



## Synthesis, Characterization and Performance Evaluation of Mesoporous Mordenite Framework Inverted (MFI) Zeolite Membrane by Carbon Black in Water Permeability

S. Abdolkarimpour<sup>1</sup>, R. Khoshbouy<sup>2</sup>, M. J. Vaezi<sup>2\*</sup>

1- M. Sc. in Chemical Engineering, Sahand University of Technology

2- Assistant Professor of Chemical Engineering, Sahand University of Technology

Email: m\_vaezi@sut.ac.ir

### Abstract

The aim of this research is creating a mesoporous structure in the MFI zeolite membrane layer and increase the pores diameter in order to increase the water permeability. The mesoporous structure was created by adding carbon black to the synthesis solution of the membrane in the in-situ hydrothermal method. The X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Berner-Emmett-Taylor (BET) and nitrogen gas permeability tests were used to characterize and the water permeation test was used to investigate the performance. The results showed the successful synthesis of the MFI zeolite membrane layer with proper crystallinity on the  $\alpha$ -alumina support with the thickness of about 15  $\mu\text{m}$  and the pore size between 4.5-20 nm, so that the largest amount of meso-pores had a diameter of 7.4 nm. The diameter of the pores has increased by 10 times compared to the synthesis without the presence of carbon black. The results of the water permeation test showed that increasing the the pores diameter using carbon black could increase the water flux of the membrane (26  $\text{L}/\text{m}^2.\text{hr}$ ) up to 14-75 times compared to microporous membranes (0.35-1.74  $\text{L}/\text{m}^2.\text{hr}$ ). Investigating the water flux of the membrane for water containing dissolved solids showed that the water flux of the mesoporous membrane (12  $\text{L}/\text{m}^2.\text{hr}$ ) is still higher than the microporous membranes after 2 hr.

Received: 28 December 2022

Accepted: 29 May 2023

Page Number: 87-98

### Keywords:

MFI Zeolite Membrane,  
Mesoporous Structure,  
Carbon Black,  
Pore Diameter,  
Water Permeation

### Please Cite this Article Using:

Abdolkarimpour, S., Khoshbouy, R. & Vaezi, M. J. (2024). Synthesis, Characterization and Performance Evaluation of Mesoporous Mordenite Framework Inverted (MFI) Zeolite Membrane by Carbon Black in Water Permeability. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(133), 87-98, [In Persian].



# سنتز، مشخصه‌یابی و بررسی عملکرد غشای زئولیتی Mordenite Framework Inverted (MFI) مزومتخلخل شده با کربن سیاه در عبوردهی آب

سینا عبدالکریم‌پور<sup>۱</sup>، رضا خوشبوی<sup>۲</sup>، محمدجواد واعظی<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

پیام نگار: [m\\_vaezi@sut.ac.ir](mailto:m_vaezi@sut.ac.ir)

## چکیده

هدف از این تحقیق، ایجاد ساختار مزومتخلخل در لایه غشایی زئولیتی MFI و افزایش قطر حفره‌ها در آن، برای افزایش میزان عبوردهی آب است. ایجاد ساختار مزومتخلخل با اضافه کردن کربن سیاه به محلول سنتز لایه‌غشایی در روش هیدروترمال درجا انجام شد. آنالیزهای *X Ray Diffraction* (XRD)، *Berner-Emmett-Taylor (BET) Scanning Electron Microscopy (SEM)* و آزمون عبوردهی گاز نیتروژن برای مشخصه‌یابی و آزمون عبوردهی آب برای بررسی عملکرد استفاده شد. نتایج، نشان‌دهنده سنتز موفقیت‌آمیز لایه غشایی زئولیتی MFI با بلورینگی مناسب بر روی پایه آلفا-آلومینا با ضخامت حدود  $15 \mu\text{m}$  و اندازه حفره‌های بین  $20 - 4/5 \text{ nm}$  است که بیشترین مقدار حفره‌های مزو قطر  $7/4 \text{ nm}$  دارند. قطر حفره‌ها در مقایسه با سنتز بدون حضور کربن سیاه  $10$  برابر افزایش یافته است. نتایج آزمون عبوردهی آب نشان داد که افزایش اندازه حفره‌های غشا با استفاده از کربن سیاه توانسته میزان عبوردهی آب در غشا  $(26 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr})$  را تا  $75 - 14$  برابر نسبت به غشاهای میکرومتخلخل  $(1/74 - 0/35 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr})$  افزایش دهد. بررسی عبوردهی غشا برای آب حاوی مواد جامد محلول بعد از گذشت  $2$  ساعت نشان داد که میزان عبوردهی آب برای غشای مزومتخلخل  $(12 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr})$  هم‌چنان نسبت به غشاهای میکرومتخلخل بالاتر است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۰۸

شماره صفحات: ۸۷ تا ۹۸

## کلیدواژه‌ها:

غشای زئولیتی MFI،

ساختار مزومتخلخل،

کربن سیاه،

قطر حفره‌ها،

عبوردهی آب

\* تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مواد نانو ساختار

استناد به مقاله:

عبدالکریم‌پور، سینا، خوشبوی، رضا و واعظی، محمدجواد. (۱۴۰۳). سنتز، مشخصه‌یابی و بررسی عملکرد غشای زئولیتی Mordenite Framework Inverted (MFI) مزومتخلخل شده با کربن سیاه در عبوردهی آب، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۳(۱۳۳)، ۸۷-۹۸.

## ۱. مقدمه

آن‌ها در تصفیه آب آورده شده‌است. باتوجه به داده‌های جدول (۱)، مشاهده می‌شود که عبوردهی غشاهای زئولیتی برای آب بسیار پایین است که نیاز به سطح بیشتری از غشا ایجاد می‌شود. علت این امر، کوچک بودن اندازه حفره‌های غشاهای زئولیتی است. در نتیجه، می‌توان گفت، در صورتی که بتوان میزان عبوردهی آب را برای غشاهای زئولیتی با افزایش اندازه حفره‌ها در آن‌ها افزایش داد؛ این غشاها می‌توانند نقش بسیار مهمی در صنعت تصفیه و فرآوری آب داشته باشند. علاوه بر کارهای تجربی، در پژوهش موسوی خادم و همکاران در سال ۲۰۲۱ با استفاده از نرم‌افزار شبیه‌ساز دینامیک مولکولی<sup>۴</sup>، به تأثیر نسبت Si/Al و فشار عملیاتی بر عبوردهی آب یون‌زدایی در سه غشای زئولیتی (FAU, Linde Type A (LTA), MFI پرداخته شده‌است. نتایج نشان می‌دهد که ترتیب شار عبوری در همه فشارها (۱۲، ۲۴، ۳۶ و ۴۸ bar) در این غشاها به صورت  $MFI < FAU < LTA$  و ترتیب میزان دفع یون‌ها در همه فشارهای عملیاتی به صورت  $MFI > FAU > LTA$  است. بررسی عددی میزان دفع یون برای غشای زئولیت MFI نشان‌دهنده دفع بالای ۸۰ درصد برای یون‌های  $Pb^{2+}$ ،  $CO_3^{2-}$  و  $Cl^-$  است. دلیل این امر وجود سیلیسیم‌های زیاد در ساختار زئولیت معرفی شده‌است [۶].

