

## key words

Oxygen/nitrogen separation  
Polysulfone  
Neodymium  
Magnetic mixed-matrix  
membranes  
Magnetic separation module

# Investigation the performance of Polysulfone/ Neodymium Magnetic Mixed-Matrix Membranes for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation

Saba Raveshiyan<sup>1</sup>, Javad Karimi-Sabet<sup>2\*</sup>, Seyed Saeid Hosseini<sup>1,3\*</sup>

- 1.Membrane Science and Technology Research Group, Department of Chemical Engineerin, Tarbiat Modares University, Tehran,Iran
2. Material and Nuclear Fuel Research School (MNFRS), Nuclear Science and Technology Research Institute (NSTRI),Tehran, Iran
- 3.Nanotechnology and Water Sustainability Research Unit, College of Science, Engineering and Technology, University of South Africa, Johannesburg, South Africa

## Abstract

**Research subject:** In recent years, many efforts have been made to improve the performance of polymer membranes in oxygen-nitrogen separation due to the high cost and energy consumption of cryogenic distillation and adsorption methods. Increasing the performance of these types of membranes is still needed for industrial applications.

**Research approach:** In this research, novel magnetic mixed matrix membranes (MMMs) were prepared using polysulfone (PSf) as the main matrix, and also neodymium (Nd) as the magnetic particles for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. To avoid the particle sedimentation and proper dispersion of particles across the membrane thickness, magnetic particle dispersion in the PSf was controlled by applying an external magnetic field (MF). The effect of Nd magnetic particle content on the micro-structure, magnetic properties and thermal stability of the prepared MMMs were investigated using scanning electron microscopy, vibrating sample magnetometer and thermo-gravimetric analysis. In this reseach, a novel magnetic module was designed and constructed to investigate the performance of prepared membranes in the presence of various MFs.

**Main Results:** The obtained results indicated that the permeability of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> gases was improved by adding Nd magnetic particles into PSf matrix regardless of the amount of MF due to the chain packing of polymers disruption and free volume enhancement. The permeability of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in the MMMs containing 5 wt.% Nd in the absence of MF was about 182 % and 443%, respectively, higher than those of neat PSf membranes. Furthermore, the permeability and selectivity of PSf and PSf-Nd membranes were considerably improved by applying the MF during the permeation experiments. In the MMMs containing 5 wt.% Nd, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity was increased from 2.73 to 3.77 upon an increase in the intensity of MF from 0 to 570 mT. Considering the findings, the application of Nd particles and MF during the membrane preparation and separation processes can be facile methods for enhancement of membrane performance.

\*To whom correspondence should be addressed:  
jvkarimi@aeoi.org.ir ,Saeid.hosseini@modares.ac.ir

# پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی - پلیمر

## بررسی عملکرد غشاهای زمینه‌مخلوط مغناطیسی پلی سولفون - ذرات نئودیمیم به منظور جداسازی $N_2/O_2$

صبا روشیان<sup>۱</sup>، جواد کریمی ثابت<sup>۲\*</sup> و سید سعید حسینی<sup>۳\*</sup>

۱ - گروه تحقیقاتی علوم و فناوری غشایی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت

مدرس، تهران، ایران

۲ - پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای، تهران، ایران

۳ - دپارتمان تحقیقاتی نانوفناوری و پایداری آب، دانشکده علوم، مهندسی و فناوری، دانشگاه  
آفریقای جنوبی، ژوهانسبورگ، آفریقای جنوبی

### چکیده

در سال‌های اخیر، به دلیل هزینه بالا و مصرف زیاد انرژی در روش‌های تقطیر برودتی و جذب سطحی، تلاش‌های بسیاری در راستای بهبود عملکرد غشاهای پلیمری در جداسازی اکسیژن - نیتروژن صورت گرفته است. همچنان افزایش عملکرد این دسته از غشاها برای کاربردهای صنعتی ضروری است.

در این پژوهش، غشاهای زمینه‌مخلوط مغناطیسی جدید با استفاده از پلی سولفون به عنوان زمینه اصلی غشا و ذرات مغناطیسی نئودیمیم برای جداسازی اکسیژن - نیتروژن ساخته شدند. غشاهای زمینه‌مخلوط مغناطیسی در حضور میدان مغناطیسی به منظور جلوگیری از ته نشینی ذرات و پراکندگی مناسب ذرات در زمینه پلیمر ساخته شدند. اثر مقادیر مختلف ذرات نئودیمیم بر ساختار غشاها، خواص مغناطیسی و پایداری حرارتی غشاها با آزمون‌های میکروسکوپی الکترونی پویشی، مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی و گرماوزن‌سنجی مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین برای بررسی عملکرد غشاهای ساخته شده در حضور میدان‌های مغناطیسی مختلف، ماژول جداسازی مغناطیسی جدیدی طراحی و ساخته شد.

نتایج به دست آمده نشان دادند که تراوایی گازهای اکسیژن و نیتروژن با افزودن ذرات مغناطیسی نئودیمیم صرف نظر از میزان مقدار میدان مغناطیسی اعمالی حین فرایند جداسازی به دلیل برهم خوردن تراکم زنجیرهای پلیمر و ازدیاد حجم آزاد پلیمر، روند افزایشی داشته است. تراوایی گازهای اکسیژن و نیتروژن در غشاهای زمینه‌مخلوط حاوی ۵ درصد وزنی نئودیمیم در غیاب میدان مغناطیسی به ترتیب ۱۸۲٪ و ۴۴۳٪ نسبت به غشاهای خالص پلی سولفون افزایش یافت. همچنین، تراوایی و گزینش پذیری جفت‌های گازی مذکور مورد مطالعه با اعمال میدان مغناطیسی طی فرایند جداسازی، افزایش یافت. با افزایش میدان مغناطیسی از ۰ به ۵۷۰ میلی تسلا، گزینش پذیری غشاهای زمینه‌مخلوط حاوی ۵ درصد وزنی نئودیمیم از ۲/۷۳ به ۳/۷۷ افزایش یافت. براساس نتایج، افزودن ذرات نئودیمیم و همچنین استفاده از میدان مغناطیسی در طول فرایند ساخت و بررسی عملکرد غشا می‌تواند روشی مؤثر برای بهبود عملکرد غشا محسوب شود.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین‌رشته‌ای  
سال چهارم، شماره ۲، نسخه ۱  
تابستان ۱۳۹۹، صفحه ۶۸-۵۳

### کلمات کلیدی

جداسازی اکسیژن - نیتروژن

پلی سولفون، نئودیمیم

غشاهای زمینه‌مخلوط  
مغناطیسی

ماژول جداسازی مغناطیسی

\*عهده دار مکاتبات:

Jvkarimi@aeoi.org.ir,  
Saeid.hosseini@modares.ac.ir

## ۱ مقدمه

جداسازی گاز با فرایندهای غشایی یکی از فناوری های روبه رشد در کنار سایر روش های جداسازی گاز از قبیل تقطیر تبریدی و جذب سطحی با نوسان فشار است [۱]. در این میان غشاها به دلیل داشتن مزایایی نظیر مصرف پایین انرژی، عدم نیاز به افزودن هرگونه ترکیب شیمیایی ثانوی برای انجام فرایند جداسازی، قابلیت نصب آسان در کنار سایر واحدهای فرایندی، سهولت انجام عملیات، قابلیت تعویض ماژول های طراحی شده، تغییر سطح انتقال جرم با تغییر تعداد غشاها و هزینه های نصب، راه اندازی و عملیاتی پایین نسبت به سایر روش های معمول موجب اقبال هرچه بیشتر به این فناوری مدرن در جداسازی گازهای مختلف شده است [۳-۶].

در سال های اخیر استفاده از فناوری غشایی برای تولید گازهای پرمصرف صنعتی اکسیژن و نیتروژن در حال توسعه است. از جمله کاربردهای رایج اکسیژن در پرورش ماهی، میگو، خرچنگ و صدف، تخمیر و تولید پراکسیدها، تولید فلزات، مواد شیمیایی و تبدیل زغال سنگ به گاز، خاک رس، شیشه، بتن، پالایشگاه نفت، جوشکاری، پزشکی، غواصی زیردریا، احتراق گاز طبیعی و تصفیه پساب است [۷-۱۴]. نیتروژن نیز کاربرد

با خاصیت فرایندپذیر بودن غشاهای پلیمری ترکیب می کنند. بنابراین غشاهای زمینه مخلوط از لحاظ مکانیکی انعطاف پذیری بیشتر و هزینه ساخت کمتری در مقایسه با غشاهای غیرآلی دارند [۲۲، ۲۳]. موفقیت آمیز بودن غشاهای زمینه مخلوط در جداسازی گاز به نوع پلیمر و ذره و برهم کنش های (Interactions) بین ذره و پلیمر بستگی دارد [۲۴].

