

بررسی آزمایشگاهی تاثیر نانوسیال دارای نانوذره‌های کربن فعال در جذب کربن دی‌اکسید

مینا درست، محمد بنیادی*، حکیمه شریفی فرد

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

چکیده: افزایش گازهای گلخانه‌ای به ویژه گاز کربن دی‌اکسید، از خطرات جدی تهدیدکننده محیط‌زیست و بالا رفتن دمای کره زمین محسوب می‌شود. یکی از روش‌های جداسازی و کاهش گازهای گلخانه‌ای مبتنی بر جذب فیزیکی و شیمیایی توسط نانوسیال است. هدف اصلی این پژوهش بررسی اثر نانوسیال پایه آبی دارای نانوذره‌های کربن فعال سنتز شده از دورریزهای کشاورزی در غلظت‌های گوناگون نانوذره بر روی میزان جذب گاز کربن دی‌اکسید می‌باشد. بدین منظور نخست نانوذره‌های کربن فعال از پوست گردو سنتز شدند و مشخصه‌های فیزیکی-شیمیایی نانوذره‌های سنتز شده توسط آنالیزهای *FTIR*، *FESEM* و *BET* تعیین شد و به کمک این نانوذره‌ها، نانوسیال‌ها در غلظت‌های گوناگون شامل ۰/۰۲، ۰/۰۵ و ۰/۱ درصد وزنی ساخته شد. سپس در یک سلول تعادلی با تحمل فشار بالا و دارای همزن مغناطیسی، اثر نانوسیال‌های ساخته شده بر فرایند جذب گاز کربن دی‌اکسید در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و فشارهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ بار مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت و نتیجه‌های آن با آب خالص مقایسه شد. نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش غلظت نانوذره و فشار اولیه میزان جذب کربن دی‌اکسید افزایش می‌یابد. به گونه‌ای که بیشترین میزان جذب در فشار ۴۰ بار و در نانوسیال با غلظت ۰/۱ درصد وزنی اتفاق می‌افتد که در این حالت میزان جذب ۲۹ درصد بیشتر از آب خالص می‌باشد.

واژگان کلیدی: نانوذره‌های کربن فعال، پوست گردو، نانوسیال، جذب، کربن دی‌اکسید.

KEYWORDS: Activated carbon nanoparticles, Walnut shells, Nanofluids, Absorption, Carbon dioxide.

مقدمه

در حال حاضر با توجه توافق نامه زیست محیطی پاریس در سال ۲۰۱۵ میلادی و الزام کشورها به کاهش تولید گازهای گلخانه‌ای (به عنوان مهم‌ترین دلیل گرم شدن کره زمین)، مطالعه‌های بسیار زیادی برای کاهش گازهای گلخانه‌ای و جلوگیری از گرم شدن کره زمین انجام شده و فرایندهای گوناگونی از جمله جذب (شیمیایی و فیزیکی)، جذب سطحی (جذب در سطح جامد)، جذب غشایی، جذب برودتی و... مورد استفاده قرار گرفته است. روش جذب سطحی و روش برودتی

قرن بیستم شاهد افزایش سریع جمعیت و رشد انفجاری در مصرف انرژی بوده است و میزان تقاضای انرژی، به ویژه سوخت‌های فسیلی از جمله زغال سنگ و نفت را افزایش داده و پیشرفت سریع فناوری و رشد تجارت، روز به روز بر این تقاضا افزوده است. افزایش تقاضا برای سوخت‌های فسیلی منجر به افزایش غلظت گاز کربن دی‌اکسید موجود در جو زمین شده است و این عامل سبب آلودگی هوا، افزایش دما و افزایش سطح دریاها شده است [۱،۲].

*Email: bonyadi@yu.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

همچنین نتیجه‌ها نشان داد که Fe_3O_4 و CNT در غلظت‌های پایین‌تر (۰/۰۲ درصد وزنی) موثرتر می‌باشند و میزان جذب با ترتیب ۲۴٪ و ۳۴٪ افزایش می‌دهند [۹]. در سال ۲۰۱۷ میلادی نبی پور^۳ و همکاران اثر نانوسیال دارای نانوذره‌های Fe_3O_4 و MWCNT بر پایه سیال M-sulfinol را بر جذب کربن دی‌اکسید مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که نرخ جذب کربن دی‌اکسید نسبت به سیال پایه به ترتیب ۴۶/۷٪ و ۲۳/۲٪ افزایش یافته است [۱۰]. در سال ۲۰۱۹ میلادی رشیدی و سهرابی به بررسی عملکرد جذب گاز کربن دی‌اکسید توسط نانوسیال تیتانیوم دی‌اکسید در یک ستون دیواره مرطوب پرداختند و نتیجه‌ها نشان داد که استفاده از این نانوسیال میزان جذب گاز کربن دی‌اکسید را بیش از دو برابر افزایش می‌دهد [۱۱].

