردید. نمونه محلول خوراک اولیه قبل از شروع به کار سامانه و نمونه زهاب تصفیه یافته و نمونه محلول خوراک نهایی پس از اتمام زمان کار سامانه برداشت گردیدند. تصفیه هنگامی متوقف می‌گردید که حداقل حجم ۳۰ میلی‌لیتر آب تصفیه شده جمع‌آوری گردد. از آنجایی که حجم میزان آب برداشت شده (همان حجم آب تصفیه شده) در برابر حجم محلول خوراک اولیه (زهاب مصنوعی) بسیار کم است، تغییرات غلظت محلول خوراک اولیه ناشی از بازچرخانی آن در سیستم، قابل نظر است. درصد حذف کاتیون حل شده (R)، بدین صورت تعریف می‌شود (فرمول ۲):

$$R(\%) = (1 - C_p / C_f) * 100 \quad (1)$$

که C_p و C_f به ترتیب غلظت‌های یون‌های حل شده در جریان تراوش یافته و جریان محلول تغذیه است. شدت جریان تراوایی، از اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی حجم (ΔV) که در دامنه زمانی ثابت (Δt) انجام شده، حاصل می‌گردد که توسط معادله زیر بدست می‌آید:

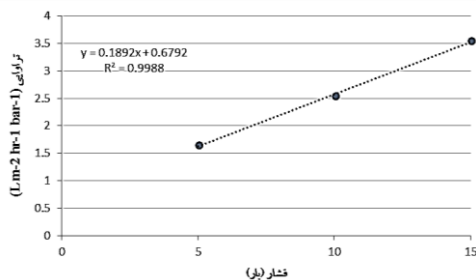
$$J_v = \frac{\Delta V}{(\Delta t \times S \times P)} \quad (2)$$

که در آن S نشان دهنده سطح غشا (m^2) می‌باشد و P نشان دهنده مقدار فشار اعمال (bar) شده است. آزمایشات مذکور جهت بررسی درصد حذف کاتیون‌های مورد نظر بدون حضور کاتیون دیگری در محلول خوراک انجام یافت. جهت بررسی رفتار تفکیک کنندگی غشا در غلظت‌های مختلف، غلظت فسفات در سه سطح ۹۰۰، ۴۵۰، ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر و نیز جهت بررسی رفتار تفکیک کنندگی غشا در فشارهای مختلف، سه سطح فشار ۵، ۱۰ و ۱۵ بار تعریف گردید. آزمایشات در قالب طرح کاملاً تصادفی و با سه تکرار انجام گردید. آزمایشات تعیین غلظت یون‌ها در آزمایشگاه کیفیت آب پردیس کشاورزی دانشگاه تهران انجام یافت. اندازه‌گیری غلظت فسفر با استفاده از روش رنگ سنجی و با دستگاه اسپکترومتر انجام یافت. آزمایشات بر اساس روش‌های مندرج در کتاب روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب استفاده شد [۱۴].

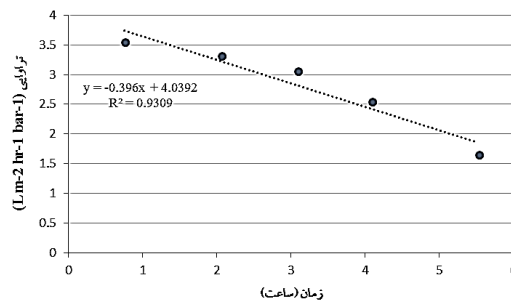
تصاویر سطح غشا بعد از استفاده در نانوفیلتراسیون با استفاده از میکروسکوپ FE-SEM (Field Emission Electron Microscope) مدل HITACHI S-4160 با دقت ۵ نانومتر و بزرگنمایی ۲۰ تا ۳۰۰۰۰ برابر، تحت حداکثر ولتاژ شتاب دهنده ۳۰ KV تهیه گردید. تصویر برداری با دستگاه مذکور در آزمایشگاه لایه نازک گروه برق دانشگاه تهران انجام یافت. سپس تصاویر حاصل شده با استفاده از نرم افزار ImageJ جهت یافتن قطر متوسط منافذ غشا آنالیز گردید. این نرم افزار توانایی پردازش بسیاری از فرمت‌های تصاویر را دارد [۱۵].

