



Fabrication and Characterization of Tubular Composite Ceramic Membranes Using Green Materials for Water Treatment

E. Gholizadeh¹, A. A. Babaluo^{2*}

1- MSc. of Chemical Engineering, Tabriz University of Technology

2- Professor of Chemical Engineering, Tabriz University of Technology

Email: a.babaluo@sut.ac.ir

Abstract

In recent years, ceramic membranes have attracted the attention of industries and researchers due to their high mechanical, chemical, and thermal resistance, high porosity and permeability. The main aim of this research, is the production of alumina ceramic membranes by gel casting method for water purification. Based on the results, the manufactured ceramic membrane has 45% open porosity, defect free microstructure, pore size is below 700 nm, bulk density (g/cm^3) is 1.7, and bending strength is above 3.5 MPa. Performance evaluation of the tubular-shaped ceramic membranes compared to commercial tubular ceramic membranes, indicated that the flux of synthesized membrane was lower than that of the commercial samples, which is likely attributed to the presence of larger pores in the microstructure of the commercial membranes. The absence of larger pores in microstructure of the synthesized membrane confirms its superior performance in removing turbidity and microbial loading compared to commercial samples.

Received: 13 November 2024

Accepted: 18 February 2025

Page Number: 48-59

Keywords:

Ceramic Membrane,
Tubular Design,
Water and Wastewater
Treatment,
Gel Casting

Please Cite this Article Using:

Gholizadeh, E., & Babaluo, A. A. (2026). Fabrication and Characterization of Tubular Composite Ceramic Membranes Using Green Materials for Water Treatment. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(142), 48-59, [In Persian].



ساخت و مشخصه‌یابی غشاهای سرامیکی لوله‌ای کامپوزیتی با استفاده از مواد سبز برای تصفیه آب

ابراهیم قلیزاده^۱، علی اکبر بابالو^{۲*}

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی تبریز

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی تبریز

پیام‌نگار: a.babaluo@sut.ac.ir

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۸/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۳۰

شماره صفحات: ۴۸ تا ۵۹

کلیدواژه‌ها:

غشای سرامیکی،

طرح لوله‌ای،

تصفیه آب و پساب،

قالب‌ریزی ژل

در سال‌های اخیر غشاهای سرامیکی به دلیل مقاومت مکانیکی، شیمیایی و حرارتی بالا، همراه با تخلخل و شار عبوری مطلوب، محل توجه صنایع و محققان قرار گرفته است. بنابراین، هدف تحقیق حاضر تولید غشاهای سرامیکی آلومینایی با روش قالب‌ریزی ژل به منظور تصفیه آب بوده است. براساس نتایج حاصل، غشای سرامیکی ساخته شده، دارای ۴۵ درصد تخلخل باز، ریزساختاری عاری از هرگونه نقص، اندازه حفره‌های زیر ۷۰۰ نانومتر، چگالی ($1/7 \text{ g/cm}^3$) و استحکام خمشی بالای ۳/۵ مگاپاسگال بوده است. عملکرد غشاهای سرامیکی لوله‌ای شکل‌دهی شده با غشاهای سرامیکی لوله‌ای تجاری مقایسه شد. نتایج نشان داد که شار عبوری غشای سنتزی در مقایسه با نمونه‌های تجاری پایین‌تر است، که احتمالاً ناشی از وجود حفره‌های درشت‌تر در ریزساختار غشاهای تجاری است. وجود نداشتن حفره‌های بزرگ در ریزساختار غشای سنتزی دلیل عملکرد برتر آن در حذف کدورت و بار میکروبی در مقایسه با نمونه‌های تجاری است.

* تبریز، دانشگاه صنعتی، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

قلیزاده، ابراهیم، و بابالو، علی اکبر. (۱۴۰۴). ساخت و مشخصه‌یابی غشاهای سرامیکی لوله‌ای کامپوزیتی با استفاده از مواد سبز برای تصفیه آب، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴ (۱۴۲)، ۵۹-۴۸.

۱. مقدمه

فناوری مبتنی بر غشا به‌طور تدریجی در زمینه‌های مختلف، از جمله: صنعت آب، صنایع شیمیایی و دارویی، فراوری مواد غذایی و نوشیدنی، صنعت داروسازی و صنعت متالورژی استفاده می‌شود [۱]. با توجه به مواد مختلف غشایی مورد استفاده، فناوری جداسازی غشایی به غشاهای آلی و غشاهای معدنی طبقه‌بندی می‌شود. غشاهای آلی بیشتر، شامل غشاهای پلیمری است، در حالی که غشاهای معدنی از جنس‌هایی نظیر سرامیک، زئولیت و سایر مواد معدنی تشکیل شده‌است. غشاهای پلیمری تحت شرایط دمایی بالا و محیط‌های شیمیایی خورنده، عمر مفید کوتاهی دارند [۲]. بنابراین، در دهه‌های اخیر توجه زیادی به غشای سرامیکی شده که دارای مقاومت حرارتی، شیمیایی و مکانیکی بالایی برای مدت طولانی هستند. در اوایل دهه ۶۰ میلادی، غشای سرامیکی برای اولین بار برای تصفیه نوشیدنی‌ها و بازیابی عصاره آن‌ها [۳] و جداسازی گازها [۴] معرفی شد. مواد سازنده غشای سرامیکی به دو دسته مواد اکسید فلزی و غیراکسیدی تقسیم می‌شوند و بیشتر مواد سرامیکی مورد استفاده SiC ، ZrO_2 ، TiO_2 ، Al_2O_3 و یا ترکیبی از آن‌ها است [۵]. تاکنون، غشای سرامیکی تجاری با جنس‌های مختلف از آلومینا، سیلیکون کارباید و غیره تولید شده‌است [۶]. این مواد به دلیل پایداری ساختاری، شیمیایی و حرارتی بالا طرفدار پیدا کرده‌است. در سال‌های اخیر، غشاهای سرامیکی آلومینایی به‌طور قابل توجهی در فرایندهای جداسازی مختلف، مانند: ریزپالایش (میکروفیلتراسیون)، پالایش فراصوت (اولترافیلتراسیون) و نانوپالایش (نانوفیلتراسیون) توسعه یافته‌است [۷]. با این حال، لازم است که با ارائه بینش‌های نوین، چالش‌ها و راه‌کارهای پیشنهادی و چشم‌انداز آینده این غشاها در حوزه تصفیه آب و پساب صنعتی بررسی شود.