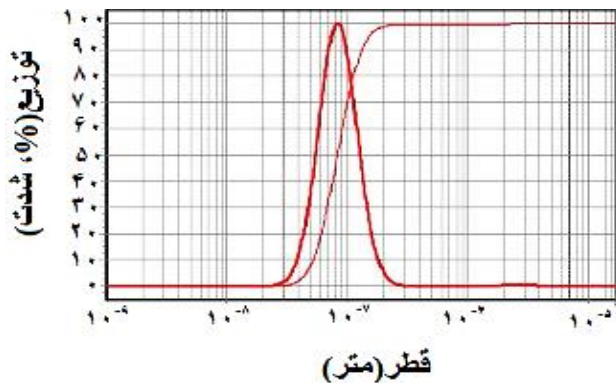
همچنین در زمینه استفاده از میکروذره‌های کربن فعال تجاری برای جذب کربن دی‌اکسید در میکروسیال دارای این ذره‌ها پژوهش‌هایی انجام شده است [۲۰-۱۱، ۹]. در یک فرایند جذب گاز در مایع، یک مخلوط گاز در تماس با یک مایع قرار می‌گیرد و یک یا چند جز از گاز در آن حل می‌شود. با افزایش حلالیت گاز سرعت و میزان جذب گاز افزایش پیدا می‌کند و حلال مصرفی در آن واحد عملیاتی کاهش می‌یابد. به‌طور معمول حلالیت گاز در مایع با افزایش دما کاهش می‌یابد و با افزایش فشار افزایش می‌یابد [۲۱]. در سالیان اخیر استفاده از نانوسیال‌ها برای جذب گازهای اسیدی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است و سازوکارهای آن مورد بررسی قرار گرفته است [۲۲]. مطالعه کارهای پژوهشی انجام شده در زمینه جداسازی کربن دی‌اکسید با استفاده از کربن فعال نشان می‌دهد که در سال‌های اخیر مطالعه‌های گسترده‌ای در زمینه استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب کربن دی‌اکسید صورت گرفته است و پژوهشگران زیادی از مواد اولیه گوناگون با روش‌های گوناگون کربن فعال سنتز کرده و جذب سطحی کربن دی‌اکسید را با آن مورد بررسی قرار داده‌اند [۲۷-۲۳]. اسدی در سال ۱۳۹۶ از پوست گردو کربن فعال سنتز کرده و از آن برای جذب سطحی کربن دی‌اکسید استفاده کرده است [۲۶]. تمنانو و فاطمی در سال ۱۳۹۳ از یک بستر کربن فعال برای جداسازی کربن دی‌اکسید و متان از مخلوط هیدروژن-کربن دی‌اکسید و متان استفاده کردند [۲۷]. مروری بر مطالعه‌های پیشین بیانگر این موضوع است که تاکنون در زمینه استفاده از نانوذره‌های کربن فعال سنتز شده از پسماندهای