امروزه تصفیه آب و پساب یکی از مسائل مهمی است که کل جهان را به چالش کشیده‌است. وجود فلزهای سنگین<sup>۱</sup> در آب، یکی از خطرناک‌ترین انواع آلودگی‌های آب به‌شمار می‌آید. ورود فلزهای سنگین به آب باعث بروز مشکلات محیط زیستی و اختلالات جسمی و حتی مرگ انسان است [۱ و ۲]. حذف و جداسازی فلزات سنگین مانند کادمیوم، کروم، مس، سرب، آرسنیک و غیره از آب با روش‌های مختلفی انجام می‌شود [۳]. انواع روش‌های جداسازی فلزهای سنگین از آب را می‌توان به سه روش فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم کرد [۴]. از میان روش‌های مختلف برای جداسازی یون فلزات سنگین از آب، روش جداسازی غشایی به عنوان یکی از روش‌های فیزیکی توجه بیشتری دریافت کرده‌است. این روش دارای برتری‌هایی از جمله قابلیت انتخابگری بالا<sup>۲</sup>، استفاده از مواد شیمیایی، نگهداری راحت‌تر و عملکرد بالای جداسازی است. در بین غشاهای غشاهای پلیمری مورد استفاده در جداسازی یون فلزات سنگین از آب، عملکرد قابل قبولی از خود نشان نداده‌اند [۵]. ولی غشاهای غیرآلی<sup>۳</sup> زئولیتی، بر مبنای ساختار خود، می‌توانند انواع یون فلزات سنگین را بر اساس میزان بار یون و اندازه آن‌ها از آب جدا کنند. در جدول (۱) انواع غشاهای زئولیتی مورد استفاده به‌همراه عملکرد

جدول ۱. مطالعات بررسی انواع زئولیت‌های مورد استفاده برای جداسازی یون‌ها از آب.

Table 1. Studies in different types of zeolites used to separate ions from water.

Membrane Type	Separation Type	Flux (l/m <sup>2</sup> .h)	Rejection	Ref.
MFI Zeolite	sodium ions from water	0.35	99.4	[7]
Zeolite Socony Mobil-5 (ZSM-5)	lead ion from water	1.74	94	[8]
Hydroxy Sodalite Zeolite	hydrated ions from water (sodium, lithium, potassium, calcium, chlorine, nitrate)	4	-	[9]
Faujasite (FAU) Zeolite	alcohol from water	1.41	Separation coefficient = 38	[10]
MFI Zeolite	chromium ion from water	0.55	78	[11]
Mordenite (MOR) Zeolite	acetic acid from water	0.75	Separation coefficient = 5000	[12]

مطالعات انجام شده در زمینه ایجاد ساختار مزومتخلخل در ساختار زئولیت MFI به وسیله انواع کربنی آورده شده است. در این بین، کربن سیاه توانسته بیشترین میزان حجم حفره‌های مزو را در ساختار زئولیت MFI ایجاد کند. با توجه به قیمت پایین کربن سیاه در بین تمام مواد کربنی مورد استفاده در ایجاد ساختار مزو و میزان تخلخل بالای ایجاد شده، این نوع کربن می‌تواند گزینه بسیار مناسبی برای استفاده به عنوان قالب ثانویه سخت برای سنتز غشای زئولیتی MFI مزومتخلخل و افزایش میزان عبوردهی آب باشد.

با توجه به مطالعات، با وجود پتانسیل بالای غشای زئولیت MFI در تصفیه آب و شرایط منحصربه‌فرد آن، سنتز غشای زئولیتی MFI مزومتخلخل و ارزیابی میزان عبوردهی آب برای آن تاکنون گزارش نشده است. مطالعات گزارش شده در جدول (۲) نیز فقط کاربرد کاتالیستی این نوع زئولیت مزومتخلخل شده را ارزیابی کرده‌اند. بنابراین، سنتز و بررسی عملکرد غشای زئولیتی MFI مزومتخلخل شده با کربن سیاه در افزایش میزان عبوردهی آب به عنوان یک ایده فناورانه مطرح است که در این تحقیق بدان پرداخته شده است.

با توجه به پژوهش‌های انجام شده و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، غشای زئولیتی MFI شرایط خوبی نسبت به بقیه غشاها برای استفاده در جداسازی انواع یون‌ها، به خصوص یون فلزات سنگین دارد. این غشا با داشتن میزان پس‌زنی یا دفع بالای یون فلزات سنگین، گزینه مناسبی برای تحقیقات در زمینه افزایش میزان عبوردهی آب دارد؛ زیرا کوچک بودن اندازه حفره‌های غشای زئولیتی MFI و پایین بودن میزان عبوردهی آب، استفاده از آن را در کاربردهای صنعتی با چالش روبه‌رو کرده است. یکی از روش‌های رفع این چالش، ایجاد ساختار مزومتخلخل با استفاده از قالب‌هایی با اندازه بزرگ است، به طوری که اندازه حفره‌ها را تا حدی که دفع یون‌ها کاهش چشم‌گیری پیدا نکند، افزایش دهند [۱۳]. استفاده از قالب ثانویه سخت<sup>۱</sup> یکی از روش‌های ایجاد تخلخل اضافی یا ثانویه در ساختار زئولیت است. در این روش، علاوه بر به کارگیری یک قالب به عنوان عامل هدایت‌کننده ساختار زئولیت، یک قالب ثانویه برای ایجاد حفره‌های مزو به محلول سنتز زئولیت در مرحله سنتز اضافه می‌شود. یکی از قالب‌های سخت مورد استفاده در پژوهش‌های مختلف، مواد کربن‌دار مثل کربن سیاه، کربن نانوتیوب، زغال چوب و کربن نانوفیبر است [۱۴]. در جدول (۲)

جدول ۲. پژوهش‌های انجام شده در ایجاد ساختار مزومتخلخل در زئولیت MFI با کربن سیاه.

Table 2. Studies on the creation of mesoporous structure in MFI zeolite by carbon black.