۳. نتایج و بحث

شدت جریان محلول تراویده با افزایش یافتن فشار به صورت خطی افزایش می یابد (شکل-۲) خطی بودن تغییرات فشار نسبت به تراوایی نشان دهنده سالم بودن غشا است [۱۶]. ضریب همبستگی خط برازش یافته ۰/۹۹ می باشد. مطابق شکل-۳ تراوایی غشا نیز با گذشت زمان کاهش می یابد که نشان دهنده گرفتگی غشا توسط آنیون های فسفات می باشد. ضریب همبستگی خط برازش یافته نیز در حدود ۰/۹۳ می باشد.



شکل ۲- نمودار تغییرات تراوایی ($l\ m^{-2}\ hr^{-1}\ bar^{-1}$) نسبت به فشار اعمال شده (بار)



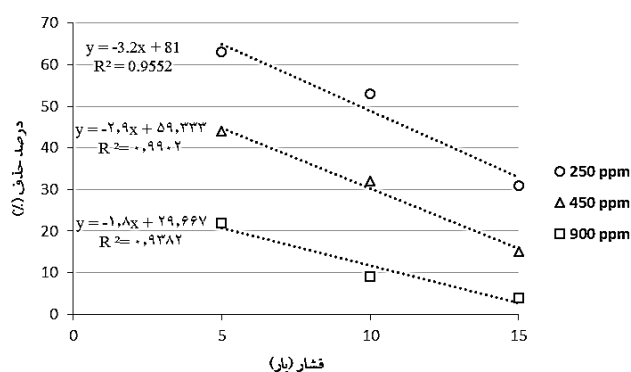
شکل ۳- نمودار تغییرات تراوایی ($l\ m^{-2}\ hr^{-1}\ bar^{-1}$) نسبت به زمان سپری شده (ساعت)

محلول خوراک از حل نمودن اسید ارتو فسفریک در آب بسیار خالص (آب مقطر) حاصل گشت. مولکول های اسید فسفریک (H_3PO_4) می توانند تا سه مرتبه در آب تجزیه شوند و هر بار H^+ آزاد نمایند که معمولاً H^+ با مولکول های آب H_2O ترکیب می شود (معادلات ۳ الی ۴). با افزایش غلظت اسید فسفریک محلول اسیدی تر شده و آنیون یک ظرفیتی فسفات ($H_2PO_4^-$) آزاد می گردد، حتی با افزایش بیشتر غلظت فسفات می تواند به شکل اسید فسفریک نیز H_3PO_4 در محلول وجود داشته باشد (pH=2.12).



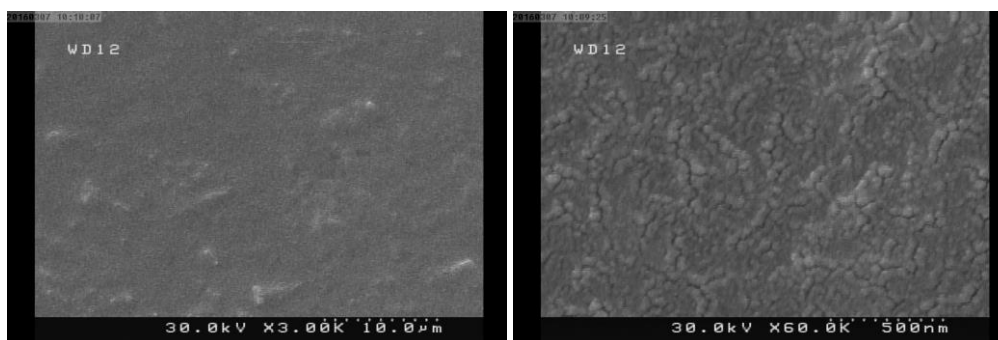
برای هر یک از واکنش های تجزیه ای، ثابت تجزیه اسید معینی pK_a وجود دارد که به ترتیب متناظر با pK_{a1} ، pK_{a2} و pK_{a3} هستند. از آنجایی که در کلیه آزمایشات انجام یافته pH محلول خوراک تقریباً $2/1 \pm 0/2$ اندازه گیری شد، بنابراین آنیون یک ظرفیتی فسفات $H_2PO_4^-$ با نسبت بالایی در محلول خوراک و محلول تراوش یافته وجود داشت. درصد حذف آنیون یک ظرفیتی فسفات $H_2PO_4^-$ نسبت به فشار اعمال شده در سه سطح ۵، ۱۰ و ۱۵ بار و سه سطح غلظت ۲۵۰، ۴۵۰ و ۹۰۰ میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴). از آنجایی که غشا دارای بار منفی است، انتظار می رود آنیون تک ظرفیتی $H_2PO_4^-$ با غالبیت در $2.15 < pH < 7.20 = pK_{a2}$ ، درصد حذف کمتری نسبت به دیگر آنیون های فسفات داشته باشد. مطابق شکل ۴ در کلیه سطوح غلظت های مورد مطالعه با افزایش فشار بازدارندگی آنیون فسفات یک ظرفیتی کاهش می یابد و نیز در یک فشار معین با افزایش یافتن غلظت، درصد حذف کاهش می یابد، شایان ذکر است که نسبت کاهش درصد حذف در فشار های بیشتر، کمتر می گردد و نیز با بیشتر شدن غلظت آنیون