انرژی بالایی برای فرایند احیا و دفع نیاز دارند و فناوری غشایی معیبه از جمله هزینه سرمایه گذاری بالا، انتخاب پذیری پایین و مقاومت در برابر انتقال جرم و رسوب گذاری را دارد [۳، ۴]. امروزه فرایند جذب بر اساس جذب فیزیکی و شیمیایی توجه زیادی را به خود جلب نموده است، یکی از برتری‌های جذب فیزیکی نسبت به جذب شیمیایی در میزان انرژی پایین برای فرایند احیا می‌باشد. جذب شیمیایی بر اساس نوع جاذب (سری‌های آمین) زیان‌هایی همچون خوردگی، ایجاد کف، هزینه‌های بالای عملیاتی، ماندگی، طغیان و... را دارد. با این حال در میان آمین‌ها، دی‌اتانول آمین در مقایسه با آمین‌های نوع اول دارای خوردگی کم‌تری می‌باشد [۵]. بر همین اساس برخی از پژوهشگران به جای استفاده از آمین‌ها از محلول‌های پتاسیم گلیسینات و نمک اسیدهای آمینه استفاده کردند. اگر چه در برخی موارد این مواد دارای بازدهی مناسب‌تری نسبت به آمین‌ها هستند ولی همچنان دارای عیب‌هایی مانند هزینه بسیار بالای مواد، فرایند سخت احیا و خوردگی می‌باشند. به همین دلیل امروزه تلاش‌ها برای ساخت مواد جاذب و حلال‌های مناسب ادامه دارد [۶]. با پیشرفت فناوری مواد جاذب جدیدی در مقیاس میکرو و نانو ساخته شده است. ساختار این مواد به گونه‌ای است که با داشتن مساحت سطح موثر بالا و تخلخل زیاد سبب بهبود در انتقال جرم شده و جذب کربن دی‌اکسید را افزایش می‌دهند. از جمله جاذب‌های مطرح در جذب و جذب سطحی، کربن فعال است که می‌توان آن را با استفاده از منابع گوناگون و به روش‌های گوناگون سنتز کرد. همچنین می‌توان اندازه ذره‌های آن را با روش‌های گوناگون از جمله موج فراصوت و لیزر به اندازه دلخواه از جمله میکرو و نانو رساند [۷، ۸]. تاکنون پژوهش‌های بسیاری در زمینه جذب کربن دی‌اکسید با استفاده از نانوسیال‌های گوناگون انجام شده است. در این پژوهش‌ها نانوساختارهای گوناگون از جمله نانولوله‌های کربنی، نانوذره‌های زئولیت، نانوذره‌های سیلیکا، نانوذره‌های آلومینا، نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید در سیال‌های پایه آبی یا آمینی به کار برده شده‌اند. در سال ۲۰۱۶ میلادی رحمت‌مند^۱ و همکاران اثر نانوذره‌های SiO_2 ، Al_2O_3 ، CNT^2 و Fe_3O_4 در آب و محلول‌های آمینی را بر فرایند جذب گاز کربن دی‌اکسید مورد مطالعه و آزمایش قرار دادند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که اثر SiO_2 و Al_2O_3 در غلظت‌های بالا بر میزان جذب بیش‌تر بوده و میزان جذب را به ترتیب تا ۲۱٪ و ۱۸٪ نسبت به سیال پایه افزایش می‌دهند.

(۱) Rahmatmand et al

(۲) Carbon Nanotube

(۳) Nabipour et al



شکل ۱ - منحنی توزیع اندازه ذره‌ها با آنالیز DLS

با شماره مش‌های ۲۰ و ۳۰ ذره‌ها جدا شدند. پوست گردوهای جدا شده با پتاسیم هیدروکسید در یک بشر به مدت ۳ ساعت با هم مخلوط شدند. نسبت پتاسیم هیدروکسید به پوست گردو ۶ بود. سپس به مدت ۲۸ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس در آن خشک شدند. مواد به دست آمده در یک اتوکلاو قرار داده شد و به مدت ۱ ساعت به آن گاز نیتروژن برای پاک‌سازی^۱ و زدودن هوا زده شد. سپس درب اتوکلاو محکم بسته و به مدت ۲/۵ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. ماده به دست آمده با آب یون‌زدایی شده چندین بار شستشو شد تا pH آن خنثی شود و سرانجام در دمای ۱۰۸ سلسیوس در آن خشک شدند [۲۹،۳۰].

پس از تهیه کربن فعال، به منظور تهیه نانوذره‌ها نخست مواد در آسیاب گلوله‌ای تا اندازه کم‌تر از ۱۰۰ میکرومتر خرد شدند. پودر کربن فعال تهیه شده در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب قرار داده شد و سوسپانسیون به دست آمده در دستگاه فراصوت قرار داده شد. به مدت سه ساعت کربن فعال در این دستگاه قرار داده شد تا اندازه ذره‌ها کاهش یابد و سپس این ماده با سانتریفیوژ جدا و در آن با دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد [۳۱]. به منظور اطمینان از اندازه‌های نانو ذره‌های سنتز شده پس از فرایند فراصوت، آزمون تفرق پایایی نور^۲ (DLS) با استفاده از دستگاه Scatteroscope-I ساخت شرکت Qudix کره جنوبی انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده از این آزمون در شکل ۱ ارائه شده است. داده‌های ارائه شده بیانگر این مطلب است که اندازه‌های ذره‌های سنتز شده نانو می‌باشد.