در سال های اخیر، جداسازی اکسیژن- نیتروژن با غشاهای زمینه مخلوط حاوی ذرات مغناطیسی، مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. در این غشاها مبنای جداسازی علاوه بر سازوکار انحلال- نفوذ (Solution-diffusion mechanism)، بر اساس تفاوت خواص مغناطیسی مولکول های اکسیژن (پارامغناطیسی: گشتاورهای مواد پارامغناطیس در حضور میدان مغناطیسی در جهت میدان قرار می گیرند) و نیتروژن (دیامغناطیسی: گشتاورهای مواد دیا مغناطیس در حضور میدان مغناطیسی در خلاف جهت میدان قرار می گیرند) انجام می شود (جدول ۱) [۲۴-۳۴]. به این صورت که نیروی جاذبه بین مولکول های پارامغناطیسی اکسیژن و کانال های مغناطیسی به وجود می آید که موجب حرکت مولکول های اکسیژن از داخل کانال های مغناطیسی با مقاومت انتقال جرم

جدول ۱ خواص مغناطیسی گازهای اکسیژن و نیتروژن در فشار ۱ اتمسفر و دمای ۲۷۳ کلوین [۳۵]  
Table 1 Magnetic properties of oxygen and nitrogen gases at 1 atm and 273 K [35]

Gases	Volume magnetic susceptibility
O <sub>2</sub>	1.91×10 <sup>-6</sup>
N <sub>2</sub>	-6.8×10 <sup>-9</sup>

کمتر می شود. در مقابل، مولکول های نیتروژن به دلیل خاصیت دیامغناطیسی از کانال های مغناطیسی فرار کرده و از زمینه پلیمر عبور می کنند. بنابراین مولکول های اکسیژن با سرعت بیشتری از کانال های مغناطیسی در مقایسه با مولکول های نیتروژن عبور می کنند که منجر به افزایش گزینش پذیری غشاها می شود. کانال های مغناطیسی، حفرات تشکیل شده در سطح مشترک بین ذرات و پلیمر هستند که از تجمع ذرات در زمینه پلیمر طی فرایند ساخت غشاها در حضور میدان مغناطیسی ایجاد می شوند [۲۸، ۲۹].

ویژگی های کانال های مغناطیسی و مقدار برهم کنش های بین کانال های مغناطیسی و مولکول های گاز نقش قابل توجهی در عملکرد جداسازی غشاهای زمینه مخلوط مغناطیسی دارند. ریباک (Rybak) و همکاران [۲۴، ۲۷-۳۰، ۳۶-۳۹] غشاهای زمینه مخلوط مغناطیسی مختلف با استفاده از پلیمرهای اتیل سلولز، انواع پلی ایمیدها و پلی فنیلن اکسید و ذرات مغناطیسی نئودیمیوم (Nd) و پراسئودیمیوم (Nd-Pr) را

های صنعتی زیادی از جمله تولید آمونیاک، بسته بندی و انجماد مواد غذایی و به عنوان میرد در چرخه های برودتی دارد. به علاوه، نیتروژن در فرایند های شیمیایی صنعتی به عنوان ماده خنثی در راکتورهای شیمیایی و برای جلوگیری از خوردگی در خطوط لوله نیز استفاده می شود [۱۵]. شایان گفتن است که بزرگ ترین مشکل غشاهای پلیمری، وجود رابطه معکوس (Trade-off) بین تراوایی و گزینش پذیری است که توسط رابسون (Robeson) در سال های ۱۹۹۱ [۱۶] و ۲۰۰۸ [۱۷] ارائه شده است [۱۸]. همچنین، با توجه به تفاوت ناچیز قطر سینتیکی اکسیژن و نیتروژن و همچنین بی اثر بودن گاز نیتروژن نسبت به تمام مواد شیمیایی، ساخت غشایی با عملکرد مطلوب برای جداسازی این دو گاز مشکل است [۱۴]. مطالعات نشان می دهند که غشاهای زمینه مخلوط نقش مهمی را در بهبود عملکرد غشاهای پلیمری با افزودن ذرات به زمینه پلیمری ایفا می کنند [۱۹-۲۱]. غشاهای زمینه مخلوط خواص گزینش پذیری و تراوایی بالای غشاهای غیرآلی را

نئودیمیم به دلیل دارا بودن خواص مغناطیسی سخت و بالا به عنوان ذره مغناطیسی برای ساخت غشای زمینه مخلوط مغناطیسی انتخاب شدند. ابتدا اثر افزودن مقادیر مختلف ذرات مغناطیسی نئودیمیم بر ریختار (Morphology) و عملکرد غشاهای در حضور میدان مغناطیسی خارجی بررسی شد. سپس برای ارزیابی غشاهای ساخته شده آزمون های SEM، VSM، TGA و تخمین کسر حجم آزاد غشاهای انجام گرفت. همچنین عملکرد غشاهای ساخته شده در حضور و غیاب میدان مغناطیسی خارجی در جداسازی (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) ارزیابی شد. بر اساس مطالعات صورت گرفته پژوهش مذکور نخستین پژوهشی است که سامانه جداسازی گاز مجهز به ماژول جداسازی با قابلیت ایجاد میدان های مغناطیسی مختلف و یکنواخت تا ۵۷۰ میلی تسلا ساخته شده است. در ساخت این سامانه، از نرم افزار ماکسول برای شبیه سازی میدان مغناطیسی اعمال شده بر غشا حین فرایند جداسازی گاز استفاده شده است. علاوه بر این، اثر افزودن ذرات مغناطیسی نئودیمیم بر عملکرد جداسازی غشاهای پلی سولفون در حضور میدان های مغناطیسی مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲ بخش تجربی

### ۲-۱ مواد

پلی سولفون (Psf; Udel P3500) به عنوان فاز پلیمری غشاهای زمینه مخلوط از شرکت Solvay polymers خریداری شد. pyrrolidone (NMP-2-N-methyl) از شرکت مرک به عنوان حلال پلیمر و ذرات نئودیمیم با اندازه ۵ میکرومتر به عنوان ذره افزودنی مغناطیسی از شرکت Magnequench company تهیه شدند. گازهای اکسیژن و نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت فرافن گاز خریداری شدند.

### ۲-۲ روش ساخت غشا

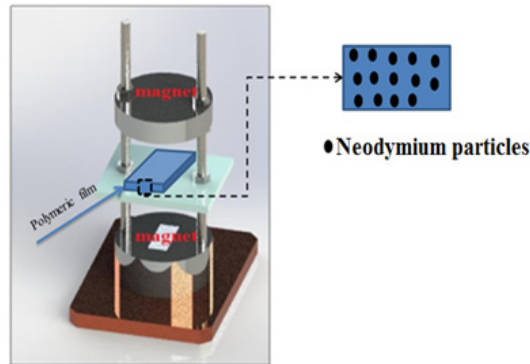
غشاهای به روش ریخته گری محلول ساخته شدند. مقدار مشخصی از ذرات نئودیمیم در حلال NMP توسط دستگاه امواج فراصوت به مدت ۱۵ دقیقه پراکنده شدند. سپس ۲۰٪ وزنی از کل پلیمر پلی سولفون به مخلوط اولیه اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. مجدداً محلول توسط دستگاه فراصوت به مدت ۱۵ دقیقه همگن شد. در ادامه بقیه پلیمر به مخلوط اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت دیگر هم زده شد. در نهایت محلول حاصل قبل از فیلم کشی مجدداً توسط دستگاه فراصوت به مدت ۱۵ دقیقه همگن و به مدت ۵ ساعت گاز زدایی شد. در مرحله بعد، محلول پلیمری با ضخامت ۳۰۰ میکرون بر روی صفحه شیشه ای ریخته گری شد [۴۳]. از میدان مغناطیسی خارجی برای کنترل توزیع ذرات در زمینه پلیمر، جلوگیری از ته نشین شدن ذرات و ایجاد کانال های مغناطیسی در

(Fe-B) تهیه کردند. آن ها اثر نوع پلیمر، اندازه و نوع ذرات مغناطیسی را بر عملکرد جداسازی غشاهای مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با افزودن ذرات مغناطیسی، خواص تراوایی غشاهای به طور قابل توجهی بهبود پیدا کرد، در حالی که حلالیت غشاهای تغییر زیادی نداشت. آن ها همچنین غشاهای زمینه مخلوط مغناطیسی با سه نوع پلیمر اتیل سلولز (EC: Ethyl cellulose)، پلی-ایمید خطی (LPI: Linear a polyimide) و شاخه دار (HBPI: hyperbranched polyimide) با ذرات نئودیمیم ساختند و اثر نوع پلیمر را در عملکرد جداسازی (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) بررسی کردند. نتایج نشان داد که غشاهای زمینه مخلوط ساخته شده با پلیمر پلی ایمید شاخه دار، عملکرد بهتری در غنی سازی اکسیژن از هوا (۶۲٪) در مقایسه با EC (۳۷٪) و LPI (۵۸٪) داشتند. این نتیجه را می توان به قوی بودن خاصیت مغناطیسی و همچنین تعداد زیاد کانال های مغناطیسی تشکیل شده در پلیمر نسبت داد [۲۴].

همچنین مدائنی و همکاران [۳۴] در مطالعه خود از پوشش دهی سطح غشا با ماده فراپارامغناطیسی (MAG-PAD-fluid) استفاده کرده و اثر میدان مغناطیسی خارجی را بر خواص تراوایی و گزینش پذیری غشا بررسی کردند. آن ها در ساخت غشای مغناطیسی از غشای متخلخل پلی اترسولفون به عنوان لایه نکه دارنده غشا، پلی دی متیل سیلوکسان به عنوان لایه میانی و از ماده فراپارامغناطیسی برای پوشش دهی سطح آن استفاده کردند. نتایج مطالعات آن ها نشان داد که با اعمال میدان مغناطیسی خارجی توسط پیچ (Coil)، تراوایی اکسیژن به (GPU) ۲۳/۱ و نیتروژن به صفر رسید که در نهایت منجر به افزایش گزینش پذیری ایده آل شد.

در تحقیقی دیگر ریباک و همکاران [۳۱] عملکرد غشاهای زمینه مخلوط پلی (۲ و ۶ دی متیل او ۱ و ۴ فنیلن اکسید) (Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide)) با آهن (PPO) نانولوله های کربنی چنددیواره پوشینه دار شده با آهن (Iron-encapsulated multi-wall carbon nanotubes) را در جداسازی اکسیژن/ نیتروژن بررسی کردند. این غشاهای در حضور و غیاب میدان مغناطیسی ساخته شدند. در غشاهای تولید شده در حضور میدان مغناطیسی، نانولوله ها به سمت میدان جهت گیری کردند و تراوایی غشاهای به دلیل جهت گیری ذرات به طور قابل توجهی بهبود یافت.