Zeolite Type	Template Type	Micro Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Meso Volume (cm <sup>3</sup> /g)	BET Specific Surface (m <sup>2</sup> /g)	Meso Volume Percentage (%)	Average Pore diameter (nm)	Ref.
ZSM-5	Carbon Black (Pearls 2000)	0.04	0.82	398	95	10	[15]
ZSM-5	Carbon Black (BP2000)	0.10	0.17	391	63	4	[16]
MFI	Carbon Black (BC-AC500)	0.05	0.956	184	95	25.3	[17]
ZSM-5	Carbon Nano Tube	0.251	0.247	95.3	50	3	[18]
ZSM-5	Charcoal	0.237	0.281	115.2	54	3	[18]
MFI	Carbon Nanofiber	0.11	0.15	154	58	15	[19]

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱-۲ مواد

مواد مورد استفاده برای سنتز غشای زئولیتی MFI مزومتخلخل شامل؛ آب یون‌زدایی شده (تهیه شده با استفاده از دستگاه تولیدکننده آب یون‌زدایی شده، شرکت تجهیزگستر آزما) به‌عنوان محیط سنتز، تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS، ۹۹٪، مایع شفاف بی‌رنگ) به‌عنوان منبع سیلیکا، تترا پروپیل آمونیوم برمید (TPABr، ۹۹٪، پودر سفیدرنگ) به‌عنوان قالب هدایت‌کننده ساختار زئولیت، سدیم هیدروکسید (NaOH، ۹۹٪، حالت جامد، به‌شکل قرص) به‌عنوان عامل تشکیل‌دهنده ساختارهای زئولیتی و کربن سیاه (C، ۹۵٪، ۰/۵٪ مقدار خاکستر، سطح ویژه در حدود  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ ، ناخالصی‌های احتمالی نظیر اکسیژن، نیتروژن، هیدروژن و گوگرد) به‌عنوان قالب ثانویه است. همه مواد مورد استفاده از شرکت مرک خریداری شده‌اند.

### ۲-۲ روش سنتز غشای زئولیتی MFI مزومتخلخل شده با

#### قالب ثانویه کربن سیاه

براساس ترکیب درصد  $1\text{SiO}_2: 0.4\text{TPABr}: 0.4\text{Na}_2\text{O}: 135\text{H}_2\text{O}$  محلول سنتز غشا تهیه شده است. با توجه به مبنای آب مقطر استفاده شده (۴۵ سی‌سی)، مقدار لازم برای مواد دیگر حساب و استفاده شده است. مقدار سود لازم به آب یون‌زدایی شده در یک بشر کوچک ۱۰۰ میلی‌لیتری اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده می‌شود. قالب اولیه (تتراپروپیل آمونیوم برمید) به آن اضافه و به مدت دو ساعت هم زده می‌شود. بعد از شفاف‌شدن محلول، منبع سیلیکا (TEOS) به آرامی اضافه و به مدت ۲ ساعت هم زده می‌شود تا واکنش هیدرولیز TEOS کامل شود. در نهایت قالب ثانویه (کربن سیاه) به‌ازای ۵٪ وزنی مقادیر خشک محلول، اضافه و به مدت یک ساعت هم زده می‌شود. بعد از این مرحله، مخلوط به مدت نیم‌ساعت تحت امواج فراصوت با توان ۵۰ W قرار داده می‌شود تا کامل یک‌نواخت شود.

پایه سرامیکی آلفا-آلومینا بر روی میله فلزی، بسته و دو طرف پایه با تفلون به‌طور کامل آب‌بندی می‌شود. سپس میله با دو نگهدارنده تفلونی طوری داخل تفلون نسوز قرار می‌گیرد که به دیواره‌های تفلون برخورد نکند. مخلوط آماده شده، به آرامی داخل تفلون حاوی

پایه سرامیکی ریخته می‌شود. سپس، تفلون داخل سیلندر اتوکلاو قرار داده می‌شود. اتوکلاو در دمای محیط به مدت ۱۲ ساعت با چرخش ۴۰ دور بر دقیقه قرار می‌گیرد. سپس، دمای اتوکلاو در  $170^\circ\text{C}$  به مدت ۴۸ ساعت تنظیم می‌شود. در نهایت، غشای سنتز شده، با آب یون‌زدایی شده، شست‌وشو داده می‌شود و در دمای  $110^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت خشک می‌شود. بعد از هر مرحله لایه‌نشانی، میزان عبوردهی گاز نیتروژن از غشا، برای بررسی میزان پوشش سطح پایه سرامیکی انجام می‌شود. مراحل لایه‌نشانی تا زمانی تکرار می‌شود که عبوردهی گاز نیتروژن به صفر برسد. غشای سنتز شده با لایه‌های متوالی، برای حذف قالب و رسیدن به ساختار مورد نظر، در دمای  $550^\circ\text{C}$  و به مدت ۱۵ ساعت کلسینه (آهکینه) می‌شود. به علت تفاوت ضریب انبساط حرارتی لایه زئولیتی و پایه سرامیکی آلفا-آلومینا و برای جلوگیری از هرگونه ترک در لایه زئولیتی، نرخ گرمایش و سرمایش کوره پایین و در حدود  $0.3^\circ\text{C}/\text{min}$  در نظر گرفته شده است.

### ۲-۳ روش‌های آنالیز برای مشخصه‌یابی و تعیین عملکرد غشا

برای تعیین ساختار بلوری نمونه سنتز شده، از روش XRD استفاده شد. شناسایی نمونه سنتز با استفاده از مقایسه نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه سنتز شده و الگومونه‌های استاندارد موجود در مراجع انجام می‌پذیرد. در این پژوهش از دستگاه پراش پرتو X مدل D-advance،  $30 \text{ mA}$ ،  $40 \text{ kV}$ ، ساخت شرکت زیمنس آلمان با محدوده  $2\theta < 40^\circ < 2\theta < 10^\circ$  استفاده شد. برای بررسی ریخت‌شناسی سطح و سطح مقطع غشا، از دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی، مدل CamScan MV2300 ساخت جمهوری چک استفاده شده است. برای اندازه‌گیری خصوصیات فیزیکی (مساحت سطح، حجم و قطر حفره‌ها) غشای سنتز شده، از آنالیز BET استفاده شد. اندازه‌گیری‌ها با استفاده از دستگاه NOVA ۲۰۰۰ ساخت شرکت کوانتاکروم و در محدوده فشار نسبی ۰/۰۱ تا ۰/۹۹ انجام شد. برای انجام آزمون عبوردهی گازها، غشا در داخل ماژول غشایی، قرار و پس از آن تحت فشار معینی از گاز نیتروژن قرار می‌گیرد. با استفاده از یک جریان‌سنج حبابی، شدت جریان حجمی گاز عبور کرده از غشا که در فشار اتمسفریک خارج می‌شود، اندازه‌گیری می‌شود. اندازه‌گیری عبوردهی آب یون‌زدایی شده از غشا همانند روش اندازه‌گیری عبوردهی گاز

است. در این حالت برای اندازه‌گیری میزان آب عبوری از غشا، در واحد زمان میزان آب جمع‌آوری شده در استوانه مدرج اندازه‌گیری می‌شود.