طبق یک گزارش پیش‌بینی [۸]، بازار غشای سرامیکی با نرخ رشد سالانه ترکیبی مورد انتظار (CAGR) ^۱ و رشد افزایشی به ترتیب ۱۲٪ و ۳/۱ میلیارد دلار به سرعت در حال رشد است. شرکت‌هایی در ایالات متحده، چین، ژاپن، فرانسه و آلمان وجود دارد که غشاهای سرامیکی را برای کاربردهای تجاری و آزمایشگاهی ارائه می‌کند. البته باید توجه داشت که به‌عنوان مثال، بیش از ۱۰۰ شرکت تازه تأسیس در چین، در تولید ماژول‌های غشایی سرامیکی UF/MF

1. Compound Annual Growth Rate

فعالیت دارند. از چندین شرکت پیش‌رو در تولید صنعتی غشای سرامیکی می‌توان به متاواتر ژاپن، نانو استون آمریکا، آی‌تی‌ان^۲ آلمان و پی‌دبلیو‌تی^۳ هلند و سمبرین گانمارک اشاره کرد که محصولات غشایی سرامیکی تولید شده این شرکت‌ها برای تصفیه آب‌های شیرین (آب‌های سطحی و زیرزمینی) و تصفیه پساب‌های صنعتی طراحی شده‌است. به‌عنوان مثال، طولانی‌ترین سامانه تصفیه آب غشایی سرامیکی در مقیاس بزرگ ($100000 m^3/d$) در ژاپن با استفاده از غشاهای سرامیکی ریزپالایش شرکت متاواتر ژاپن عملیاتی شده‌است. بزرگ‌ترین سامانه تصفیه آب با ظرفیت $180000 m^3/d$ در سنگاپور مبتنی بر غشاهای سرامیکی ساخت شرکت پی‌دبلیو‌تی هلند واقع شده‌است [۹، ۱۰]. توجه به این نکته مهم است که برای هر کشور، هزینه و خواص غشا متفاوت است. هزینه غشای سرامیکی را می‌توان با استفاده از مواد طبیعی مقرون به صرفه مانند کائولن [۱۱]، پیروفیلیت [۱۲] و دولومیت [۱۳] کاهش داد. با این حال، پایداری و جابه‌جایی این غشاهای مقرون به صرفه در طول عملیات چالش برانگیز است. بنابراین، تحقیق در مورد روش‌های ساخت و طراحی ماژول برای کاربردهای تجاری این نوع غشاها محل توجه محققان و دانشمندان است.

آماده‌سازی دوغاب اولین مرحله در طول فرایند ساخت غشای سرامیکی است که در ادامه شکل‌دهی و تف‌جوشی رخ می‌دهد [۱۴-۱۶]. از عمده‌ترین روش‌ها می‌توان به قالب‌ریزی اکستروژن^۴، شکل‌دادن نواری^۵، پرس پودری^۶، قالب‌گیری تزریقی^۷، فرایند رسوب بخار شیمیایی^۸، فرایند سل‌ژل^۹، قالب‌ریزی ژل^{۱۰} اشاره کرد. به دلیل این که روش قالب‌ریزی تأثیر مستقیمی بر روی ریزساختار و خصوصیات غشا دارد، باید از روش قالب‌ریزی مناسب برای مواد اولیه با خواص مختلف استفاده شود [۱۷]. فرایند قالب‌ریزی ژل، یکی از انواع فرایندهای کلونیدی است که با ویژگی‌های بارزی هم‌چون همگنی بالا، قابلیت تنظیم زمان تشکیل ژل، و استحکام

2. Metawater
3. Nanostone
4. ITN Nanovation
5. PWNT
6. Cembrane
7. Extrusion Casting
8. Tape Casting
9. Powder Pressing
10. Injection Casting
11. Chemical Vapor Deposition (CVD)
12. Sol-Gel Process
13. Gel casting

انجام گرفته‌است. به‌عنوان نمونه، بیاتی و همکاران (۲۰۰۷) موفق به تولید غشاهای سرامیکی با استفاده از مونومرهای آکریل‌آمید و متاکریلامید شدند. این پژوهش نشان داد که فناوری قالب‌ریزی ژل باتوجه به قابلیت انعطاف‌پذیری و کارایی بالا، ظرفیت فراوانی برای کاربردهای صنعتی در کشور دارد [۱۹].

کین و همکاران (۲۰۲۱) سامانه‌های جدید مبتنی بر HEMA و MBAM را برای کاهش سمیت و افزایش پایداری پیشنهاد داده‌اند [۲۵].

این پیشینه پژوهش بیانگر ظرفیت بالای روش قالب‌ریزی ژل برای توسعه کاربردهای جدید در صنایع مختلف، به‌ویژه در تولید قطعات با اشکال پیچیده و ویژگی‌های بهینه است.

لازم به ذکر است که اجرای فرایند قالب‌ریزی ژل آسان است و یک قطعه خام سرامیکی بدون نقص باکیفیت بالا، ایجاد و عملیات درمقیاس بزرگ را امکان‌پذیر می‌کند. بنابراین، این روش برای تهیه سرامیک‌های متخلخل با هندسه‌های پیچیده برجسته شده است. با این حال، یکی از چالش‌های اصلی این روش، استفاده از مونومرهای سمی، اتصال دهنده‌های عرضی، کاتالیزورها، و آغازگرهای گران قیمت است که هزینه‌ها و پیچیدگی فرایند را افزایش می‌دهند. در این پژوهش، یک سامانه قالب‌ریزی ژل جدید معرفی شده است که نیازی به استفاده از پلیمرهای سمی و گران قیمت ندارد و امکان تولید غشاهای سرامیکی را با هزینه کمتر فراهم می‌کند. این نوآوری، علاوه بر کاهش هزینه‌ها، سازگاری محیط زیستی فرایند را نیز بهبود می‌بخشد و آن را به‌عنوان یک گزینه جذاب برای تولید غشاهای سرامیکی درمقیاس صنعتی مطرح می‌کند.

۲. روش‌ها

در این پژوهش، برای ساخت غشاهای سرامیکی آلومینایی از فرایند قالب‌ریزی ژل استفاده شده است. ترکیبات آلی پلی‌ساکاریدی (با خلوص ۹۰٪) تولید شده با شرکت سیگما آلدریج^۵ با فرمول شیمیایی $(C_8H_{13}NO_3)_n$ به‌میزان مشخص بر مبنای پودر سرامیکی آلفا-آلومینا در آب یون‌زدایی شده حل می‌شود. سپس، پودر سرامیکی آلفا-آلومینا (با خلوص ۹۹٫۵٪) تولید شده در شرکت آلومینای ایران) در بیش از ۳۰ درصد حجمی به تعلیقی افزوده

بالای قطعه خام برای تولید سرامیک‌ها همراه است. این روش به‌عنوان یک روش مناسب و آسان برای تولید اشکال پیچیده با دقت بالا، بدون نیاز به تجهیزات پیچیده شناخته می‌شود که امکان ساخت قطعات پیشرفته سرامیکی را فراهم می‌کند [۱۸، ۱۹]. قالب‌ریزی ژل فرایند جدیدی مبتنی بر روش‌های برگرفته از صنعت سرامیک‌های سنتی و صنعت پلیمر است. دوغاب حاوی ذرات سرامیکی که در محلولی مونومری پخش شده است، درون قالبی ریخته می‌شود و این مونومر برای تشکیل فاز پیوندی ژل‌گونه که ذرات را ثابت نگه می‌دارد، پلیمریزه و ژل می‌شود. این سامانه در حالت مرطوب از قالب خارج شده، سپس با تبخیر مایع، خشک می‌شود. در مرحله بعد، افزودنی‌های آلی با اعمال حرارت، سوزانده شده، در نهایت، نمونه تحت فرایند تف‌جوشی قرار می‌گیرد [۱۸، ۲۰].