پلیمر پلی سولفون جزء پلیمرهای شیشه ای است که به دلیل دارا بودن پایداری شیمیایی و فیزیکی مناسب و همچنین خواص مطلوب در جداسازی (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) و قیمت مناسب به طور متداول در جداسازی هوا استفاده می شود [۴۰-۴۲]. در این تحقیق هدف بهبود عملکرد غشاهای پلی سولفون با افزودن ذرات مغناطیسی نئودیمیم در شرایط کنترل شده است. ذرات مغناطیسی



شکل ۱ طرح واره سامانه مورد استفاده برای ایجاد میدان مغناطیسی عمودی  
Figure 1 Scheme of the apparatus used to create orthogonal MF

مقطع عرضی غشا برای عبور گاز استفاده شد. برای یافتن میدان مغناطیسی مورد نیاز برای جهت گیری ذرات در مقطع عرضی غشا (تشکیل کانال های مغناطیسی)، ابتدا جهت گیری ذرات در سطح غشا با میکروسکوپ نوری موجود در آزمایشگاه مورد مطالعه قرار گرفت. به این صورت که فیلم های پلیمری پس از شکل دهی بر روی شیشه به صورت موازی با آهن ربا مدت زمان های مختلفی تحت میدان مغناطیسی قرار داده شدند. سپس با توجه به نتایج تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح غشاها، میدان مغناطیسی و زمان مورد نیاز برای هم جهت شدن کامل ذرات در سطح غشا مشخص شد. در نهایت برای ایجاد کانال مغناطیسی در مقطع عرضی غشا، فیلم های پلیمری به صورت عمودی تحت همان میدان مغناطیسی (به دست آمده از قسمت قبل) مطابق شکل ۱ قرار داده شدند. در این سامانه دو آهن ربا نئودیمیم-آهن-بور (به ترتیب با طول، عرض و ارتفاع ۵، ۲ و ۲ سانتی متر) استفاده شد. طراحی این سامانه به گونه ای است که قطب های N و S این آهن ربا به ترتیب در نگه دارنده بالا و پایین و فیلم پلیمری در وسط این دو آهن ربا با فاصله مساوی از آن ها قرار می گیرد. مزیت این سامانه این است که قابلیت تنظیم فاصله بین آهن رباها با فیلم پلیمری وجود دارد. فیلم های پلیمری پس از ۲۰ دقیقه قرار گرفتن در معرض میدان مغناطیسی عمودی، به مدت ۳ روز در داخل آن خلأ در دمای ۸۰ °C برای تبخیر حلال قرار داده شد، تا غشاهای زمینه مخلوط متقارن با تبخیر حلال شکل گیرند. غشاها در ۲ ترکیب درصد وزنی (۵ و ۱) ساخته شدند.

مقطع عرضی غشا برای عبور گاز استفاده شد. برای یافتن میدان مغناطیسی مورد نیاز برای جهت گیری ذرات در مقطع عرضی غشا (تشکیل کانال های مغناطیسی)، ابتدا جهت گیری ذرات در سطح غشا با میکروسکوپ نوری موجود در آزمایشگاه مورد مطالعه قرار گرفت. به این صورت که فیلم های پلیمری پس از شکل دهی بر روی شیشه به صورت موازی با آهن ربا مدت زمان های مختلفی تحت میدان مغناطیسی قرار داده شدند. سپس با توجه به نتایج تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح غشاها، میدان مغناطیسی و زمان مورد نیاز برای هم جهت شدن کامل ذرات در سطح غشا مشخص شد. در نهایت برای ایجاد کانال مغناطیسی در مقطع عرضی غشا، فیلم های پلیمری به صورت عمودی تحت همان میدان مغناطیسی (به دست آمده از قسمت قبل) مطابق شکل ۱ قرار داده شدند. در این سامانه دو آهن ربا نئودیمیم-آهن-بور (به ترتیب با طول، عرض و ارتفاع ۵، ۲ و ۲ سانتی متر) استفاده شد. طراحی این سامانه به گونه ای است که قطب های N و S این آهن ربا به ترتیب در نگه دارنده بالا و پایین و فیلم پلیمری در وسط این دو آهن ربا با فاصله مساوی از آن ها قرار می گیرد. مزیت این سامانه این است که قابلیت تنظیم فاصله بین آهن رباها با فیلم پلیمری وجود دارد. فیلم های پلیمری پس از ۲۰ دقیقه قرار گرفتن در معرض میدان مغناطیسی عمودی، به مدت ۳ روز در داخل آن خلأ در دمای ۸۰ °C برای تبخیر حلال قرار داده شد، تا غشاهای زمینه مخلوط متقارن با تبخیر حلال شکل گیرند. غشاها در ۲ ترکیب درصد وزنی (۵ و ۱) ساخته شدند.

$$\phi_{ex} = 1 - \frac{\rho_M}{\rho_T}$$

معادله ۱

$$\rho_T = \rho_P \phi_P + \rho_f \phi_f$$

معادله ۲

$$\phi_f = \frac{m_f / \rho_f}{m_f / \rho_f + m_p / \rho_p} \times 100$$

معادله ۳

در رابطه فوق  $\phi_f$  و  $\rho_f$  به ترتیب چگالی و کسر حجمی پلیمر و  $\phi_p$  و  $\rho_p$  به ترتیب چگالی و کسر حجمی ذرات است [۴۴].

مقطع عرضی غشا برای عبور گاز استفاده شد. برای یافتن میدان مغناطیسی مورد نیاز برای جهت گیری ذرات در مقطع عرضی غشا (تشکیل کانال های مغناطیسی)، ابتدا جهت گیری ذرات در سطح غشا با میکروسکوپ نوری موجود در آزمایشگاه مورد مطالعه قرار گرفت. به این صورت که فیلم های پلیمری پس از شکل دهی بر روی شیشه به صورت موازی با آهن ربا مدت زمان های مختلفی تحت میدان مغناطیسی قرار داده شدند. سپس با توجه به نتایج تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح غشاها، میدان مغناطیسی و زمان مورد نیاز برای هم جهت شدن کامل ذرات در سطح غشا مشخص شد. در نهایت برای ایجاد کانال مغناطیسی در مقطع عرضی غشا، فیلم های پلیمری به صورت عمودی تحت همان میدان مغناطیسی (به دست آمده از قسمت قبل) مطابق شکل ۱ قرار داده شدند. در این سامانه دو آهن ربا نئودیمیم-آهن-بور (به ترتیب با طول، عرض و ارتفاع ۵، ۲ و ۲ سانتی متر) استفاده شد. طراحی این سامانه به گونه ای است که قطب های N و S این آهن ربا به ترتیب در نگه دارنده بالا و پایین و فیلم پلیمری در وسط این دو آهن ربا با فاصله مساوی از آن ها قرار می گیرد. مزیت این سامانه این است که قابلیت تنظیم فاصله بین آهن رباها با فیلم پلیمری وجود دارد. فیلم های پلیمری پس از ۲۰ دقیقه قرار گرفتن در معرض میدان مغناطیسی عمودی، به مدت ۳ روز در داخل آن خلأ در دمای ۸۰ °C برای تبخیر حلال قرار داده شد، تا غشاهای زمینه مخلوط متقارن با تبخیر حلال شکل گیرند. غشاها در ۲ ترکیب درصد وزنی (۵ و ۱) ساخته شدند.

## ۲-۳ مشخصه یابی غشاها و آزمون تراوایی و گزینش پذیری غشاها

به منظور همگن سازی مخلوط های تهیه شده از دستگاه امواج فراصوت مدل USH1200 ساخت شرکت ایران آزما استفاده شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی (Scanning



قرار گرفته‌اند و غشا در وسط آهن رباها قرار داده شد. در این مازول قابلیت جابجا کردن آهن رباها و تغییر قطب های آن وجود دارد. برای ایجاد میدان مغناطیسی در این مازول از آهن رباها ی استوانه ی شکل نئودیمیم استفاده شده که مشخصات آن ها در جدول ۲ ارائه شده است. در شکل ۴ مقدار نیروی مغناطیسی اعمال شده بر غشا با استفاده از شبیه سازی با نرم افزار ماکسول نشان داده شده است. همان طور که در این شکل دیده می شود، بر غشا نیروی مغناطیسی یکنواختی اعمال می شود و با افزایش ارتفاع آهن ربا از ۵ به ۱۰ میلی متر میدان مغناطیسی اعمال شده بر غشا نیز زیاد می شود. این آهن رباها جنس و قطر یکسانی دارند و فقط ارتفاع آن ها باهم فرق دارد. برای پیدا کردن مقدار دقیق بین آهن رباها از گوس-متر استفاده شد که در جدول ۲ مقادیر آورده شده است.