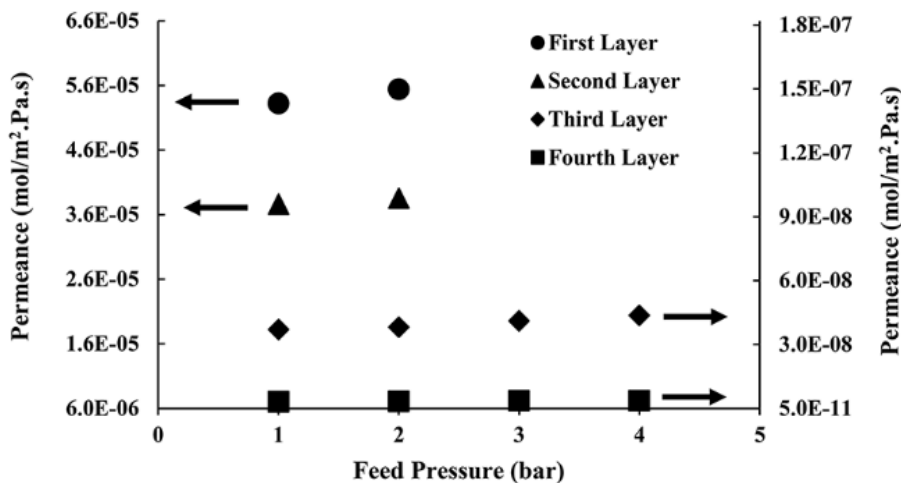
### ۳. نتایج و بحث

**۳-۱ میزان پوشش سطح پایه‌ی سرامیکی در غشای سنتز شده**  
برای تعیین میزان پوشش سطح پایه‌ی سرامیکی آلفا-آلومینا در غشای سنتز شده، آزمون عبوردهی گاز خالص نیتروژن در دمای محیط و در فشارهای مختلف انجام گرفته‌است. این آزمون بعد از هر مرحله سنتز لایه‌ی زئولیتی و قبل از آهکینگی غشا انجام شده‌است، تا مشخص شود که بعد از چه تعداد سنتز لایه‌ی زئولیتی، عبوردهی گاز نیتروژن قبل از آهکینگی به صفر می‌رسد؛ زیرا قبل از آهکینگی غشا، بلورهای زئولیتی حاوی مولکول‌های قالب هستند و حفره‌های آن‌ها مسدود است و عبور مولکول‌های نیتروژن فقط از قسمت‌های پوشش داده‌نشده‌ی سطح پایه‌ی سرامیکی آلفا-آلومینا انجام می‌گیرد. همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، بعد از اولین سنتز لایه‌ی غشایی، عبوردهی گاز نیتروژن تا فشار ۲ bar گرفته‌شده که در حدود  $5.6 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$  است. این میزان عبوردهی برای گاز نیتروژن بسیار بالاست و امکان اندازه‌گیری عبوردهی در فشارهای بالا (۳ و ۴ bar) بسیار دشوار است. این میزان عبوردهی براساس مراجع مختلف، برابر عبوردهی پایه‌ی سرامیکی

آلفا-آلومیناست که به‌عنوان زیرلایه استفاده شده‌است. بنابراین، چنین نتیجه می‌شود که بعد از سنتز اولین لایه، بلورهای زئولیتی نتوانسته‌اند سطح زیادی از پایه‌ی سرامیکی را پوشش دهند. بعد از سنتز لایه‌ی دوم، میزان عبوردهی گاز نیتروژن کاهش یافته و به‌مقدار  $3.6 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$  رسیده‌است. در نتیجه، حدود ۳۵٪ سطح پایه‌ی سرامیکی بعد از سنتز لایه‌ی دوم به‌وسیله‌ی بلورهای زئولیتی پوشش داده شده‌است. بعد از سنتز لایه‌ی سوم تقریباً بالای ۹۵٪ سطح پوشش داده‌شده و مولکول‌های گاز نیتروژن فقط از قسمت‌های ناچیزی که هنوز پوشش داده‌نشده، عبور می‌کنند. پوشش سطح پایه‌ی سرامیکی بعد از ۴ مرحله سنتز و لایه‌نشانی به حد پایین و مطلوبی از عبوردهی ( $1 \times 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ ) می‌رسد و می‌توان پوشش کامل سطح را برای آن در نظر گرفت.

### ۳-۲ بلورینگی غشای زئولیتی سنتز شده

در شکل (۲) الگوی XRD غشای سنتز شده و الگوی نمونه‌ی مرجع [۲۰] نشان شده‌است. مقایسه‌ی الگوی XRD غشای سنتز شده با الگوی XRD نمونه‌ی مرجع زئولیت MFI نشان می‌دهد که تمامی پیک‌های مربوط به الگوی نمونه‌ی مرجع در الگوی غشای سنتز شده وجود دارد. این پیک‌ها در الگوی مربوطه با علامت • مشخص شده‌است. پیک‌های مشخصه‌ی زئولیت MFI (در محدوده  $25 < 2\theta < 23$ ) نیز به‌طور کامل در غشای



شکل ۱. عبوردهی گاز نیتروژن بعد از هر بار سنتز لایه‌ی زئولیتی بر روی پایه‌ی سرامیکی آلفا-آلومینا.

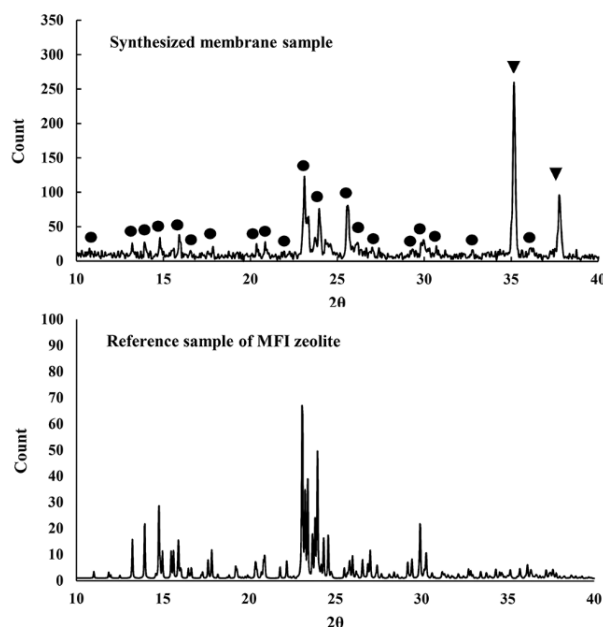
Figure 1. Permeance of nitrogen gas after each time synthesis of zeolite layer on the  $\alpha$ -alumina ceramic support.