روش قالب‌ریزی ژل یکی از فناوری‌های نوین در تولید قطعات سرامیکی است که اولین بار به دست جینی^۱ و همکاران در اواخر قرن بیستم معرفی شد. این روش، امکان تولید قطعات پیچیده با دقت بالا را فراهم می‌کند و با استفاده از مونومرها و افزودنی‌های خاص، خواص مکانیکی و یک‌نواختی ساختار نمونه‌ها را بهبود می‌بخشد [۲۱]. به‌عنوان مثال، مطالعات دنگ و لیو^۲ (۲۰۲۳) نشان داد که با بهینه‌سازی فرایند قالب‌ریزی ژل و کاهش گرانروی دوغاب، می‌توان به قطعات سرامیکی با استحکام خمشی بالا دست یافت [۲۲].

افزودن نانوذرات به ترکیب ژل‌ریزی یکی دیگر از زمینه‌های پژوهشی مهم است. در این راستا، کائیم کیت^۳ و همکاران (۲۰۲۰) تولید لوله‌های آلومینایی را برای ریزپالایش، با استفاده از قالب‌ریزی ژل مبتنی بر آگار و خشک کردن به کمک استون بررسی کردند. این غشاهای دارای منافذ کنترل شده و خواص مکانیکی مناسب هستند [۲۳].

غشاهای سرامیکی آلفا آلومینایی به دلیل خواص برتر مکانیکی، شیمیایی و حرارتی، از جمله موضوعات برجسته در این حوزه هستند. براندس^۴ و همکاران (۲۰۱۴) پژوهشی در زمینه ساخت غشاهای آلومینایی با اندازه منافذ تنظیم‌پذیر برای پالایش فراصوت و ریزپالایش انجام دادند. این پژوهش از فرایند قالب‌ریزی ژل و زیست‌پلیمر آلژینات بهره برده است [۲۴].

در زمینه بومی‌سازی این فناوری، تلاش‌های ارزشمندی در ایران

1. Janney
2. Deng, Liu
3. Kaemkit
4. Brandes

5. Qin
6. Sigma-Aldrich

که W_1 ، W_2 و W_3 به ترتیب وزن نمونه خشک، وزن نمونه خشک قرار گرفته در داخل مایع (آب یا الکل) و وزن نمونه مرطوب شده، ρ_L چگالی مایع و d چگالی نسبی قطعه که برابر نسبت چگالی توده به چگالی نظری است. آزمایش نقطه‌ی حباب براساس استاندارد (F316) ASTM برای تعیین قطر حفره‌های عبورپذیر، به کار گرفته شد. در این روش از یک سیال مانند آب برای خیس کردن قطعه استفاده شد. با اعمال نیروهای سینتیکی و کشش سطحی برای حباب‌گازی که از حفره‌های غشاهای سرامیکی خیس شده خارج می‌شود، شعاع حفره‌ها با استفاده از معادله‌ی واشبرن (۴) به دست آمد.

$$r \cdot \Delta P = 2\gamma \cos \theta \quad (4)$$

که r شعاع حفره باز شده در اختلاف فشار ΔP ، γ کشش سطحی مایع خیس‌کننده قطعه و θ زاویه مایع خیس‌کننده با سطح است. برای تعیین رفتار مکانیکی غشای سنتزی تحت بارگذاری خمشی و محاسبه خواص مکانیکی از جمله مدول خمشی و استحکام نهایی آن، آزمون استحکام مکانیکی خمشی سه نقطه‌ای با استفاده از دستگاه آزمون فشار یونیورسال^۵ ساخت شرکت سنتام^۶ ایران طبق استاندارد ASTM D790 انجام گرفت. (جدول (۱))

جدول ۱. مشخصات نمونه استفاده شده در آزمون استحکام مکانیکی خمشی سه نقطه‌ای.

Table 1. Specifications of the used sample for 3-point bending strength test.

Specification	Thickness	Width	Gauge Length	Speed
Value	8.31 mm	22.5 mm	25 mm	2.5 mm/min

عملکرد غشاها در حذف کدورت و بار میکروبی با استفاده از آزمون باکتری‌شناسی در آزمایشگاه تخصصی شرکت آبفای استان آذربایجان شرقی به شماره گزارش M0211047 انجام گرفت. برای انجام آزمون کدورت و بار میکروبی، پس از آماده‌سازی اتصالات و ماژول کردن غشاهای سرامیکی لوله‌ای (شکل (۱))، با اعمال فشار ناشی از پمپ، آب یون‌زدایی شده به مدت ۱ ساعت از آن‌ها عبور داده شد تا از وجود هرگونه ذره اضافی احتمالی در غشاها و حفره‌های آن‌ها اطمینان حاصل شود. برای انجام نمونه‌گیری از

می‌شود. برای پایدارسازی سامانه کلئیدی، از پلی‌آکرلیک اسید (PAA) با وزن مولکولی ۱۰۰۰۰۰ گرم بر مول و خلوص ۹۸٪ تولید شده شرکت سیگماآلد ریچ استفاده شد. این پلی‌الکترولیت به‌عنوان یک پایدارکننده آنیونی، با ایجاد دافعه الکترواستریکی بین ذرات، از تجمع آن‌ها جلوگیری کرد. پایدارکننده پلی‌الکترولیتی به‌میزان بهینه ۰/۳ میلی‌لیتر به ازای ۱۰۰ گرم پودر، به تعلیقی اضافه می‌شود. محلول با همزن مکانیکی در دمای محیط به هم زده می‌شود تا کاملاً یکنواخت شود. تعلیقی تهیه شده در قالب لوله‌ای (قطر داخلی ۵۰ mm، قطر خارجی ۵۵ mm، طول ۲۵۰ mm) قالب‌ریزی شده، سپس قطعه خام زل شده از قالب خارج می‌شود. در ادامه عملیات حرارتی که شامل خشک کردن، خارج کردن ترکیبات آلی از ساختار غشا و تفجوشی در کوره ۱۴۰۰ °C است، انجام می‌شود.