### ۳ نتایج و بحث

#### ۳-۱ تحلیل خواص مغناطیسی

برای بررسی و تحلیل کمی خواص مغناطیسی غشاها و ذرات، آزمون VSM انجام شد. در شکل ۵ حلقه پسماند مغناطیسی ذرات و غشاهای زمینه مخلوط پلی سولفون حاوی مقادیر مختلف از ذرات نئودیمیم در دمای اتاق نشان داده شده است. حلقه پسماند در واقع ارتباط بین القای مغناطیسی و میدان اعمالی را نشان می دهد. وقتی ماده تحت میدان مغناطیسی قرار می گیرد، گشتاورهای آن در جهت میدان قرار می گیرند. وقتی که همه گشتاورهای آن باهم جهت شدند، مغناطش (magnetization) به حالت اشباع می رسد که به آن مغناطش اشباع (saturation magnetization)

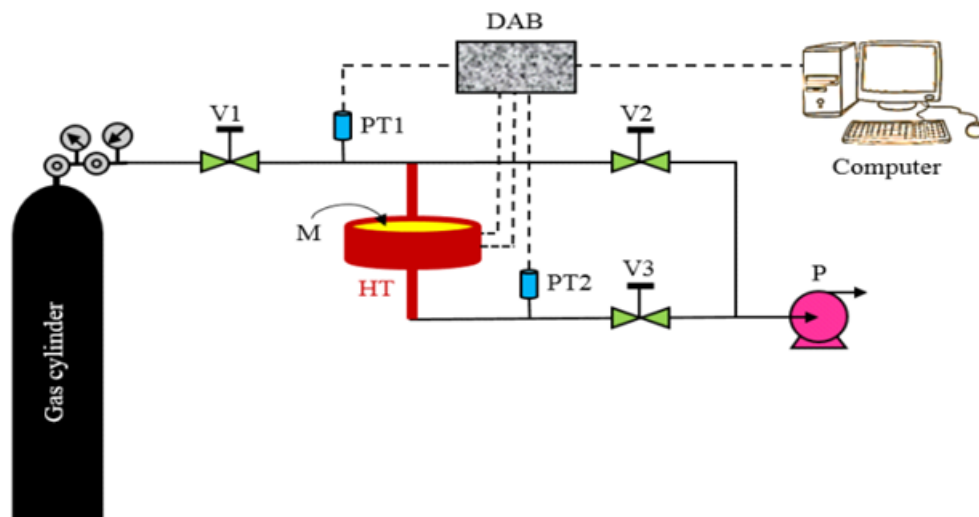
آزمون تراوایی گاز توسط سامانه‌ای مشابه طرح واره نشان داده شده در شکل ۲ انجام گرفت. برای تعیین آزمون تراوایی گازهای خالص از سامانه حجم ثابت- فشار متغیر استفاده شد. جزئیات مربوط به کارکرد دستگاه در مرجع [۱۹] توضیح داده شده است. از معادله ۴ برای محاسبه تراوایی استفاده شد. در این رابطه V حجم محفظه تراوش بر حسب سانتی متر مکعب، l ضخامت غشا بر حسب سانتی متر، A سطح مؤثر غشا بر حسب سانتی متر مربع، T دما بر حسب کلوین،  $P_0$  فشار خوراک بر حسب سانتی متر جیوه و  $dp/dt$  نرخ تغییرات فشار محفظه تراویده بر حسب سانتی متر جیوه بر ثانیه است.

$$P = \frac{273.15 \times 10^{10} VL}{760 AT ((P_0 \times 76)/(14.7))} \left(\frac{dp}{dt}\right) \quad \text{معادله ۴}$$

تراوایی گازهای اکسیژن و نیتروژن در فشار ۱۰ bar و دمای ۳۵ °C در حضور و غیاب میدان مغناطیسی بررسی شد. برای اطمینان از صحت انجام آزمایش ها، آزمون تراوایی برای هر نمونه سه بار تکرار و میانگین آن ها گزارش شد. همچنین برای محاسبه گزینش پذیری غشای ۲ از رابطه زیر استفاده شد که در آن P1 و P2 به ترتیب تراوایی گازهای ۱ و ۲ از غشا است.

$$\alpha_{1/2} = \frac{P_1}{P_2} \quad \text{معادله ۵}$$

ماژول جداسازی جدیدی برای بررسی عملکرد غشاهای ساخته شده در حضور میدان مغناطیسی طراحی و ساخته شد. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، دو آهن ربا روبروی هم در فاصله ۶ میلی متری از هم



شکل ۲ طرح واره سامانه آزمون تراوایی گازها (اجزای سامانه: V1, V2, V3 شیرهای کنترلی، PT1 و PT2 فشار سنج، M مازول مغناطیسی جداسازی گاز، HT نوار گرمایی، DAB جعبه گرفتن داده ها، P پمپ خلأ)

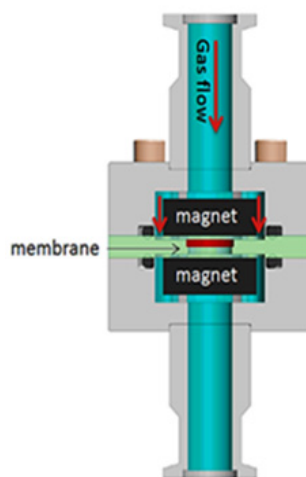
Figure 2 Scheme of the gas permeation setup (Components: V1, V2, V3: Control Valves, PT1, PT2: Pressure Transmitters, M: Magnetic gas separation module, HT: Heating Tapes, DAB: Data Acquisition Box, P: Vacuum Pump) [19]

جدول ۲ مشخصات آهن رباهای مورد استفاده و میدان مغناطیسی بین آهن رباها

Table 2 Specification of magnets and created the MF value between the magnets

Magnet name	Height (mm)	Diameter (mm)	Amount of MF (mT)
M1	5	30	330
M2	10	30	570

\*The MF between the magnets was measured using a Gauss meter.



شکل ۳ طرح واژه ماژول جداسازی مغناطیسی

Figure 3 Schematic illustration of the magnetic gas separation module

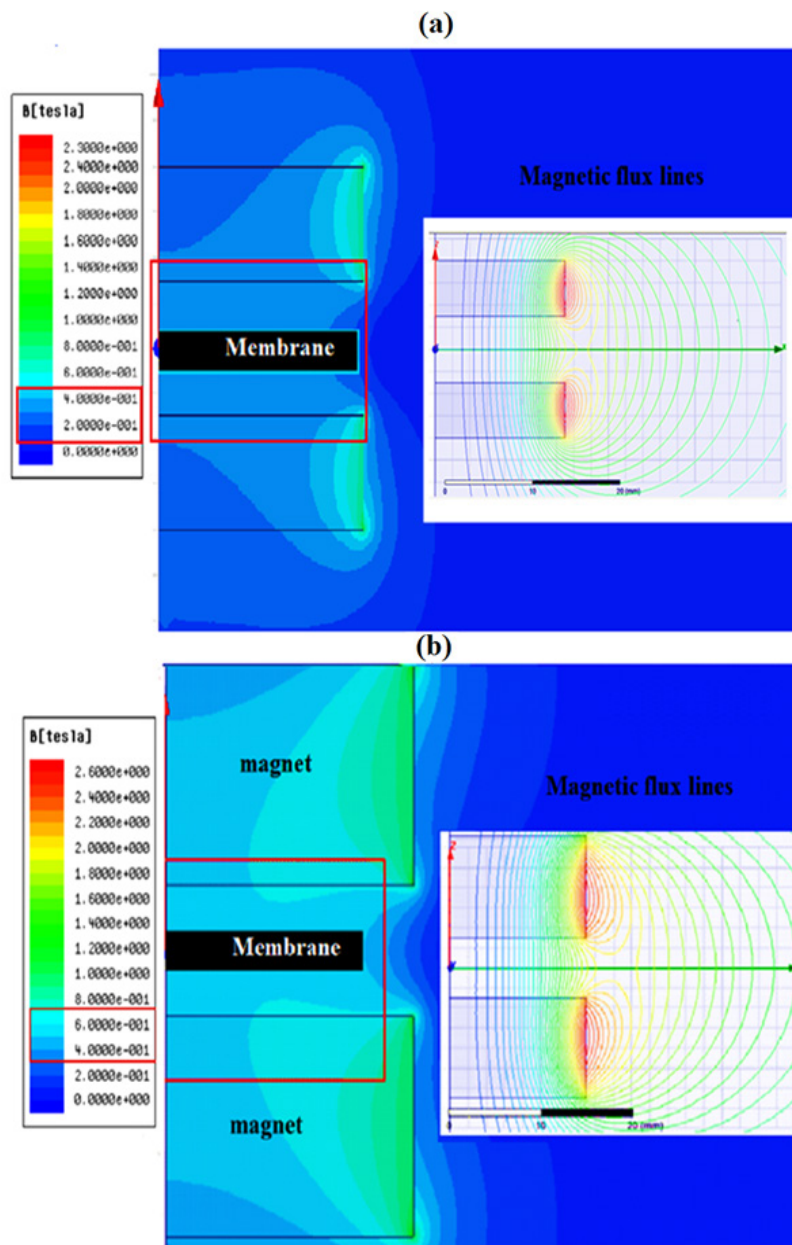
نشان دهنده مناسب بودن غلظت، گرانیروی محلول، روش ساخت و کافی بودن میدان مغناطیسی اعمالی در طول فرایند ساخت غشا است. در غشاهای حاوی ۵ درصد وزنی از ذرات، تجمع ذرات به وضوح قابل مشاهده است. این نتیجه را می توان به خاصیت مغناطیسی ذرات نسبت داد که تمایل به تجمع در کنار هم دارند. مشابه این نتیجه نیز توسط ریپاک و همکاران گزارش شده است که به دلیل استفاده از میدان مغناطیسی در طول فرایند ساخت غشا، ذرات در زمینه پلیمر تجمع کرده و حفراتی در سطح مشترک بین پلیمر و ذرات تشکیل دادند که اصطلاحاً کانال مغناطیسی نامیده می شود [۲۴]. در واقع از میدان مغناطیسی برای جلوگیری از ته نشینی ذرات و تشکیل کانال مغناطیسی استفاده شده است.