سنتز شده، آنالیز SEM به کار رفته است. شکل (۳) تصاویر SEM غشای سنتز شده را نشان می‌دهد. در تصویر سمت چپ (سطح رویی غشا)، حالت بلوری بالای بلورهای زئولیت MFI به خوبی پیداست و رشد درون بلوری مناسبی دارد. میانگین اندازه بلورها در حدود  $3/5 \mu\text{m}$  است. در تصویر سمت راست شکل (سطح مقطع غشا)، مشاهده می‌شود که لایه‌ای از زئولیت MFI بر روی پایه آلفا-آلومینا سنتز شده است. ضخامت لایه زئولیتی سنتز شده در حدود  $15 \mu\text{m}$  است. دلیل ضخامت بالای لایه سنتز شده و کلوخگی بلورها، نبود دانه بندی سطح پایه سرامیکی و طولانی بودن زمان سنتز است. در سنتز با روش رشد درجا، هسته‌زایی روی پایه در بخش‌های مختلف انجام می‌شود و شروع به رشد می‌کند. برای پوشش کامل سطح پایه، نیاز به افزایش تعداد مراحل سنتز لایه وجود دارد. این مهم باعث ایجاد پستی و بلندی و افزایش ضخامت است. در صورتی که قبل از اعمال شرایط هیدروترمال، سطح پایه سرامیکی آلفا-آلومینا با پودر از قبل سنتز شده MFI به طور یک نواخت دانه بندی شود، می‌توان شاهد رشد لایه زئولیتی یک نواخت تری بر روی پایه سرامیکی بود. در این صورت تعداد لایه‌های لازم برای پوشش کامل سطح کاهش می‌یابد؛ زیرا نیاز به هسته‌زایی بر روی سطح با دانه بندی مناسب وجود ندارد.

زئولیتی سنتز شده، وجود دارد. این امر نشان از سنتز موفق بلورهای زئولیت MFI و تشکیل ساختار بلوری آن است. تمامی پیک‌های مربوطه از لحاظ ارتفاع نسبی و شدت مطابقت بسیار بالایی با الگوی نمونه مرجع دارد. البته پیک‌های موجود در زاویه‌های  $17^\circ$  و  $26^\circ$  از لحاظ شدت، مطابقت خوبی با شدت پیک‌های نمونه مرجع ندارند و در آن‌ها ارتفاع نسبی پیک نسبت به دیگر پیک‌ها رعایت نشده است. این مهم وجود فازهای دیگر تشکیل شده را نشان می‌دهد. وجود پایه سرامیکی آلفا-آلومینا به عنوان زیرلایه می‌تواند باعث وارد شدن اتم‌های آلومینیوم به ساختار زئولیت MFI در حین سنتز لایه غشایی و به وجود آمدن فازهای دیگر و شدت گرفتن این پیک‌ها شود. پیک‌های اضافی که در زاویه‌های  $35^\circ$  و  $38^\circ$  دیده می‌شود، پیک‌های مربوط به پایه آلفا-آلومینا ( $\blacktriangledown$ ) است که غشا بر روی آن سنتز شده است. علت این که شدت این پیک‌ها نسبت به شدت پیک‌های زئولیت MFI بیشتر است، ضخامت زیاد پایه سرامیکی آلفا-آلومینا ( $2 \text{ mm}$ ) در مقایسه با ضخامت لایه زئولیتی MFI (چند میکرومتر) است.

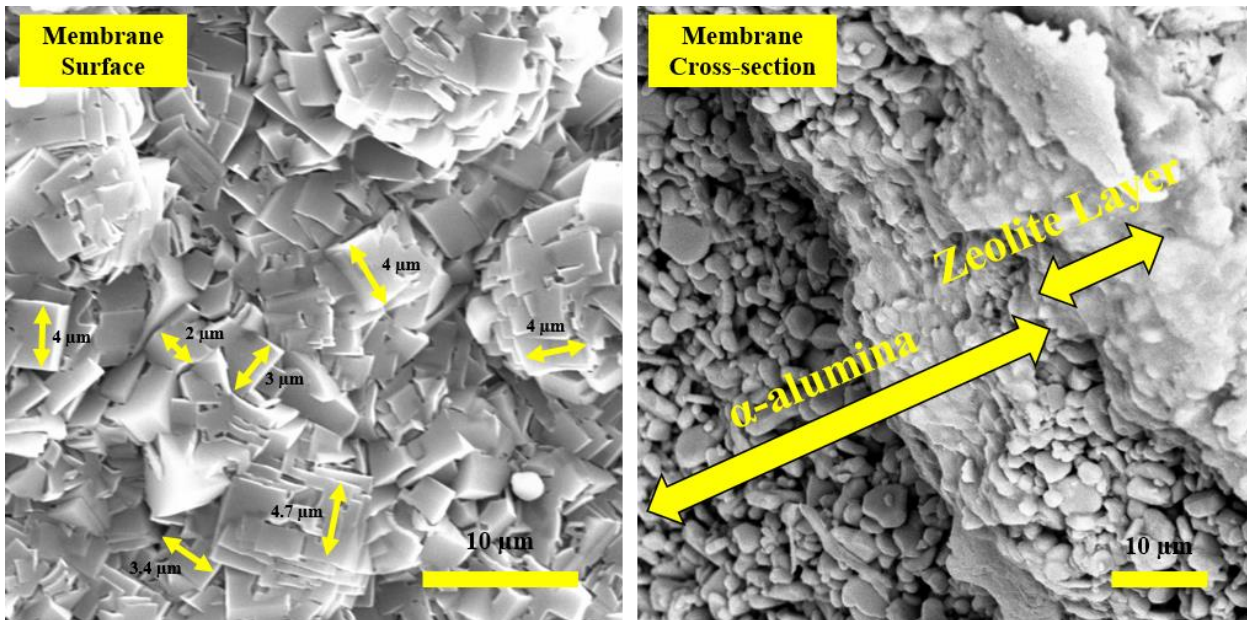
### ۳-۳ ریخت‌شناسی غشای زئولیتی MFI سنتز شده

برای بررسی ریخت‌شناسی سطح و سطح مقطع غشای زئولیتی MFI



شکل ۲. الگوی XRD نمونه مرجع زئولیت MFI و غشای زئولیتی سنتز شده (●) بر روی پایه سرامیکی آلفا-آلومینا (▼).

Figure 2. XRD pattern of the reference sample of MFI zeolite and the synthesized zeolite membrane (●) on the  $\alpha$ -alumina ceramic support (▼).



شکل ۳. تصاویر SEM غشای زئولیتی MFI سنتز شده: سطح رویی غشا (سمت چپ) و سطح مقطع (سمت راست).  
Figure 3. SEM images of the synthesized MFI zeolite membrane: membrane surface (left), and cross section (right).