بررسی اندازه ذرات پودرهای سرامیکی با استفاده از دستگاه آنالیز اندازه ذرات لیزری ساخت آلمان^۱ انجام گرفت. این روش به منظور تعیین اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات در نمونه‌های پودری به کار گرفته شد. با استفاده از پراش سنج پودر پرتو ایکس^۲ با یک تک‌رنگ پرتو پراش و تابش آفلتر شده با نیکل ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)، ولتاژ ۴۵ کیلوولت و شدت جریان ۳۰ میلی‌آمپر، نتایج XRD به دست آمد. الگوهای پراش ایکس (XRD) با زاویه 2θ بین ۱۰ درجه و ۸۰ درجه اسکن شد و زمان شمارش ۱/۰ ثانیه در هر مرحله زاویه (۰/۲ درجه) بود. ریزساختار غشاها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت تسکان^۳ جمهوری چک بررسی شد. چگالی و میزان تخلخل از مشخصه‌های مهم مواد متخلخل محسوب می‌شود. این دو خاصیت عمدتاً براساس اصل جابه‌جایی سیال ارشمیدس، اندازه‌گیری می‌شوند. این آزمایش طبق استاندارد (D3800) ASTM، برای تعیین میزان تخلخل بسته و باز و چگالی نسبی (نسبت چگالی توده به چگالی نظری) قطعات تفجوشی شده با توجه به چگالی نظری آلومینا (3.98 gr/cm^3) مطابق معادلات زیر انجام شده است.

$$\rho_b = \frac{W_1 \rho_L}{W_3 - W_2} \quad (\rho_b) \text{ چگالی توده} \quad (1)$$

$$P_o = \frac{W_3 - W_1}{W_3 - W_2} \quad (P_o) \text{ تخلخل باز} \quad (2)$$

$$P_c = 1 - d - P_o \quad (P_c) \text{ تخلخل بسته} \quad (3)$$

1. Analysette22 NanoTec Analysette22 NanoTec
2. XPERT MPD-PRO
3. Cuka
4. MIRA3-FEG TESCAN

5. Universal Testing Machine (UTM)
6. SANTAM

غشاهای M_2 و M_3 ، غشاهای سرامیکی لوله‌ای تجاری هستند؛ این غشاها به ترتیب ساخت شرکت چینی کوچین^۱ و شرکت تایوانی آکواپرو^۲ (تحت لیسانس آمریکا) هستند.

۳. نتایج و بحث

۳-۱ ارزیابی مشخصات غشا

۳-۱-۱ اندازه ذرات

توزیع اندازه ذرات (PSD) برای تعیین متوسط اندازه ذرات پودر سرامیکی اولیه مورد استفاده برای ساخت غشاها انجام شد. توزیع اندازه ذرات و اندازه متوسط ذرات پیش سازها به شدت بر تخلخل و اندازه متوسط حفره‌ها تأثیر می‌گذارد. ذرات ریزتر، غشایی با اندازه حفره‌های کوچک‌تر و توزیع اندازه حفره‌های باریک تولید می‌کنند؛ در حالی که ذرات درشت‌تر، اندازه متوسط حفره‌های خود را افزایش می‌دهند [۲۶]. اندازه ذرات بین ۱ تا ۱۰ میکرومتر متغیر است و اغلب اندازه ذرات در محدوده ۳ تا ۴ میکرون قرار دارد (شکل (۲)). اندازه‌های بالای ۱۰ میکرومتر به ذراتی مربوط می‌شود که به دلیل عوامل مختلفی مانند نیروهای بین ذره‌ای، رطوبت و یا شرایط محیطی به یکدیگر متصل می‌شوند. این فرایند می‌تواند تأثیرات قابل توجهی بر خواص فیزیکی و شیمیایی پودرها و در نتیجه، بر کیفیت و عملکرد غشاهای تولیدی داشته باشد.

۳-۱-۲ ساختار بلوری

همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شده است، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه غشای تولید شده در مقایسه با الگوی استاندارد آلفا آلومینا، ساختار بلوری آن را در نمونه غشای سنتزی بدون حضور ساختارهای آریخت و یا ناخالصی‌های احتمالی، تأیید می‌کند.

۳-۱-۳ ریزساختار و ریخت‌شناسی

تصاویر SEM از سطح غشای سنتزی، در شکل (۴) نشان داده شده است. ساختار ظاهری پودر اولیه بر ساختار غشاها تأثیر مستقیم دارد [۲۷]. این تصاویر نمایانگر ریزساختارهای یکنواخت در سطح غشای نهایی است که کاملاً عاری از هرگونه نقص و ترک است. غشاها سطوح بدون ترک با ریختمان مناسب را

1. KOCHIN
2. AQUAPRO
3. Morphology



شکل ۱. غشاهای لوله‌ای M_1 ، M_2 و M_3 ماژوله شده برای آزمون کدورت‌سنجی.

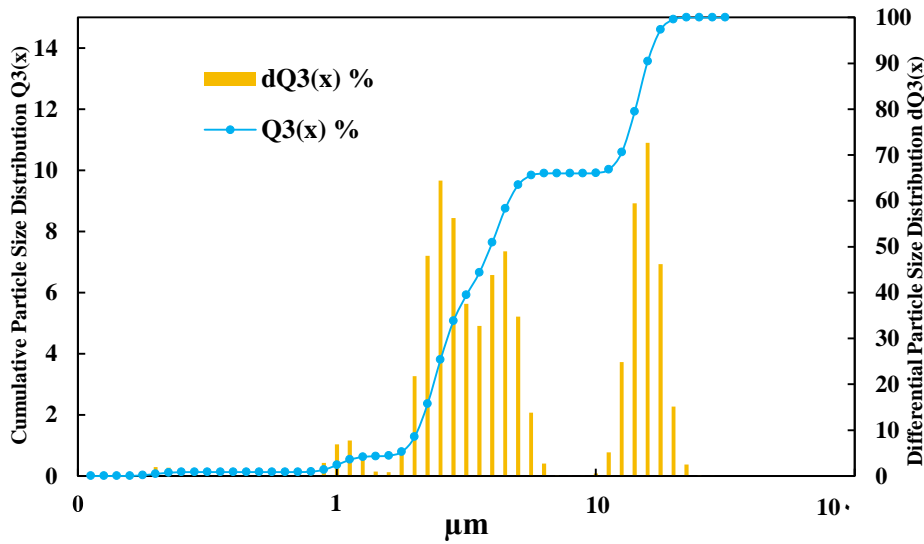
Figure 1. M_1 , M_2 and M_3 modular tubular membranes for turbidity testing.

جریان آب عبور داده شده از غشاها، مخزن پمپ از نمونه آب چاه پر شد و با روشن کردن پمپ، با اعمال فشار بر روی خوراک ورودی در ماژول‌های غشاها، جریان خوراک از حفره‌های غشاها عبور داده شد و سپس، با استفاده از ظروف مخصوص انجام آزمون کدورت‌سنجی، از آب عبور یافته از غشاها نمونه‌گیری انجام شد. در ادامه، جریان محلول ضد عفونی، از غشاها به مدت زمان ۳ ساعت عبور داده شد. این کار برای صحت نتایج آزمون بار میکروبی ضروری است و باید با نهایت دقت انجام گیرد. از همین رو، انجام این فرایند باید در فضای کاملاً تمیز و عاری از هرگونه آلودگی انجام گیرد. حال برای نمونه‌گیری در ظروف مخصوص آزمون بار میکروبی با روش مخصوص آن نمونه‌گیری انجام شد. نامگذاری غشاهای این تحقیق در جدول (۲) ارائه شده است.

جدول ۲. مشخصات غشاهای سرامیکی لوله‌ای ارزیابی شده در این تحقیق.