فسفات، کاهش درصد حذف نسبت به فشار های بالاتر، کاهش می یابد. عبارتی با افزایش غلظت و افزایش فشار اعمال شده، کارایی غشا در حذف آنیون فسفات کاهش می یابد. با افزایش غلظت H^+ به عبارتی اسیدی تر شدن محلول، باعث می گردد تا این کاتیون ها جذب لایه دارای بار منفی سطح غشا گردند و به تدریج بارهای منفی غشا را خنثی می سازد. بعلا اینکه بار الکتریکی کل غشا کاهش می یابد، بنابراین دافعه بین بار منفی غشا و آنیون فسفات کاهش یافته و در نتیجه درصد حذف آنیون های فسفات کاهش می یابد زیرا اثر الکترواستاتیک غشا ضعیف تر می گردد. در مطالعه حاضر بیشترین مقدار درصد حذف آنیون یک ظرفیتی فسفات ۶۳٪ درصد در محلول خوراک با غلظت اولیه ۲۵۰ میلی گرم در لیتر تحت فشار ۵ بار است و کمترین درصد حذف به مقدار ۳/۴٪ در غلظت اولیه محلول خوراک برابر با ۹۰۰ میلی گرم در لیتر و تحت فشار ۱۵ بار مشاهده گردید (شکل ۴). بالت و همکاران (۲۰۰۷) نیز ملاحظه نمودند که بازدارندگی $H_2PO_4^-$ با افزایش یافتن غلظت اولیه کاهش می یابد، در صورتی که بازدارندگی HPO_4^{2-} علیرغم تغییرات غلظت اولیه آن تقریباً ثابت می ماند [۱۷].



شکل ۴- نمودار درصد حذف آنیون یک ظرفیتی فسفات $H_2PO_4^-$ نسبت به فشار (بار) در غلظت های مختلف

شکل ۵ نشان دهنده تصاویر حاصل از تصویر برداری با میکروسکوپ FE-SEM می باشد، شکاف هایی در تصویر غشا رویت می گردد که به علت متراکم ساختن غشا در فشار ۲۰ بار با آب مقطر می باشد. سطح این ساختارها بعد از متراکم کردن با آب بسیار خالص نیز قابل رویت هستند [۱۸].



شکل ۵- تصاویر حاصل از تصویر برداری با میکروسکوپ FESEM (الف) با دقت ۱۰ میکرومتر و (ب) با دقت ۵۰۰ نانومتر

۴. نتیجه گیری

این مطالعه امکان جداسازی یون های فسفات یک ظرفیتی $H_2PO_4^-$ با روش گزینش نانو فیلتراسیونی توسط یک غشای نانو- پلیمری ارزان قیمت و جدید را فراهم می آورد. انتقال فسفات از میان غشای نانو- پلیمری توسعه یافته با مکانیزم دو گانه ای انجام می شود، یکی از آن ها فیزیکی است و توسط همرفت



شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور

کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵



و دیگری شیمیایی است و توسط پخشیدگی، انجام می‌گردد. مقادیر حذف آنیون‌های فسفات بخصوص آنیون‌های یک ظرفیتی فسفات به پارامترهای شیمیایی (غلظت خوراک، اسیدیته) و فشار عبور از غشا بستگی دارد. مقدار اسیدیته، غلظت و ماهیت یون‌ها در محلول، اثر مهمی بر گزینش آنیون توسط غشای نانو-پلیمری دارد. نتایج بدست آمده کارایی غشای نانو-پلیمری توسعه یافته را در حذف آنیون یک ظرفیتی فسفات تأیید می‌نماید. نتایج بدست آمده در این تحقیق با محلول‌های خوراک با چندین ترکیب پیچیده و یا پساب‌های واقعی نبوده است، لذا تعمیم نتایج بایست با دقت بیشتری و انجام آزمایشات لازم صورت گیرد.

۵. مراجع

۱. کارگر م. (۱۳۸۳). بررسی لایه بندی حرارتی و تاثیر آن بر کیفیت آب و وقوع اوتریفیکاسیون در مخزن سد حنا. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان.
2. Drubb, D.G., Guimaraes, M.S., Valencia, R., (2000). Phosphate immobilization using an acidic fly ash. *J. Hazard. Mater.* 76, pp.217–236.
3. Glaister, B., Fletcher, T., Cook, P., Hatt, B., (2011). Advancing biofilter design for co-optimised nitrogen and phosphorus removal, 7th International Conference on Water Sensitive Urban Design. Melbourne, Australia.
4. Ozacar, M., (2003). Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite. *Chemosphere* 51, pp.321–327.
5. Angel, R., (1999). Removal of phosphate from sewage as amorphous calcium phosphate. *Environ. Technol.* 20, pp.709–720.
6. Mulkerrins, D., Dobson, A.D.W., Colleran, E., (2004). Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters. *Environ. Int.* 30, pp.249–259.
7. Sommariva, C., Converti, A., Del Borghi, M., (1996). Increase in phosphate removal from wastewater by alternating aerobic and anaerobic conditions. *Desalination.* 108, pp.255–260.
8. Bektas, N., Akbulut, H., Inan, H., Dimoglo, A., (2004). Removal of phosphate from aqueous solutions by electro-coagulation. *J. Hazard. Mater.* 106B, pp.101–105.
9. Pradhan, J., Das, J., Das, S.N., Thakur, R.S., (1998). Adsorption of phosphate from aqueous solution using activated red mud. *J. Colloid. Interf. Sci.* 204, pp.169–172.
10. Schafer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D., (2005). *Nanofiltration –Principles and Applications.* Elsevier, Oxford.
11. Wang, X.L., Tsuru, T., Togoh, M., Nakao, S., Kimura, S., (1995). Evaluation of pore structure and electrical properties of membranes. *J. Chem. Eng. Jpn.* 28 (2), pp.186–192.
12. Crock, CA., Rogensues, AR., Shan, W. and Tarabara, VV. (2013). Polymer nanocomposites with grapheme-based hierarchical fillers as materials for multifunctional water treatment membranes. *Water Res.* 47, pp.3984–3996.
13. Kim, J. and Van Der Bruggen, B. (2010). The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environ Pollut.* 158(7), pp. 2225–2349.
14. APHA. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* 20th Ed. (Method 4500-Cl-B), American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation, Washington, DC, USA. 541p.
15. Agboola, O., Maree, J. and Mbaya R. (2014). Characterization and performance of nanofiltration membranes. *Environ Chem Lett.* 12, pp.241–255.
16. Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology.* Second Ed. Kluwer Academic, Norwell, MA. 297p.
17. Ballet, G.T., Hafiane, A., Dhahbi, M., (2007). Influence of operating conditions on the retention of phosphate in water by nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 290, PP.164–172.
18. Semiao, AJ., Habimana, O., Cao, H., Heffernan, R., Safari, A. and Casey, E. (2013). The importance of laboratory water quality for studying initial bacterial adhesion during NF filtration processes. *Water Res.* 47, pp.2909–2920.