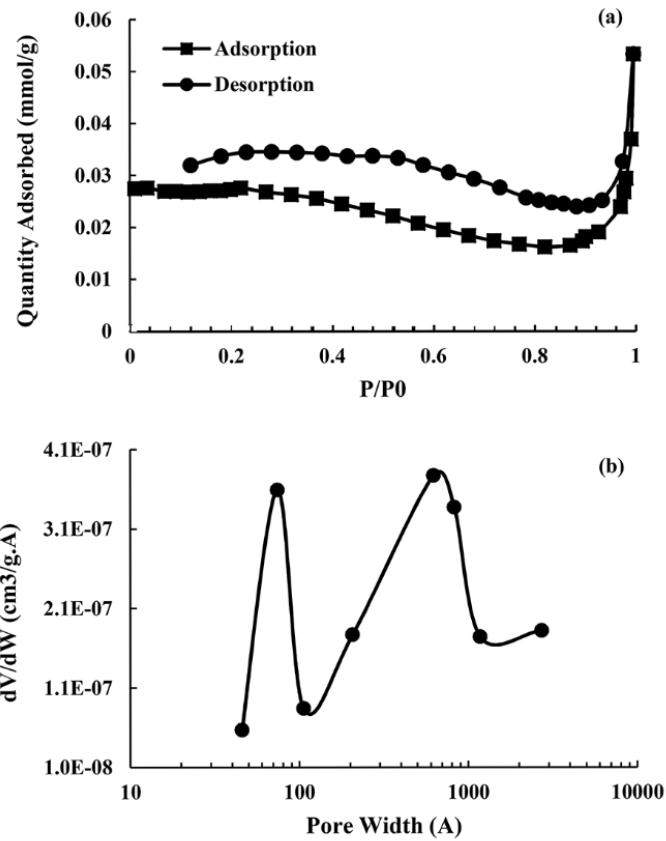
اندازه حفره‌های ایجاد شده بیشتر از اندازه حفره‌های زئولیت MFI قبل از ایجاد ساختار مزومتخلخل (در محدوده ۵ آنگستروم) است [۲۱].

### ۳-۵ ارزیابی عملکرد غشای زئولیتی MFI مزومتخلخل شده در عبوردهی آب

میزان عبوردهی آب برای غشای زئولیتی MFI مزومتخلخل شده برای دو نوع خوراک آبی (آب با درجه سختی ۱ و ۴ ppm) در فشار ۴ bar با گذشت زمان اندازه‌گیری و در شکل (۵) آورده شده است. باتوجه به این نمودار مشاهده می‌شود که در دقایق ابتدایی، عبوردهی آب زیاد (برای خوراک با سختی ۱ ppm برابر  $26 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$  و برای خوراک با سختی ۴ ppm برابر  $4 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$ ) است و سپس با گذشت زمان این عبوردهی کم می‌شود و پس از مدت ۲ ساعت، ثابت (برای هر دو خوراک برابر  $12 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$ ) می‌ماند. دلیل این امر می‌تواند گرفتگی غشا به وسیله یون‌های موجود در آب یا قطبش غلظتی باشد. هم‌چنین وجود مویبندی مولکول‌های آب در داخل حفره‌های غشا، می‌تواند دلیل کاهش عبوردهی آب باشد. بامقایسه دو نمودار عبوردهی با درجات سختی مختلف می‌توان دریافت که درجه سختی آب در عبوردهی آب از غشای زئولیتی اثر دارد. هرچه درجه سختی آب بیشتر باشد، عبوردهی کم می‌شود. درجه سختی بالا

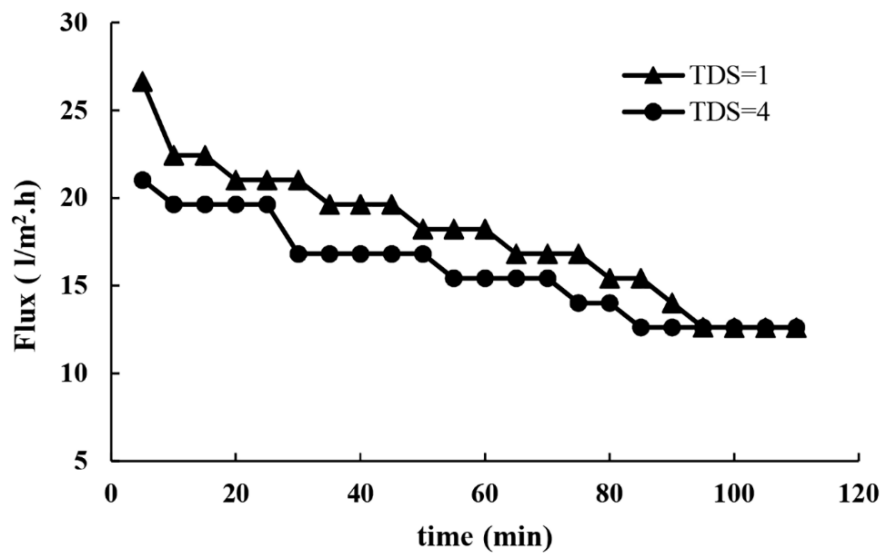
### ۳-۴ تخلخل و توزیع اندازه حفره‌های غشای زئولیتی MFI سنتز شده

آنالیز جذب-دفع فیزیکی گاز نیتروژن برای تعیین توزیع اندازه حفره‌های لایه‌ی غشایی و میزان تخلخل آن انجام شده است. چنان‌که در نمودار شکل (۴-a) - ایزوترم جذب و دفع گاز نیتروژن در غشای MFI سنتز شده - نشان داده شده، نمودار جذب-دفع از نوع هیستریسیس IV است؛ یعنی برهم‌کنش در حالت متراکم میان سطح نمونه و گاز جذب‌شونده، به‌طور نسبی بیشتر و سطح دارای حفره‌های در اندازه میکرو و مزو است. در تراکم مویبگی که در نمونه‌های مزومتخلخل اتفاق می‌افتد، مسیر دفع با مسیر جذب متفاوت خواهد بود و در نتیجه یک حلقه تشکیل می‌شود. نوع حلقه بیشتر به شکل حفره‌ها بستگی دارد. باتوجه به شکل، حلقه ایجاد شده در نمونه غشای سنتز شده از نوع H4 است. در حلقه‌های نوع H4 حفره‌ها به‌طور معمول به‌صورت شکاف‌مانند (کتاب نیمه‌باز) هستند. در شکل (۴-b) نمودار توزیع اندازه حفره‌ها برای غشای زئولیتی MFI مزومتخلخل نشان داده شده است. این نمودار شامل حفره‌های مزو ( $20-4/5 \text{ nm}$ ) و ماکرو ( $117-62 \text{ nm}$ ) است. بیشترین مقدار حفره‌های مزو در محدوده  $7/4 \text{ nm}$  و بیشترین مقدار حفره‌های ماکرو در محدوده  $82 \text{ nm}$  است. میانگین اندازه حفره‌ها برای نمونه غشای سنتز شده  $43 \text{ nm}$  حساب شده است. نتایج نشان می‌دهد که



شکل ۴. ایزوترم جذب-دفع نیتروژن (a) و نمودار توزیع اندازه حفره‌ها (b) برای غشای زئولیتی MFI مزومتخلخل شده.

Figure 4. Nitrogen adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution diagram (b) for mesoporous MFI zeolite membrane.



شکل ۵. عبوردهی آب برای غشای زئولیت MFI مزومتخلخل شده برای درجات سختی مختلف.

Figure 5. Permeation of water with different TDS through the mesoporous MFI zeolite membrane.