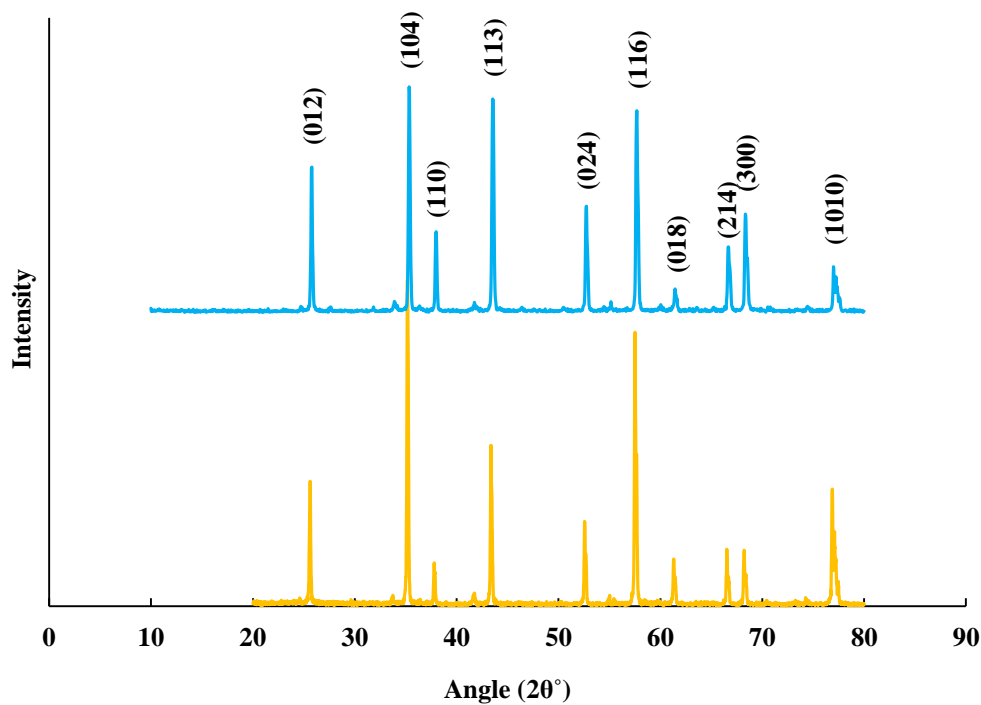
Table 2. Characteristics of tubular ceramic membranes evaluated in this research.

Row	Brevity	Membrane type
1	M_1	This work
2	M_2	Commercial 1
3	M_3	Commercial 2



شکل ۲. توزیع اندازه ذرات پودر سرامیکی استفاده شده برای سنتز غشای M_1 .

Figure 2. Particle size distribution of ceramic powder used for the synthesis of M_1 membrane.

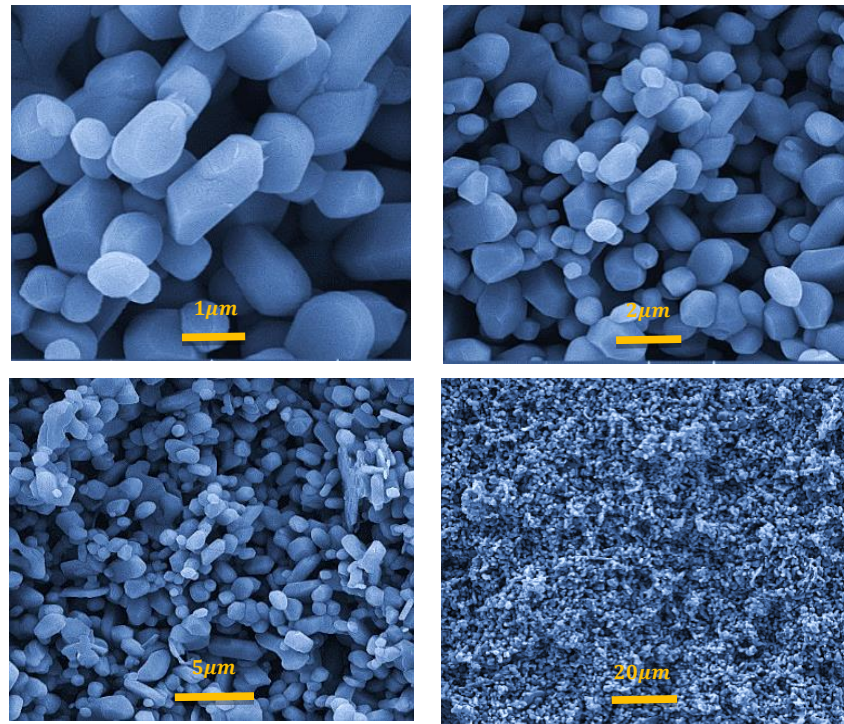


شکل ۳. الگوی XRD از نمونه غشای سنتزی (رنگ آبی و بالا) به همراه الگوی استاندارد آلفا-الومینا (رنگ زرد و پایین).

Figure 3. XRD pattern of the synthesized membrane sample (blue color, top) and along with the alpha-alumina standard pattern (yellow color, down).

و کارایی غشاها در فرایندهای جداسازی و تصفیه آب کمک می‌کنند و نشان‌دهنده ظرفیت بالای این غشاها برای کاربرد در حوزه تصفیه آب و پساب است.

نشان دادند. غشاها دارای بافت متخلخل مناسبی هستند. نکته قابل توجه در تصاویر ارائه شده، توزیع یکنواخت حفره‌های متعدد در ریزساختار قطعه است که نشان‌دهنده وجود درصد مناسبی از تخلخل در این غشاها است. این ویژگی‌ها به قابلیت نفوذ



شکل ۴. تصاویر SEM غشای M₁ به ترتیب در بزرگ‌نمایی‌های مختلف (۱۰۰۰x تا ۲۰۰۰۰x).

Figure 4. SEM images of M₁ membrane at different magnifications (1000x to 20000x), respectively.

حفره‌ها در این خصوص نقش کلیدی خواهد داشت که در بخش بعدی بیشتر ارزیابی می‌شود.

جدول ۳. نتایج تخلخل غشای سنتزی (آزمون ارشمیدس).

Table 3. The synthesized membrane porosity results (Archimedes test).