در شکل ۷ تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی از سطح غشاهای زمینه مخلوط حاوی ۱ و ۵ درصد وزنی از ذرات نئودیمیم نشان داده شده است. در ۱ درصد وزنی از ذرات، توزیع یکنواخت از آن ها در سطح غشا مشاهده می شود؛ اما با افزایش مقدار ذرات به ۵ درصد وزنی تجمع آن ها به وضوح قابل مشاهده است. با افزایش مقدار ذرات خاصیت مغناطیسی و تمایل ذرات به تجمع بیشتر شده است.

گفته می شود. با توجه به شکل ۵ الف مشاهده می شود که مغناطش اشباع ذرات نئودیمیم استفاده شده در این پژوهش (emu/g) ۹۶ است و جزو مواد مغناطیسی سخت محسوب می شود. این مواد در غیاب میدان مغناطیسی نیز خاصیت مغناطیسی دارند. از مشخصه های مواد سخت این است که حلقه پسماند آن ها پهن است و پسماند مغناطیسی آن ها صفر نیست [۴۵]. همان گونه که در شکل ۵ مشاهده می شود، مغناطش اشباع غشاهای زمینه مخلوط حاوی ذرات نئودیمیم بسیار کمتر از توده ذرات مغناطیسی است. این نتیجه می تواند ناشی از کم بودن مقدار ذرات در زمینه پلیمر باشد. همچنین، با افزایش مقدار ذرات نئودیمیم از ۱ به ۵ درصد وزنی، مغناطیس اشباع غشاها از ۰/۸۸ به ۴ (emu/g) افزایش پیدا کرد. این شکل ها همچنین ساخت موفقیت آمیز غشاهای زمینه مخلوط مغناطیسی را تأیید می کند.

## ۲-۳ تحلیل ساختار غشاها

شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از سطح مقطع عرضی غشاهای زمینه مخلوط پلی سولفون- نئودیمیم را نشان می دهد. با توجه به تصاویر SEM، ذرات در پایین غشا ته نشین و کلوخه نشده اند که



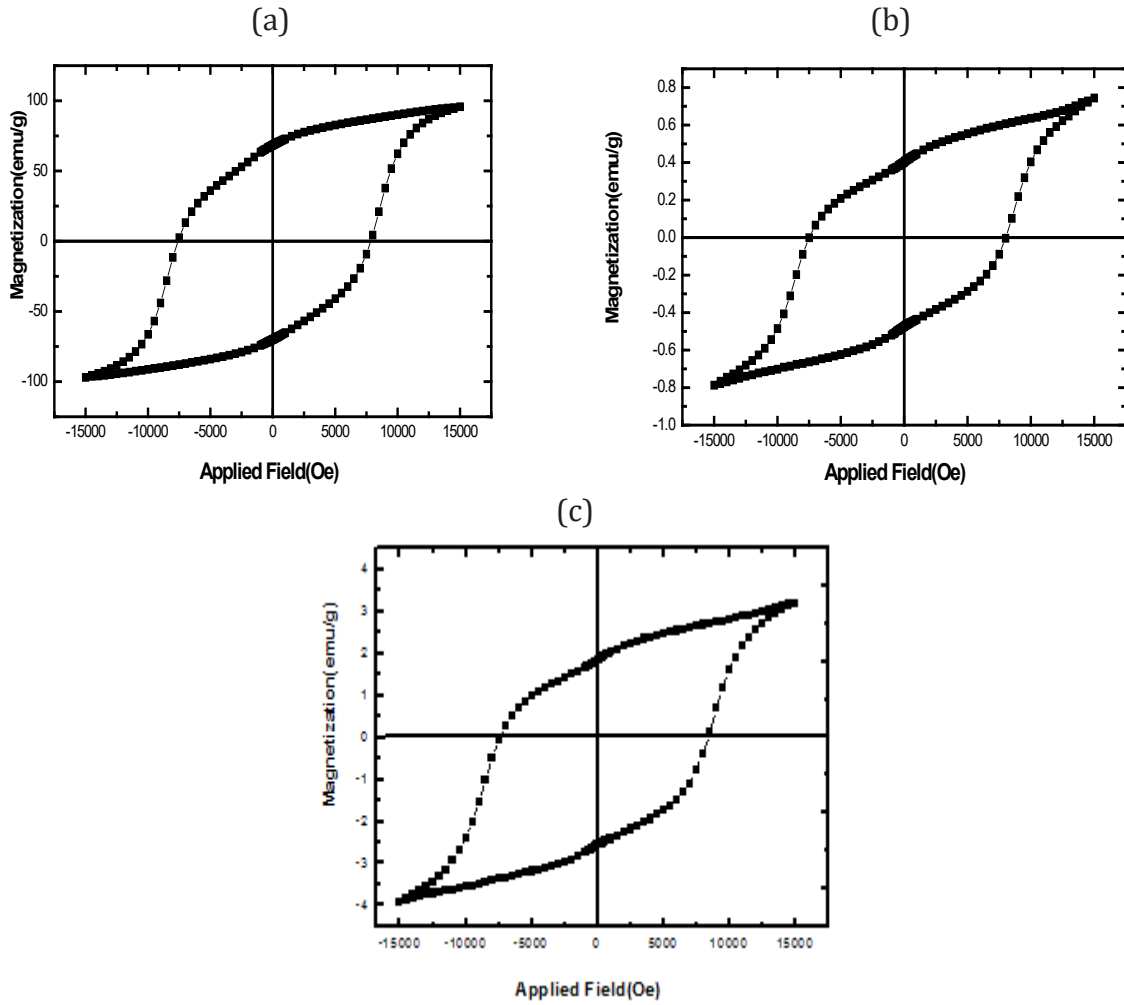
شکل ۴ توزیع میدان مغناطیسی بر غشا در ماژول جداسازی گاز حاوی آهن رباهای نوع (الف) M<sub>1</sub> و (ب) M<sub>2</sub>  
 Figure 4 Distributions of the magnetic flux density on the membrane in the magnetic gas separation module containing magnets (a) M<sub>1</sub> and (b) M<sub>2</sub>

بالای ذرات نئودیمیم، افزایش پیدا کرده است. دمای تجزیه (Decomposition temperature: T<sub>d</sub>) غشاهای پلی سولفون خالص و زمینه مخلوط نیز در جدول ۳ نشان داده شده است. در غشای پلی سولفون خالص، ۹۷٪ از وزن پلیمر در محدوده دمایی °C ۴۴۰/۷۴۰- به علت شکسته شدن زنجیرها و تخریب ساختار پلیمر کاهش پیدا کرد [۴۶، ۱۹]. اما با افزودن ۱ و ۵ درصد وزنی از ذرات نئودیمیم به زمینه پلیمر، به ترتیب دمای تخریب پلیمر به اندازه ۱۲/۶۳ و ۴۱/۵۵ درجه سانتی گراد افزایش یافت. به علاوه، مقدار خاکستر باقی مانده نیز افزایش یافت. با توجه به نتایج جدول ۳، غشای زمینه مخلوط حاوی ۵ درصد وزنی از ذرات

### ۳-۳ آزمون گرماوزن سنجی

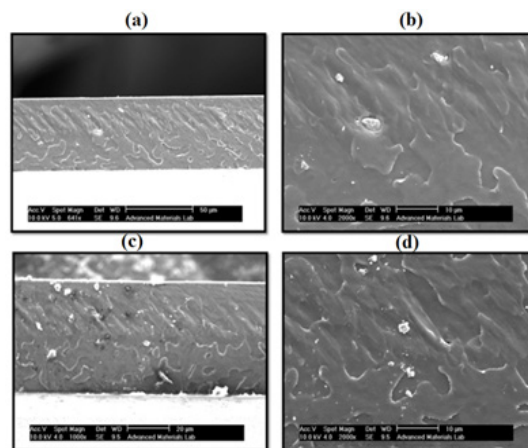
اثر ذرات نئودیمیم بر پایداری حرارتی غشاهای زمینه مخلوط مغناطیسی پلی سولفون حاوی مقادیر مختلف از ذرات نئودیمیم، در شکل ۸ نشان داده شده است. در این شکل دمای تخریب، تغییر وزن و مقدار خاکستر باقی مانده نمونه ها به خوبی مشخص است. بر اساس شکل ۸، برای همه غشاهای کاهش وزن در دمای °C ۱۳۰-۲۵۰ دیده می شود که نشان دهنده حذف حلال باقی مانده از غشا است [۴۲]. همچنین پایداری حرارتی غشاهای پلی سولفون با افزایش ذرات نئودیمیم به زمینه پلیمر به دلیل پایداری حرارتی





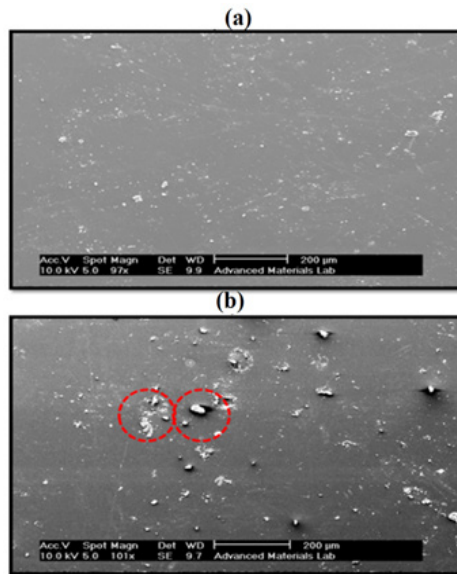
شکل ۵ حلقه پسماند مغناطیسی (الف) ذرات نئودیمیم و غشاهای زمینه مخلوط پلی سولفون حاوی (ب) ۱ درصد وزنی و (ج) ۵ درصد وزنی ذرات نئودیمیم