یعنی وجود ذرات معلق بیشتر در آب که این ذرات معلق باعث گرفتگی جزئی حفره‌های غشا می‌شود و عبوردهی را کاهش می‌دهد. مقایسه نتایج عبوردهی به دست آمده در این غشا با نتایج عبوردهی آب برای غشاهای زئولیتی MFI بدون استفاده از کربن سیاه نشان می‌دهد که افزایش اندازه حفره‌های غشا با استفاده از کربن سیاه توانسته میزان عبوردهی آب را در غشا تا ۷۵-۱۴ برابر نسبت به غشاهای MFI میکرومتخلخل [۸ و ۷، ۱۱] افزایش دهد. مقایسه عبوردهی آب غشای MFI مزومتخلخل شده با عبوردهی غشاهای آب‌دوستی مانند هیدروکسی سودالیت (HS) [۹] و فوجاسیت (FAU) [۱۰] نیز نشان می‌دهد که عبوردهی این غشا با وجود آب‌گریز بودن آن در حدود ۱۸-۶ برابر بیشتر از آن‌هاست. این مهم تأثیرگذاری بیشتر اندازه حفره‌های غشا را نسبت به خاصیت آب‌دوستی آن در افزایش میزان عبوردهی آب نشان می‌دهد.

برای بررسی و تحلیل گرفتگی حاصل از نتایج عبوردهی آب در غشای زئولیتی MFI مزومتخلخل شده از سازوکارهای گرفتگی حاصل از مدل کلاسیک استفاده شده‌شد. داده‌های تجربی به دست آمده با استفاده از خطی‌سازی سازوکارهای گرفتگی کلاسیک برازش شد و نتایج حاصل به صورت مقادیر K و ضریب همبستگی  $R^2$  در جدول (۳) نشان داده شد. با توجه به نتایج، گرفتگی استاندارد و گرفتگی کامل بالاترین انطباق (بیشترین ضریب همبستگی) با داده‌های عبوردهی را به ترتیب برای نتایج عبوردهی آب با درجه سختی ۱ و ۴ داشته است.

در سازوکار گرفتگی کامل، ذرات بر روی دهانه حفره‌ها قرار گرفته، باعث انسداد غشا می‌شوند. در سازوکار گرفتگی استاندارد، ذرات بر روی دهانه ورودی حفره‌ها قرار نمی‌گیرند و بعد از ورود به داخل حفره در سطوح داخلی حفره رسوب کرده، عاملی بر کاهش شار

عبوری می‌شوند [۲۲]. زمانی که درجه سختی آب بیشتر است، مقدار بیشتر و بزرگ‌تری از مواد جامد در محلول آبی هستند، در نتیجه این ذرات بر روی دهانه حفره‌ها قرار می‌گیرند و وارد آن نمی‌شوند و گرفتگی کامل را ایجاد می‌کنند. این پدیده سرعت بیشتر گرفتگی را در خوراک آبی با درجه سختی بالاتر باعث می‌شود [۲۳]. با توجه به این که خوراک آبی استفاده شده، فاقد ماده بزرگ و تشکیل دهنده کیک است، در نتیجه میزان هم‌بستگی این مدل در هر دو خوراک آبی نسبت به بقیه سازوکارها کم است. شکل (۶) نشان دهنده نتایج مربوط به سازوکار گرفتگی استاندارد و گرفتگی کامل برای عبوردهی آب با درجه سختی ۱ و ۴ است.

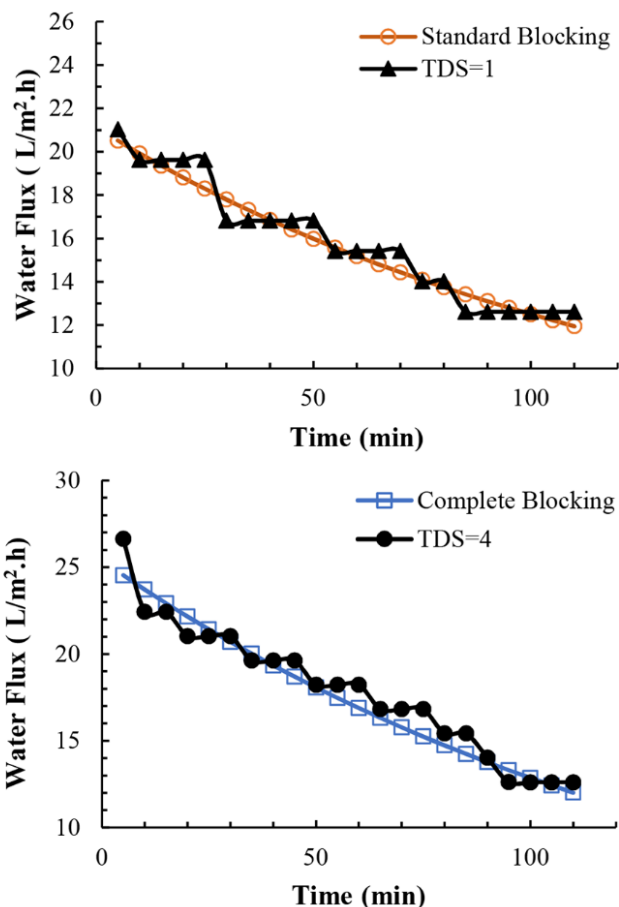
#### ۴. نتیجه‌گیری

استفاده از کربن سیاه به عنوان قالب ثانویه سخت برای ایجاد ساختار مزومتخلخل در ساختار زئولیت MFI و تولید غشای زئولیتی MFI مزومتخلخل یک راهکار مناسب برای افزایش میزان عبوردهی آب از این غشاهاست. استفاده از کربن سیاه در محلول سنتز غشا می‌تواند تشکیل ساختار اصلی زئولیت MFI را دچار اختلال کند و عدم بلورینگی مناسب را در پی داشته باشد؛ ولی با انتخاب ترکیب درصد مناسب در تهیه محلول سنتز غشا، پوشش مناسبی از لایه زئولیتی بر روی سطح پایه آلفا-آلومینا، ایجاد و لایه زئولیتی مزومتخلخل سنتز شده از بلورینگی بالایی برخوردار می‌شود. استفاده از کربن فعال در ایجاد ساختار مزومتخلخل باعث ایجاد حفره‌های با حجم مزو در حد مطلوب (قطر حفره‌ها به‌طور میانگین ۱۰ برابر حالتی است که کربن فعال در محلول سنتز استفاده نشده است)، در لایه غشای زئولیتی MFI می‌شود؛ به طوری که باعث افزایش میزان عبوردهی غشای زئولیتی تا نزدیک به مقادیر لازم برای تجاری‌سازی

جدول ۳. مقادیر K و درصد ضریب همبستگی  $R^2$  برای سازوکارهای گرفتگی حاصل از مدل‌های کلاسیک.

Table 3. K values and percentage of correlation coefficient  $R^2$  for blocking mechanisms resulting from classical models.