Row	Membrane	Bulk Density (g/cm ³)	Open Porosity	Closed Porosity	Relative Density
1	M ₁	1.7	0.45	0.12	0.43

۳-۱-۵ استحکام مکانیکی

دو نیاز اصلی برای غشاهای سرامیکی، نفوذپذیری بالا [۳۰] و استحکام مکانیکی بالا [۳۱] است. در این غشاهای، اندازه ذرات پودر سرامیکی بر نفوذپذیری، مقاومت خمشی و استحکام مکانیکی تأثیر مستقیم می‌گذارد. نتایج آزمون سه نقطه‌ای خمشی نشان داد که استحکام خمشی غشای سنتزی بالای ۳/۶۲ مگاپاسکال است (جدول (۴)). این مقدار نشان‌دهنده استحکام مکانیکی خوب است [۳۲] و غشا را در برابر تنش‌های مکانیکی و فشارهای عملیاتی مقاوم می‌سازد. با توجه به این میزان استحکام خمشی و تعادل موجود

۳-۱-۴ تخلخل غشاها

نتایج مربوط به تخلخل غشای سنتزی در جدول (۳) گزارش شده است. چگالی توده غشای M₁، ۱/۷ گرم بر سانتی‌متر مکعب به دست آمد که نشان‌دهنده این است که غشای سرامیکی ساخته شده تراکم متوسطی دارد. این چگالی برای غشاهای سرامیکی، که هم نیاز به استحکام مکانیکی و هم به نفوذپذیری مناسب دارند، مطلوب به نظر می‌رسد [۲۸]. چگالی نشان‌دهنده تعادل بین تخلخل و تراکم است که بر عملکرد غشا در تصفیه آب تأثیر مستقیم دارد. تخلخل باز برای غشای سنتز شده ۴۵٪ حساب شد که در مقایسه با مقدار گزارش شده در مرجع [۲۹] (۳۶/۹)، مقدار بالاتری را نشان می‌دهد و این موضوع بیانگر عملکرد بهتر غشای سنتزی حاضر برای استفاده به عنوان غشای سرامیکی است. این مقدار تخلخل باز، نشان‌دهنده وجود حفره‌هایی در غشا است که به آب اجازه عبور می‌دهند. تخلخل باز بالاتر به معنای نفوذپذیری بیشتر غشا و کارایی بالاتر در تصفیه آب است. مقدار ۴۵٪ برای غشای سرامیکی مناسب به نظر می‌رسد، چراکه می‌تواند تعادل خوبی بین جریان عبوری و توانایی جداسازی آلاینده‌ها ایجاد کند. البته باریک بودن توزیع اندازه

1. Open Porosity

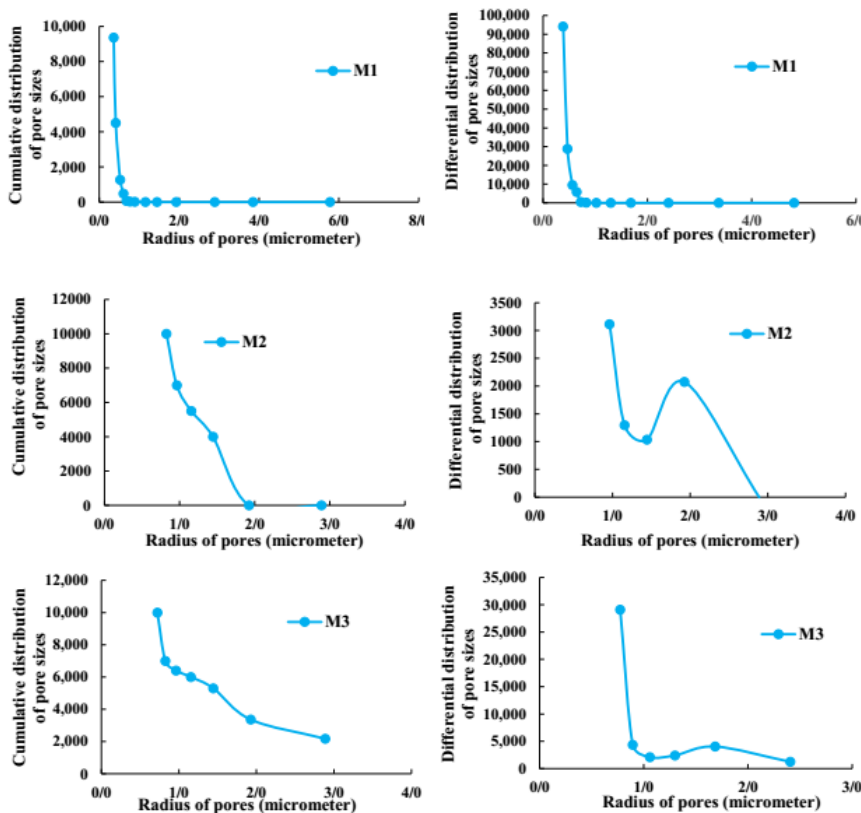
بین نفوذپذیری و مقاومت خمشی، می‌توان نتیجه‌گرفت که غشاهای سرامیکی با این ویژگی‌ها برای بسیاری از کاربردهای صنعتی و تحقیقاتی عملکرد مناسبی خواهد داشت. بنابراین، اندازه ذرات پودر سرامیکی و توزیع آن باید به‌طور دقیق انتخاب‌شود تا این تعادل، حفظ و عملکرد بهینه غشا فراهم‌شود.

جدول ۴. نتایج آزمون استحکام مکانیکی غشای سنتز شده.

Table 4. The results of the mechanical strength test of the synthesized membrane.

Results	Value
Force (N)	-150.1
Extension (mm)	-0.1844
Stress (MPa)	-0.8028
Energy (J)	1.7537
Bending St. (MPa)	-3.6227
Time (Min)	0:4.63

۳-۱-۶ شگرد نقطه حباب
 نتایج حاصل از آزمایش نقطه حباب (شکل (۵)) نشان می‌دهد که اولین حباب گاز در غشای M₁ با اختلاف فشار ۱/۵ × ۱۰^۵ نیوتون بر متر مربع از غشاهای سرامیکی لوله‌ای خیس شده با آب مقطر خارج می‌شود، با توجه به این که کشش سطحی آب ۷۱/۴ × ۱۰^{-۳} نیوتن بر متر است، اندازه شعاع بزرگ‌ترین حفره نفوذپذیر در این قطعات برابر ۶۴۰ نانومتر حساب شده است؛ در حالی که برای غشای M₂ و M₃ که غشای تجاری خارجی هستند، اولین حباب در فشارهای کمتر از ۱ بار مشاهده شده و اندازه بزرگ‌ترین حفره‌های باز این غشاهای تجاری در حد میکرومتر است. از نتایج حاصل، می‌توان نتیجه‌گرفت که غشای سنتزی از توزیع اندازه حفره‌های باریک‌تری برخوردار است، در حالی که توزیع اندازه حفره‌های بزرگ‌تر در ساختار غشاهای تجاری می‌تواند روی عملکرد آن‌ها در تصفیه آب تاثیرگذار باشد. در آزمایش نقطه حباب فشار تا حداکثر فشار ممکن (۴ بار) افزایش یافت؛ ولی هیچ‌گونه نقصی در قطعات ایجاد نشد که نمایانگر وجود استحکام مکانیکی مطلوب در غشاهای سرامیکی است.



شکل ۵. توزیع تجمعی و دیفرانسیلی اندازه حفره‌های غشاهای M₁، M₂ و M₃.

Figure 5. Cumulative and differential distribution of pore sizes of M₁, M₂ and M₃ membranes.