Figure 5 Magnetic hysteresis loops of (a) neodymium particles and PSf MMMs containing (b) 1 wt.% and (c) 5 wt.% neodymium



شکل ۶ تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی از سطح مقطع عرضی غشاهای زمینه مخلوط پلی سولفون- نئودیمیم حاوی (الف و ب) ۱ درصد وزنی و (ج و د) ۵ درصد وزنی (ستون اول: کل مقطع عرضی و ستون دوم: بزرگنمایی بزرگتر)

Figure 6 Scanning electron microscopy images of cross sections (first column: overall and second column: higher magnification) of PSf-Nd MMMs with different loadings of Nd: (a and b) 1 wt.% , (c and d) 5 wt.%



شکل ۷ تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی از سطح غشاهای زمینه مخلوط پلی سولفون- نئودیمیم حاوی (الف) ۱ درصد وزنی و (ب) ۵ درصد وزنی

Figure 7 Scanning electron microscopy images of surface (first column: overall and second column: higher magnification) of PSf-Nd MMMs with different loadings of Nd: (a) 1 wt.% , (b) 5 wt.%

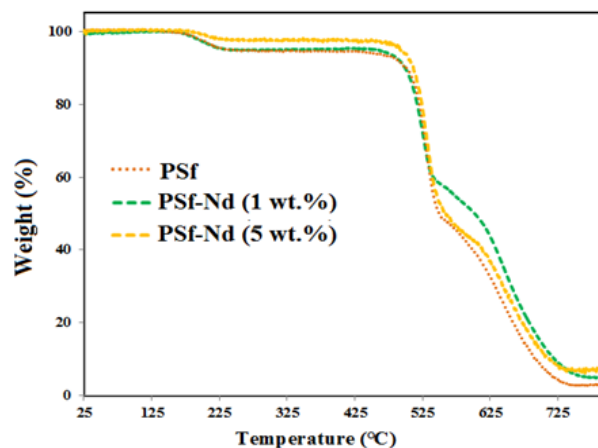
سولفون، تراوایی اکسیژن به  $1/91$  بارر رسیده که در مقایسه با پلی سولفون خالص،  $21\%$  افزایش یافته است. در حالی که این مقدار با افزودن ۵ درصد وزنی به  $4/45$  بارر افزایش یافته که نسبت به غشای پلی سولفون  $181\%$  افزایش داشت. افزایش تراوایی گازها می تواند ناشی از کاهش فشردگی زنجیرهای پلیمری، افزایش حجم آزاد زمینه غشا و وجود حفرات در فصل مشترک بین ذرات و پلیمر باشد. برای بررسی اثر افزودن ذرات بر تراکم زنجیرهای پلیمری، تغییرات حجم آزاد غشا بر اساس مقدار ذرات در جدول ۵ بررسی شده است. حجم آزاد در غشاهای حاوی ۱ و ۵ درصد وزنی ذرات نئودیمیم به ترتیب  $0/42$  و  $1/8$  درصد است. حجم آزاد ایجاد شده در زمینه پلیمر با افزایش مقدار ذرات، می تواند به دلیل تجمع ذرات باشد که موجب برهم زدن فشردگی و

نئودیمیم، بیشترین پایداری حرارتی را در مقایسه با همه غشاهای ساخته شده دارد. این نتیجه می تواند ناشی از تشکیل زنجیرهای مغناطیسی در زمینه پلیمر باشد. چون زنجیرهای مغناطیسی به صورت مانع حرارتی از ورود حرارت به زمینه پلیمر جلوگیری می کنند [۴۷].

### ۳-۴ بررسی عملکرد غشاها

#### ۳-۴-۱ اثر بارگذاری ذرات نئودیمیم

نتایج حاصل از افزودن ذرات نئودیمیم بر تراوایی و گزینش پذیری غشاها در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، تراوایی هر دو گاز اکسیژن و نیتروژن با افزودن ذرات نئودیمیم افزایش یافته است و این بهبود با افزایش مقدار نئودیمیم، بیشتر شده است. با افزودن ۱ درصد وزنی ذرات نئودیمیم به زمینه پلی



شکل ۸ نمودار تحلیل حرارتی غشاهای پلی سولفون و زمینه مخلوط مغناطیسی پلی سولفون حاوی مقادیر مختلف ذرات نئودیمیم

Figure 8 TGA curves of neat PSf and PSf-Nd MMMs containing different loadings of Nd particles

جدول ۳ خلاصه خواص حرارتی غشاهای پلی سولفون و زمینه مخلوط PSf-Nd  
Table 3 Summary of TGA properties of neat PSf and PSf-Nd MMMs

Sample Name	Degradation onset temperature (°C)	Maximum Thermal degradation (°C)	Residue content (%)
Neat PSf	440.91	740.16	3
PSf-Nd-1	453.54	769.32	5.2
PSf-Nd -5	482.46	738.54	7.1

ذرات نئودیمیم نشان داده شده است. مطابق نتایج جدول ۶ در غشاهای پلی سولفون خالص تراوایی اکسیژن با افزایش میدان مغناطیسی افزایش و تراوایی نیتروژن کاهش یافته است. بنابراین گزینش پذیری غشاها با افزایش میدان مغناطیسی افزایش می یابد. به علاوه، اثر افزایش میدان مغناطیسی اعمالی با افزودن ذرات مغناطیسی نیز به طور قابل توجهی بر تراوایی اکسیژن افزایش یافته است. برای مثال، با افزایش اعمال میدان مغناطیسی از ۳۳۰ به ۵۷۰ میلی تسلا، تراوایی اکسیژن از غشاهای پلی سولفون خالص فقط ۱/۲۷ درصد افزایش داشته است. در صورتی - که از غشاهای زمینه مخلوط حاوی ۵ درصد وزنی ذرات نئودیمیم، ۳ درصد افزایش

تراکم زنجیرهای پلیمری شده و ایجاد حفرات در سطح مشترک بین ذرات و پلیمر باشد [۴۹، ۴۸، ۲۳، ۱۸]. بر اساس نتایج جدول ۴ دیده می شود که گزینش پذیری غشاها با افزایش ذرات نئودیمیم کاهش پیدا کرده است. این کاهش گزینش پذیری را می توان به تشکیل حفرات غیرانتخابی و حجم آزاد ایجاد شده در زمینه پلیمر نسبت داد. با افزایش مقدار ذرات به ۵ درصد وزنی، احتمال تشکیل کانال های مغناطیسی در مقطع عرضی غشا وجود دارد. باید به این نکته توجه شود که با توجه به خاصیت مغناطیسی غشاها (شکل ۵) انتظار می رفت که تراوایی نیتروژن در غشاهای زمینه مخلوط به دلیل نیروی دافعه موجود بین کانال های مغناطیسی

جدول ۴ خواص انتقالی غشاهای پلی سولفون و زمینه مخلوط حاوی مقادیر مختلف ذرات نئودیمیم  
Table 4 Transport properties of PSf and MMMs containing different loadings of Nd particles

Wt.% of Nd	Permeability (Barrer)		$\alpha(O_2/N_2)$
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
0	1.58±0.059	0.3±0.014	5.27
1	1.91±0.027	0.45±0.022	4.24
5	4.45±0.01	1.63±0.019	2.73

جدول ۵ خواص فیزیکی غشاهای زمینه مخلوط PSf-Nd  
Table 5 Physical properties of PSf-Nd mixed-matrix membranes

Wt.% of Nd	Mp (g/cm <sup>3</sup> )	Tp (g/cm <sup>3</sup> )	exφ (%)
1	1.245	1.25	0.42
5	1.27	1.29	1.8

داشته است. این افزایش به تشکیل کانال های مغناطیسی ایجاد شده با افزودن ذرات مغناطیسی در مقطع عرضی غشا مرتبط است. همان طور که قبلا اشاره شد، سازوکار جداسازی گاز در غشاهای پلیمری بر اساس انحلال نفوذ است. با اعمال میدان مغناطیسی به غشا در طول فرایند جداسازی نیروی محرکه اضافی بر آن اعمال می شود. از طرف دیگر، در غشاهای ساخته شده در حضور میدان مغناطیسی دو مسیر برای عبور گاز وجود دارد: (۱) زمینه پیچیده پلیمر و (۲) کانال های

و مولکول های دیا مغناطیس نیتروژن نسبت به غشای پلی سولفون خالص کاهش یابد. اما نتایج نشان داد که تراوایی نیتروژن در غشاهای زمینه مخلوط بیشتر شده است. این نتیجه به قدرت دافعه کم کانال های مغناطیسی مربوط می شود.