Feed	Complete Blocking		Standard Blocking		Intermediate Blocking		Cake Filtration	
	K	$R^2$	K	$R^2$	K	$R^2$	K	$R^2$
TDS = 1	0.0058	97.59	0.0007	97.77	0.0004	97.65	$4 \times 10^{-5}$	96.5
TDS = 4	0.0068	96.56	0.0008	96.47	0.0004	95.69	$5 \times 10^{-5}$	92.5



شکل ۶. بررسی سازوکار گرفتگی استاندارد (بالا) در عبوردهی آب با درجه سختی ۱ و سازوکار گرفتگی کامل (پایین) در عبوردهی آب با درجه سختی ۴ برای غشای زئولیتی MFI مزومتخلخل‌شده.

Figure 6. Investigating the standard blocking mechanism (top) in water permeation with TDS = 1 and the complete blocking mechanism (bottom) in water permeation with TDS = 4 for mesoporous MFI zeolite membrane.

### مراجع

- [1] Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92, 18-407.
- [2] Shahmirzadi, M. A. A., & Hosseini, S. S. (2015). Separation and removal opportunities and challenges of heavy metals from the wastewater of lead and zinc industrial units by membrane processes. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 13, No. 77, In Persian.
- [3] Abedpour, M., & Moghadas, B. K. (2019). Investigation of Removing Ionic Metals of Ni(II) and Cd(II) from Aqueous Solution by a Polyacryl Amid Adsorbent. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 18, No. 103, In Persian.
- [4] Hussein, H., Farag, S., Kandil, K., & Moawad, H. (2005). Tolerance and uptake of heavy metals by Pseudomonads. *Process Biochemistry*, 40, 955-961.

می‌شود. با این حال، حضور و افزایش مواد جامد محلول در آب باعث کاهش میزان عبوردهی آب با گذشت زمان می‌شود که نیاز به بررسی راه‌کارهای رفع گرفتگی را ایجاد می‌کند.

### ۵. تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت تشویقی پایان‌نامه کارشناسی ارشد از طرف ستاد ویژه توسعه فناوری نانو انجام شده است. نویسندگان مراتب تشکر خود را از حمایت مالی ستاد ویژه توسعه فناوری نانو و حمایت دانشگاه صنعتی سهند تبریز اعلام می‌دارند. هم‌چنین از تمامی همکاران در مرکز تحقیقات مواد نانوساختار دانشگاه صنعتی سهند (NMRC) برای کمک در مراحل مختلف این کار تشکر و قدردانی می‌شود.

- [5] Ho, W., & Sirkar, K. (2012). *Membrane hand book* (1st ed.). Springer Science & Business Media.
- [6] Mousavi Khadem, S. S., Mashhadzadeh, A., Habibzadeh, S., Tajammal Munir, M., Eder, C. L., & Saeb, M. R. (2021). A theoretical probe into the effects of material and operational variables on water purification with zeolite membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 320, 111070.
- [7] Liu, N., Liangxiong, L., Brian, M., & Robert, L. (2008). Removal of organics from produced water by reverse osmosis using MFI-type zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, 325, 357-361.
- [8] Zuo, X., Zhu, G., Guo, H., Jing, X., Xu, D., & Qiu, Sh. (2009). Effective heavy metal removal through porous stainless-steel-net supported low siliceous zeolite ZSM-5 membrane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 124, 70-75.
- [9] Mansoor, K. (2010). New nanopore zeolite membranes for water treatment. *Desalination*, 251, 176-180.
- [10] Zhang, J., He, Y., Wang, Y., Mao, J., & Cui, X. (2014). Synthesis of a self-supporting faujasite zeolite membrane using geopolymer gel for separation of alcohol/water mixture. *Materials Letters*, 116, 167-170.
- [11] Pugazhenth, G., & Vinoth Kuma, R. (2017). Synthesis of a self-supporting faujasite zeolite membrane using geopolymer gel for separation of alcohol/water mixture. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7, 365-377.
- [12] Wang, J., Lei, W., Liangqing L., Jiajia, L., Waseem, R., Jinming, L., & Jianhua, Y. (2014). A green synthesis of MOR zeolite membranes by wet gel conversion for dehydration of water-acetic acid mixtures. *Materials Letters*, 116, 167-170.
- [13] Yuan, J., Hung, W., Zhua, H., Guana, K., Jia, Y., Mao, Y., Liua, G., Lee, K., & Jina, W. (2019). Fabrication of ZIF-300 membrane and its application for efficient removal of heavy metal ions from wastewater. *Journal of Membrane Science*, 572, 20-27.
- [14] Chen, L. H., Ming-Hui, S., Wang, Zh., Weimin, Y., Zaiku, X., & Bao-Lian, S. (2020). Hierarchically Structured Zeolites: From Design to Application. *Chemical Reviews*, 120, 11194-11294.
- [15] Koo, J. B., Nanzhe, J., Shunmugavel, S., Martina, B., Zuzana, M., Jir, I., & Sang-Eon, P. (2010). Synthesis of uniform mesoporous ZSM-5 using hydrophilic carbon as a hard template. *Journal of Catalysis*, 276, 327-334.
- [16] Han, S., Zheng, W., Longyue, M., & Nanzhe, J. (2016). Synthesis of uniform mesoporous ZSM-5 using hydrophilic carbon as a hard template. *Materials Chemistry and Physics*, 177, 112-117.
- [17] Khamkeaw, A., Muenduen, Ph., Bunjerd, J., Kun-Yi, A., & Alex C. K. Y. (2019). Synthesis of mesoporous MFI zeolite via bacterial cellulose-derived carbon templating for fast adsorption of formaldehyde. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121161.
- [18] Shokrani, R., & Haghghi, M. (2020). Textural evolution of hierarchical nanostructured ZSM-5 via sono-hydrothermal design by various carbon shapes for efficient biodiesel production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 271, 118940.
- [19] Janssen, A., Schmidt, I., & Jacobson, C. J. H. (2003). Exploratory study of mesopore templating with carbon during zeolite synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 65, 59-75.
- [20] Garcia-Martinez, J., Cazorla, D., & Linare, A. (2001). Synthesis and characterisation of MFI-type zeolites supported on carbon materials. *Microporous and mesoporous materials*, 42, 255-268.
- [21] Zhang, Y., Shamzhy, M., Kubů, M., & Čejka, J. (2022). Nanosponge hierarchical micro-mesoporous MFI zeolites as a high-performance catalyst for the hydroamination of methyl acrylate with aniline. *Microporous and Mesoporous Materials*, 341, 112087.
- [22] Tewfik, Sh. R., Sorour, M. H., Abulnour, A. M. G., Shaalan, H. F., Hani, H. A., El-Sayed, M. M. H., Abdelrahman, Y. O., Sayed, E. S., Mohamed, A. N., Al-Mansoup, A. A., & Shawky, N. A. (2020). *Membrane Materials Design Trends* (1st ed.). CRC Press, Taylor and Francis Group.
- [23] Elma, M., Rampun, E. L. A., Rahma, A., Assyaifi, Z. L., Sumardi, A., Lestari, A. E., Saputro, G. S., Bilad, M. R., & Darmawan, A. (2020). Carbon templated strategies of mesoporous silica applied for water desalination: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101520.