۲-۳ عملکرد غشا

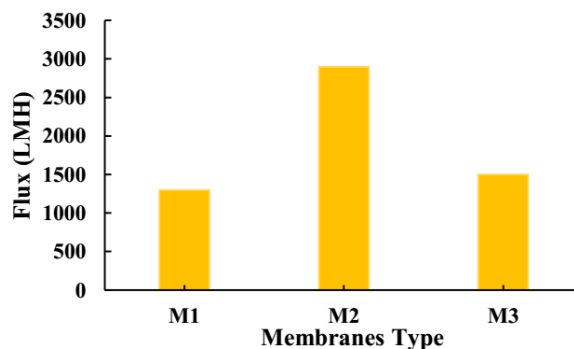
۱-۲-۳ شار عبوری آب خالص

در طراحی و ساخت غشاهای سرامیکی، همواره باید تعادلی بین تراوایی و عملکرد جداسازی برقرار کرد. افزایش تراوایی از یک سو می‌تواند به افزایش بهره‌وری سامانه کمک کند، اما از سوی دیگر، می‌تواند عملکرد جداسازی را کاهش دهد. بنابراین، انتخاب غشای مناسب باید براساس نیازهای خاص فرایند و شرایط عملیاتی انجام شود. همان‌طور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، M_2 در فشار ۰/۴ بار عملکرد به مراتب بهتری دارد و به دلیل حفره‌های بزرگ‌تر، تراوایی بالایی ارائه می‌دهد. این ویژگی می‌تواند در کاربردهایی که به حجم بالای جریان و حذف ذرات معلق نیاز دارند، بسیار مفید باشد، اما می‌تواند در کاربردهای حساس به جداسازی میکروبی چالش‌ساز باشد. در فشار ۱ بار، شار عبوری غشاهای M_1 ، M_2 و M_3 به ترتیب ۱۳۰۰، ۲۹۰۰ و ۱۵۰۰ حساب شده است. چنان‌که اشاره شد؛ شار عبوری بالا زمانی می‌تواند مطلوب باشد که غشا عملکرد مطلوبی را

در حذف آلاینده‌های آب به‌ویژه آلاینده‌های میکروبی و کدورت نشان‌دهد که در بخش بعدی به این مهم بیشتر پرداخته می‌شود.

۲-۲-۳ میزان حذف کدورت آب

حد مجاز کدورت آب آشامیدنی باکیفیت بالا، باید کمتر از ۱ NTU باشد. براین اساس، از نمونه آب تهیه‌شده از یک منبع آب چاه با کدورت ۱/۴۳ NTU، به‌عنوان خوراک برای ارزیابی عملکرد غشاهای سرامیکی لوله‌ای M_1 ، M_2 و M_3 استفاده شد. نتایج حاصل از آزمون کدورت‌سنجی، حاکی از آن است که غشای سرامیکی سنتز شده در این پژوهش (غشای M_1)، کدورت ۱/۴۳ NTU را به ۰/۵۵ NTU رسانده بود؛ درحالی‌که کدورت دو غشای سرامیکی خارجی (M_2 ، M_3) به ترتیب ۰/۸۹ NTU و ۰/۶ NTU بود. اگرچه همه مقادیر سه غشا از حد مجاز آب آشامیدنی پایین‌تر بود؛ اما مقدار پایین کدورت آب تصفیه‌ای با غشای سرامیکی M_1 خود دلیلی بر عملکرد مطلوب‌تر این غشا (M_1) است.



شکل ۶. شار عبوری غشاهای M_1 ، M_2 و M_3 در فشار یک بار.

Figure 6. Water fluxes of M_1 , M_2 and M_3 membranes at 1 bar pressure.

جدول ۵. نتایج آزمون‌های کدورت و بار میکروبی غشاها.

Table 5. Turbidity and microbial loading results of Membranes.

Row	Sample Code	Sampling Place	pH	Turbidity (NTU)	Total Coliform	Fecal Coliform	Thermoturcic E. coli	Result	HPC
1	211047001	Feed	8.56	1.43	13	<1.8	<1.8	Contaminated	300
2	211047002	M_1	8.32	0.55	<1.8	<1.8	<1.8	Clean	1
3	211047003	M_2	8.43	0.6	<1.8	<1.8	<1.8	Clean	1
4	211047004	M_3	8.44	0.89	<1.8	<1.8	<1.8	Clean	20

۳-۲-۳ حذف بار میکروبی

خودراک این آزمون، از آب منبع چاه دارای کدورت NTU ۱/۴۳ که میزان آلودگی هتروتروف^۱ و کل کلیفرم‌های آن به ترتیب ۳۰۰ و ۱۳ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده، تهیه شد. برای انجام این آزمون، سه نوع غشای لوله‌ای سرامیکی با محلول ۶ درصد وزنی آب اکسیژنه ضد عفونی شد. نتایج آلودگی هتروتروف نشان می‌دهد که غشای تجاری M₃ به دلیل داشتن حفره‌های بزرگ‌تر نتوانسته این نوع آلودگی‌ها را به‌طور مناسب حذف کند. این ویژگی ممکن است به نفوذ بیشتر و در نتیجه، افزایش آلودگی در آب تصفیه‌شده با این غشای منجر شود. با در نظر گرفتن نتایج آزمون‌های کدورت‌سنجی و آلودگی میکروبی، بهترین عملکرد برای غشاهای M₁ و M₂ حاصل شد که از شار عبوری نسبتاً یکسانی برخوردار بودند. این نشان‌دهنده توانایی بالای این غشاهای در جداسازی و تصفیه آلودگی‌های میکروبی است که می‌تواند اهمیت طراحی و انتخاب غشای مناسب را در فرایندهای تصفیه آب، بیش از پیش نشان دهد.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، غشای سرامیکی لوله‌ای آلومینایی با ریزساختارهای کنترل شده تهیه شد. قالب‌ریزی ژل، به‌عنوان روشی مناسب و با بازدهی بالا، برای ساخت غشاهای سرامیکی با مشخصه‌های مطلوب (تخلخل باز (۴۵ درصد حجمی) و استحکام مکانیکی بالا (بالای ۳/۵ مگا پاسکال)، ریزساختارهای عاری از هرگونه نقص، اندازه حفره‌های زیر میکرونی (کمتر از ۷۰۰ نانومتر) و توزیع باریکی از اندازه حفره‌ها) به کار گرفته شد. این غشاهای علاوه بر ساختار بلوری و ریزساختار یکنواخت، از عملکرد مطلوبی در حذف کدورت و بار میکروبی آب شرب در مقایسه با نمونه‌های غشاهای خارجی برخوردار بودند که نویدی برای امکان تجاری‌سازی این نوع غشاهای است.

۵. تشکر و قدردانی

بدین وسیله از مدیریت دانشگاه صنعتی تبریز و دانشکده مهندسی شیمی و مرکز تحقیقات مواد نانو ساختار به سبب فراهم کردن زیرساخت‌های لازم برای انجام این تحقیق، صمیمانه قدردانی می‌شود.