### ۳-۴-۲ اثر میدان های مغناطیسی مختلف

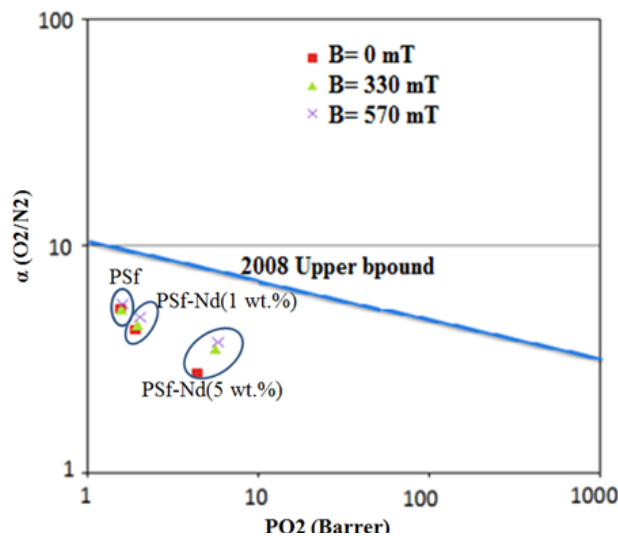
در جدول ۶ اثر میدان های مغناطیسی مختلف بر عملکرد غشاهای زمینه مخلوط حاوی مقادیر مختلف

جدول ۶ تأثیر میدان های مغناطیسی مختلف بر خواص انتقالی غشاهای پلی سولفون و زمینه مخلوط حاوی مقادیر مختلف ذرات نئودیمیم  
Table 6 Effect of different magnetic fields on the transport properties of PSf and MMMs containing different loadings of Nd

Wt.% of Nd	Permeability (Barrer)				$\alpha (O_2/N_2)$	
	570		330		570	330
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>		
0	0.29±0.006	1.6±0.017	0.3±0.03	1.58±0.012	5.52	5.27
1	0.42±0.015	2.05±0.023	0.44±0.012	1.97±0.016	4.88	4.48
5	1.53±0.027	5.77±0.045	1.59±0.009	5.6±0.019	3.77	3.52

شایان گفتن است که تراوایی گاز نیتروژن از غشاهای زمینه مخلوط مغناطیسی در حضور میدان مغناطیسی به رقابت دو عامل بستگی دارد: (۱) قدرت نیروی محرکه مغناطیسی و (۲) توانایی عبور نیتروژن از کانال های مغناطیسی. با افزودن ذرات به دلیل تشکیل کانال های مغناطیسی، مولکول های نیتروژن با سرعت بیشتری می توانند از داخل کانال های مغناطیسی عبور کنند. حال اگر نیروی مغناطیسی اعمالی به قدری قوی باشد که بتواند از ورود مولکول های نیتروژن به داخل کانال جلوگیری کند تراوایی نیتروژن کاهش می یابد.

مغناطیسی که مسیر مستقیم برای عبور گاز ایجاد می کنند. در حالت کلی گازها تمایل به عبور از مسیری با کمترین مقاومت انتقال جرم را دارند، بنابراین گازها مسیر دوم را برای عبور انتخاب می کنند. همان طور که در قسمت قبل مشاهده شد، به دلیل ناکافی بودن میدان مغناطیسی غشاها، کانال ها توانایی گزینش پذیری را نداشتند و هر دو گاز از کانال ها عبور کردند. اما با توجه به نتایج جدول ۶ مشاهده می شود که با اعمال میدان مغناطیسی مولکول های اکسیژن به دلیل نیروی جاذبه بین کانال ها و مولکول های پارامغناطیسی



شکل ۹ مقایسه عملکرد غشاهای ساخته شده در این کار با خط رابسون [۱۷] (۲۰۰۸)  
Figure 9 Comparison of membranes prepared in the present work with Robeson's upper bounds [17]

در غیر این صورت تراوایی نیتروژن افزایش می یابد. با توجه به نتایج جدول ۶ مشاهده می شود که با افزایش میدان مغناطیسی اعمالی از ۳۳۰ به ۵۷۰ میلی تسلا، تراوایی نیتروژن از غشاهای حاوی ۵ درصد وزنی ذرات نئودیمیم از ۱/۵۹ به ۱/۵۳ بارر کاهش یافته است. این نتیجه نشان دهنده مؤثر بودن افزایش میدان مغناطیسی اعمالی بر کاهش تراوایی نیتروژن است. اما باید توجه داشت که این میدان اعمالی به قدری

اکسیژن از داخل کانال های مغناطیسی عبور می کنند. درحالی که مولکول های دیا مغناطیس نیتروژن تمایلی به قرارگیری در محیط مغناطیسی را ندارند و از داخل زمینه پلیمر عبور می کنند. در نتیجه به دلیل سرعت عبور بیشتر مولکول های اکسیژن در مقایسه با مولکول های نیتروژن گزینش پذیری غشاها افزایش پیدا می کند. مشابه این نتایج نیز توسط ریباک و همکاران و همچنین مدائنی و همکاران گزارش شده است [۲۴-۳۴].

موجب بهبود عملکرد غشاهای پلی سولفون شده است. شایان گفتن است که بیشتر پلیمرهای مربوط به خط رابسون سنتزی هستند که هزینه زیادی برای سنتز آن‌ها صرف می‌شود. ولی برای استفاده از غشا در عملیات صنعتی نیاز به پلیمرهای تجاری با کمترین هزینه است.

#### ۴ نتیجه گیری

در این پژوهش، غشاهای زمینه مخلوط مغناطیسی پلی سولفون-نئودیمیم با ساختار متقارن و ترکیب درصدی مختلف از ذرات نئودیمیم، در حضور میدان مغناطیسی ساخته شدند. عملکرد غشاهای ساخته شده در حضور میدان‌های مغناطیسی مختلف در فشار ۱۰ بار و دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. تصاویر SEM نشان داد که در ترکیب درصدی پایین، ذرات پراکنده‌گی یکنواختی در زمینه پلیمر دارند. ولی با افزایش ذرات تا ۵ درصد وزنی، تجمع ذرات به وضوح قابل مشاهده است. همچنین نتایج آزمون VSM ساخت موفقیت‌آمیز غشاهای زمینه مخلوط مغناطیسی را تأیید کرد. آزمون TGA نیز بهبود خواص گرمایی غشاهای زمینه مخلوط را نسبت به پلی سولفون خالص نمایان کرد. نتایج محاسبات حجم آزاد ایجاد شده در غشا نشان داد که با افزودن ذرات نئودیمیم حجم آزاد غشاها افزایش یافته است که با نتایج آزمون تراوایی مطابقت دارد. نتایج آزمون تراوایی گاز نشان داد، با افزودن ۵ درصد وزنی ذرات مغناطیسی نئودیمیم به زمینه پلیمر، تراوایی گاز اکسیژن از غشاهای زمینه مخلوط در حضور میدان مغناطیسی ۵۷۰ میلی تسلا، ۳/۶۵ برابر در مقایسه با پلی سولفون خالص افزایش یافته است.

قوی نبوده است که بتواند از عبور کامل مولکول‌های نیتروژن از داخل کانال جلوگیری کند.

بر اساس نتایج جدول ۶ ملاحظه می‌شود که با افزایش مقدار ذرات در زمینه پلیمر به دلیل قوی شدن خاصیت مغناطیسی غشاها و همچنین افزایش تعداد کانال‌های مغناطیسی اثر میدان مغناطیسی اعمالی بر عملکرد غشاها بیشتر شده است. برای مثال، تراوایی اکسیژن در حضور میدان مغناطیسی ۵۷۰ میلی تسلا از غشاهای حاوی ۱ درصد وزنی ذرات، ۲/۰۵ بارر است. با افزایش مقدار ذرات به ۵ درصد وزنی، این مقدار به ۵/۷۷ بارر رسیده است. اما گزینش پذیری غشاها با افزایش مقدار ذرات کمتر شده است. این نتیجه را می‌توان ناشی از کم بودن میدان مغناطیسی اعمالی بر غشا دانست که نتوانسته از عبور کامل مولکول‌های نیتروژن ممانعت کند.

عملکرد غشاهای زمینه مخلوط در حضور میدان مغناطیسی به طور قابل توجهی در مقایسه با پلی سولفون خالص افزایش پیدا کرده است. برای مثال، تراوایی اکسیژن در حضور میدان مغناطیسی ۵۷۰ میلی تسلا از غشاهای حاوی ۵ درصد وزنی ذرات نئودیمیم نسبت به غشای پلی سولفون خالص ۲۶۵٪ افزایش داشته است. این در حالی است که گزینش پذیری غشا فقط ۲۸٪ کاهش یافته است.

#### ۳-۴-۳ مقایسه کارایی غشاهای زمینه مخلوط ساخته شده با خط رابسون

در شکل ۹ مقایسه بین عملکرد غشاهای ساخته شده در کار حاضر با خط رابسون ۲۰۰۸ [۱۷] نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، داده های تراوایی و گزینش پذیری غشاهای حاضر از خط رابسون عبور نکردند. اما نتایج نشان می‌دهد که اعمال میدان مغناطیسی و افزودن ذرات مغناطیسی



## مراجع

- [1] Hassanajili S, Khademi M, Keshavarz P, Influence of Various Types of Silica Nanoparticles on Permeation Properties of Polyurethane/Silica Mixed Matrix Membranes, *Journal of Membrane Science*, 453,369-383, 2014.
- [2] Kiadehi AD, Rahimpour A, Jahanshahi M, Novel Carbon Nano-Fibers (CNF)/Polysulfone (PSf) Mixed Matrix Membranes for Gas Separation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22,199-207, 2015.
- [3] Hosseini SS, Najari S, Kundu PK, Simulation and Sensitivity Analysis of Transport in Asymmetric Hollow Fiber Membrane Permeators for Air Separation, *RSC Advances*, 5,86359-86370, 2015.
- [4] Hosseini SS, Dehkordi JA, Kundu PK, Gas permeation and Separation in Asymmetric Hollow Fiber Membrane Permeators, *Mathematical Modeling, Sensitivity Analysis and Optimization*, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33,3085-3101, 2016.
- [5] Castarlenas S, Téllez C, Coronas J, Gas Separation with Mixed Matrix Membranes Obtained from MOF UiO-66-Graphite Oxide Hybrids, *Journal of Membrane Science*, 526,205-211, 2017.
- [6] Heidari M, Hosseini SS, Omidkhah M, Synthesis and Fabrication of Adsorptive Carbon Nanoparticles (ACNs)/PDMS Mixed Matrix Membranes for Efficient CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/CH<sub>4</sub> Separation, *Separation and Purification Technology*, 209,503-515, 2019.
- [7] Castro-Domínguez B, Leelachaikul P, Takagaki A, Perfluorocarbon-Based Supported Liquid Membranes for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation, *Separation and Purification Technology*, 116,19-24, 2013.
- [8] Vinson DR, Air Separation Control Technology, *Computers & Chemical Engineering*, 30,1436-1446, 2006.
- [9] Campo M, Magalhães F, Mendes A, Separation of Nitrogen from Air by Carbon Molecular Sieve Membranes, *Journal of Membrane Science*, 350,139-147, 2010.
- [10] Murali RS, Sankarshana T, Sridhar S, Air Separation by Polymer-Based Membrane Technology, *Separation & Purification Reviews*, 42,130-186, 2013.
- [11] Kansha Y, Kishimoto A, Nakagawa T, A Novel Cryogenic Air Separation Process Based on Self-Heat Recuperation, Separation and Purification Technology, 77,389-396, 2011.
- [12] Rodrigues MA, de Souza Ribeiro J, de Souza Costa E, Nanostructured Membranes Containing UiO-66 (Zr) and MIL-101 (Cr) for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation, *Separation and Purification Technology*, 192,491-500, 2018.
- [14] Aneke M, Wang M, Potential for Improving the Energy Efficiency of Cryogenic Air Separation Unit (ASU) Using Binary Heat Recovery Cycles, *Applied Thermal Engineering*, 81,223-231, 2015.
- [14] Hosseini S.S, Shafiei K, Study and Investigation on the Performance of Membranes Developed Based on Polysulfone for Air Separation Process, *Farayand No*, 10, 126-148, 2015.
- [15] Emrani A, Saber M, A Decision Tree for Technology Selection of Nitrogen Production Plants, *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 45,1-11, 2011.
- [16] Robeson LM, Correlation of Separation Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes, *Journal of membrane science*, 62,165-185, 1991.
- [17] Robeson LM, The Upper Bound Revisited, *Journal of Membrane Science*, 320,390-400, 2008.
- [18] Aghaei Z, Naji L, Asl VH, The Influence of Fumed Silica Content and Particle Size in Poly (Amide 6-b-Ethylene Oxide) Mixed Matrix Membranes for Gas Separation, *Separation and Purification Technology*, 199,47-56, 2018.
- [19] Soleimany A, Karimi-Sabet J, Hosseini SS, Experimental and Modeling Investigations Towards Tailoring Cellulose Triacetate Membranes for High Performance Helium Separation, *Chemical Engineering Research Design*, 137,194-212, 2018.
- [21] Soleimany A, Hosseini SS, Gallucci F, Recent Progress in Developments of Membrane Materials and Modification Techniques for High Performance Helium Separation and Recovery, A review, *Chemical Engineering and Processing, Process Intensification*, 122, 296-318, 2017.
- [21] Wu X, Tian Z, Wang S, Mixed Matrix Membranes Comprising Polymers of Intrinsic Microporosity and Covalent Organic Frame-

- work for Gas Separation, *Journal of Membrane Science*, 528,273-283, 2017.
- [22] Perez EV, Balkus KJ, Ferraris JP, Mixed-Matrix Membranes Containing MOF-5 for Gas Separations, *Journal of Membrane Science*, 328,165-173, 2009.
- [23] Jusoh N, Yeong YF, Lau KK, Enhanced Gas Separation Performance Using Mixed Matrix Membranes Containing Zeolite T and 6FDA-Durene Polyimide, *Journal of Membrane Science*, 525,175-186, 2017.
- [24] Rybak A, Grzywna ZJ, Sysel P, Mixed Matrix Membranes Composed of Various Polymer Matrices and Magnetic Powder for Air Separation, *Separation and Purification Technology*, 118,424-431, 2013.
- [25] Rybak A, Rybak A, Kaszuwara W, Characterization of Selected Parameters of Organic-Inorganic Hybrid Membranes Based on Various Polymers and Nd-Fe-B Fillers, *Arch. Metall. Mater* 61,1825-1832, 2016.
- [26] Rybak A, Strzelewicz A, Krasowska M, Influence of Various Parameters on the Air Separation Process by Magnetic Membranes, *Separation Science Technology*, 47,1395-1404, 2012.
- [27] Rybak A, Rybak A, Kaszuwara W, The Magnetic Inorganic-Organic Hybrid Membranes Based on Polyimide Matrices for Gas Separation, *Composites Part B, Engineering* 110,161-170, 2017.
- [28] Rybak A, Dudek G, Krasowska M, Magnetic Mixed Matrix Membranes Consisting of PPO Matrix and Magnetic Filler in Gas Separation, *Separation Science Technology*, 49,1729-1735, 2014.
- [29] Rybak A, Kaszuwara W, Magnetic Properties of the Magnetic Hybrid Membranes Based on Various Polymer Matrices and Inorganic Fillers, *Journal of Alloys and Compounds*, 648,205-214, 2015.
- [30] Rybak A, Grzywna ZJ, Kaszuwara W, On the Air Enrichment by Polymer Magnetic Membranes, *Journal of Membrane Science*, 336,79-85, 2009.
- [31] Rybak A, Rybak A, Kaszuwara W, Poly (2, 6-Dimethyl-1, 4-Phenylene Oxide) Hybrid Membranes Filled with Magnetically Aligned Iron-Encapsulated Carbon Nanotubes (Fe@MWCNTs) for Enhanced Air Separation, *Diamond Relat Mater*, 83,21-29, 2018.
- [32] Dudek G, Turczyn R, Strzelewicz A, Preparation and Characterization of Iron Oxides-Polymer Composite Membranes, *Separation Science Technology*, 47,1390-1394, 2012.
- [33] Rybak A, Rybak A, Kaszuwara W, The Rheological and Mechanical Properties of Magnetic Hybrid Membranes for Gas Mixtures Separation, *Materer Letter*, 183,170-174, 2016.
- [34] Madaeni S, Enayati E, Vatanpour V, Separation of Nitrogen and Oxygen Gases by Polymeric Membrane Embedded with Magnetic Nano-Particle, *Polymers for Advanced Technologies*, 22,2556-2563, 2011.
- [35] Cai J, Wang L, Wu P, Study on Oxygen Enrichment from Air by Application of the Gradient Magnetic Field, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320,171-181, 2008.
- [36] Krasowska M, Rybak A, Dudek G, Structure Morphology Problems in the Air Separation by Polymer Membranes with Magnetic Particles, *Journal of Membrane Science*, 415,864-870, 2012.
- [37] Rybak A, Krasowska M, Strzelewicz A, "Smoluchowski type" Equations for Modelling of Air Separation by Membranes with Various Structure, *Acta Phys Pol, B* 40,1447, 2009.
- [38] Krasowska M, Strzelewicz A, Rybak A, Structure and Transport Properties of Ethylcellulose Membranes with Different Types and Granulation of Magnetic Powder, *Physica A, Statistical Mechanics and its Applications*, 452,241-250, 2016.
- [39] Rybak A, Rybak A, Kaszuwara W, The Studies on Novel Magnetic Polyimide Inorganic-Organic Hybrid Membranes for Air Separation, *Material Letter*, 208,14-18, 2017.
- [40] Kiadehi AD, Jahanshahi M, Rahimpour A, Fabrication and Evaluation of Functionalized Nano-titanium Dioxide (F-NanoTiO<sub>2</sub>)/polysulfone (PSf) Nanocomposite Membranes for Gas Separation, *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 11,41-49, 2014.
- [41] Kapantaidakis G, Kaldis S, Dabou X, Gas Permeation through PSF-PI Miscible Blend Membranes, *Journal of membrane science*, 110,239-247, 1996.
- [42] Momeni S, Pakizeh M, Preparation, Characterization and Gas Permeation Study of PSf/MgO Nanocomposite Membrane, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30,589-597, 2013.
- [43] Hosseini SS, Li Y, Chung T-S, Enhanced Gas Separation Performance of Nanocomposite

- Membranes Using MgO Nanoparticles, Journal of Membrane Science, 302,207-217, 2007.
- [44] Ahn J, Chung W-J, Pinnau I, Polysulfone/Silica Nanoparticle Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation, Journal of Membrane Science, 314,123-133, 2008.
- [45] Pallapa M, Yeow J, A Review of the Hybrid Techniques for the Fabrication of Hard Magnetic Microactuators Based on Bonded Magnetic Powders, Smart Materials and Structures, 24,1-12, 2014.
- [46] Ismail AF, Rahim N, Mustafa A, Gas Separation Performance of Polyethersulfone/Multi-Walled Carbon Nanotubes Mixed Matrix Membranes, Separation and Purification Technology, 80,20-31, 2011.
- [47] Azizi N, Mohammadi T, Behbahani RM, Comparison of Permeability Performance of PEBAX-1074/TiO<sub>2</sub>, PEBAX-1074/SiO<sub>2</sub> and PEBAX-1074/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation, Chemical Engineering Research and Design, 117,177-189, 2017.
- [48] Moghadam F, Omidkhah M, Vasheghani-Farahani E, The Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Gas Transport Properties of Matrimid5218-Based Mixed Matrix Membranes, Separation and Purification Technology, 77,128-136, 2011.
- [49] Zhu W, Qin Y, Wang Z, Zhang J, Guo R and Li X, Incorporating the Magnetic Alignment of GO Composites into Pebax Matrix for Gas Separation, Journal of Energy Chemistry, 31, 1-10, 2019.