1. Heterotroph
2. Total Choliform

مراجع

- [1] Shehata, N., Egirani, D., Olabi, A., Inayat, A., Abdelkareem, M. A., Chae, K.-J., and Sayed, E. T. (2023). Membrane-based water and wastewater treatment technologies: Issues, current trends, challenges, and role in achieving sustainable development goals, and circular economy. *Chemosphere*, 320, 137993.
- [2] Mohammadluo, T., Babaluo, A. A., and Khoshfetrat, A. B. (2013). Evaluation of Membrane Technology Performance in Whey Protein Separation: A Comparison of Polymeric and Ceramic Membranes. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 12(66), [In Persian].
- [3] Finnigan, T. and Skudder, P. (1989). Using ceramic microfiltration for the filtration of beer and recovery of extract. *Filtration & separation*, 26(3), 198-200.
- [4] Hanley, H. (1966). Thermal transpiration measurements on a porous ceramic. *Transactions of the Faraday Society*, 62, 2395-2402.
- [5] Li, K. (2007). *Ceramic membranes for separation and reaction*. John Wiley & Sons.
- [6] Wei, Z., Hou, J., and Zhu, Z. (2016). High-aluminum fly ash recycling for fabrication of cost-effective ceramic membrane supports. *Journal of Alloys and Compounds*, 683, 474-480.
- [7] Davoudi Darzi, S., Hashemi Nasr, F., Sadeghi, F., and Khalili Garkani, A. H. (2022). Utilization of Membrane Processes in Providing and Developing Sustainable Water and Energy. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 21(121), 33-54. <https://doi.org/10.22034/ijche.2021.287383.1116>, [In Persian].
- [8] Altmann, T., Rousseva, A., Vrouwenfelder, J., Shaw, M., and Das, R. (2023). Effectiveness of ceramic ultrafiltration as pretreatment for seawater reverse osmosis. *Desalination*, 564, 116781.
- [9] Galjaard, G., Clement, J., Ang, W. S., and Lim, M. H. (2012). Ceramac@-19 demonstration plant ceramic microfiltration at Choa Chu Kang Waterworks. *Water Practice and Technology*, 7(4), wpt2012087.
- [10] Asif, M. B. and Zhang, Z. (2021). Ceramic membrane technology for water and wastewater treatment: A critical review of performance, full-scale applications, membrane fouling and prospects. *Chemical Engineering Journal*, 418, 129481.
- [11] Hubadillah, S. K., Othman, M. H. D., Matsuura, T., Ismail, A., Rahman, M. A., Harun, Z., Jaafar, J., and Nomura, M. (2018). Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review. *Ceramics International*, 44(5), 4538-4560.

- [12] Jeong, Y., Cho, K., Kwon, E. E., Tsang, Y. F., Rinklebe, J., and Park, C. (2017). Evaluating the feasibility of pyrophyllite-based ceramic membranes for treating domestic wastewater in anaerobic ceramic membrane bioreactors. *Chemical Engineering Journal*, 328, 567-573.
- [13] Malik, N., Bulasara, V. K., and Basu, S. (2020). Preparation of novel porous ceramic microfiltration membranes from fly ash, kaolin and dolomite mixtures. *Ceramics International*, 46(5), 6889-6898.
- [14] Li, C., Sun, W., Lu, Z., Ao, X., and Li, S. (2020). Ceramic nanocomposite membranes and membrane fouling: A review. *Water Research*, 175, 115674.
- [15] Ishak, N. F., Hashim, N. A., Othman, M. H. D., Monash, P., and Zuki, F. M. (2017). Recent progress in the hydrophilic modification of alumina membranes for protein separation and purification. *Ceramics International*, 43(1), 915-925.
- [16] Chi, Y., Chong, J. Y., Wang, B., and Li, K. (2020). Pristine graphene membranes supported on ceramic hollow fibre prepared via a sacrificial layer assisted CVD approach. *Journal of Membrane Science*, 595, 117479.
- [17] Wang, Y., Ma, B., Ulbricht, M., Dong, Y., and Zhao, X. (2022). Progress in alumina ceramic membranes for water purification: status and prospects. *Water Research*, 226, 119173.
- [18] Omatete, O. O., Janney, M. A., and Nunn, S. D. (1997). Gelcasting: from laboratory development toward industrial production. *Journal of the European Ceramic Society*, 17(2-3), 407-413.
- [19] Kokabi, M., Babaluo, A. A., and Barati, A. (2006). Gelation process in low-toxic gelcasting systems. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(15), 3083-3090.
- [20] Montanaro, L., Coppola, B., Palmero, P., and Tulliani, J.-M. (2019). A review on aqueous gelcasting: A versatile and low-toxic technique to shape ceramics. *Ceramics International*, 45(7), 9653-9673.
- [21] Janney, M. A., Omatete, O. O., Walls, C. A., Nunn, S. D., Ogle, R. J., and Westmoreland, G. (1998). Development of low- toxicity gelcasting systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(3), 581-591.
- [22] Deng, Z. and Liu, R. *Research on the gel casting process and flexural strength of high-stability alumina ceramics*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2023. IOP Publishing.
- [23] Kaemkit, R., Vichaphund, S., and Lertwittayanon, K. (2020). Fabrication of Low Cost Alumina Tube through Agar Gelcasting for Membrane Microfiltration. *Journal of Applied Membrane Science & Technology*, 24(2).
- [24] Brandes, C., Treccani, L., Kroll, S., and Rezwan, K. (2014). Gel casting of free- shapeable ceramic membranes with adjustable pore size for ultra- and microfiltration. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(5), 1393-1401.
- [25] Qin, Z., Xu, W., Ling, J., Mu, T., and Zhou, Y. (2021). Preparation of HEMA gel-casted SiC ceramics combined with LPS sintering. *Ceramics International*, 47(7), 10050-10056.
- [26] Emani, S., Uppaluri, R., and Purkait, M. K. (2013). Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for mosambi juice clarification. *Desalination*, 317, 32-40.
- [27] Nandi, B., Uppaluri, R., and Purkait, M. (2008). Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications. *Applied Clay Science*, 42(1-2), 102-110.
- [28] Taha, M., Abdel-Ghafar, H., Amin, S. K., Ali, M., Mohamed, E., and Mohamed, F. (2024). Development of low-cost ceramic membranes from industrial ceramic for enhanced wastewater treatment. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-16.
- [29] Madrigal, J. R., García-Galán, M. A., Guiberteau, F., Candelario, V. M., and Ortiz, A. L. (2024). Novel B4C supports for ceramic membrane filtration. *Ceramics International*, 50(23), 50436-50443.
- [30] Xu, X., Liu, X., Wu, J., Zhang, C., Tian, K., and Yu, J. (2021). Effect of preparation conditions on gas permeability parameters of porous SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(6), 3252-3263.
- [31] Ji, Z., Li, M., Su, L., and Pei, Y. (2020). Porosity, mechanical strength and structure of waste-based geopolymer foams by different stabilizing agents. *Construction and Building Materials*, 258, 119555.
- [32] Abdullayev, A., Bekheet, M. F., Hanaor, D. A., and Gurlo, A. (2019). Materials and applications for low-cost ceramic membranes. *Membranes*, 9(9), 105.