به منظور بررسی پایداری نانوکربن فعال سنتز شده، پیش از هر آزمایش به مدت یک ساعت بر روی فراصوت قرار داده می‌شد و سپس به مدت دو روز در فاصله‌های زمانی گوناگون میزان کم‌رنگ‌تر شدن این سیال سیاه رنگ بررسی شد که نشان از

کشاورزی به صورت نانوسیال در زمینه جذب فیزیکی و شیمیایی گاز کربن دی‌اکسید در یک سلول تعادلی با فشار بالا پژوهشی صورت نگرفته است. تفاوت فرایند جذب با نانوسیال کربن فعال با جذب سطحی با کربن فعال و هم چنین نانوسیال دارای نانولوله‌های کربنی را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

- مقدار مصرف بسیار کم‌تر مقدار کربن فعال
- توانایی جذب بالاتر نانوسیال دارای نانوذره‌های کربن فعال در مقایسه با جذب سطحی بر بستر کربن فعال. زیرا در جذب با نانوسیال، افزون بر نانوذره‌های سیال پایه نیز قابلیت جذب کربن دی‌اکسید را دارد.

- هزینه تولید نانوذره‌های کربن فعال در مقایسه با تولید نانولوله‌های کربن فعال به مراتب کم‌تر می‌باشد. نانولوله‌ها توسط روش‌هایی از جمله کاتالیز رسوب بخارشیمیایی توسط نانوذره‌های آهن تعبیه شده در سیلیکای مزو روزنه تولید می‌شوند که این عملیات هزینه بالایی دارد [۲۸].

در این پژوهش نخست کربن فعال با روش فعال‌سازی شیمیایی سنتز شد و با استفاده از آسیاب گلوله‌ای و امواج فراصوت اندازه بزرگی آن تا حدود ۸۰ نانومتر کاهش یافت و با تهیه نانوسیال پایه آبی با این نانوذره‌ها، آزمایش‌های جذب کربن دی‌اکسید انجام شد.

بخش تجربی

مواد

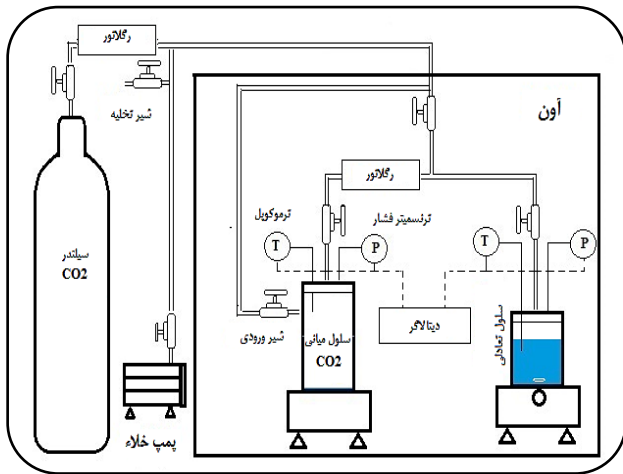
پسماند پوست گردو از باغ‌های گردو شهر یاسوج جمع آوری شد. این مواد نخست با آب مقطر شستشو داده شده و سپس به مدت ۷۲ ساعت در دمای اتاق خشک شدند. پوست‌های خشک شده به منظور دستیابی به اندازه ذره دلخواه (اندازه مش: ۳۰-۴۰) آسیاب شدند. پتاسیم هیدروکسید (خریداری شده از شرکت مرک آلمان) نیز برای سنتز کربن فعال به روش فعال‌سازی شیمیایی استفاده شد. در همه‌ی آزمایش‌ها از آب مقطر به عنوان سیال پایه استفاده شده است.

تولید کربن فعال

کربن فعال استفاده شده در این روش با روش فعال‌سازی شیمیایی سنتز شد که روش سنتز در ادامه توضیح داده می‌شود [۲۹،۳۰]. نخست پوست گردوها برای رفع آلودگی‌ها شسته شدند. سپس به مدت ۲۴ ساعت در برابر آفتاب قرار گرفتند تا خشک شوند. پس از خشک شدن به منظور رسیدن به اندازه ذره‌های مورد نظر آسیاب و سپس با الک

(۱) Purge

(۲) Dynamic Light Scattering



شکل ۲ - شمای دستگاه آزمایش

و یک ظرف نگهدارنده کربن دی اکسید با حجم ۴۰۰ سانتی متر مکعب از جنس استیل ضد زنگ که تحمل فشار تا ۴۰۰ بار و دما تا ۳۰۰ درجه سلسیوس را دارند قرار گرفته است. بر روی هر دو ظرف یک ترنسمیتر فشار مارک ویکا^۵ ساخت کشور آلمان با دقت ۰/۱ بار و یک ترموکوپل از نوع پی تی ۱۰۰ ساخت کشور ایران با دقت ۰/۱ کلونین قرار گرفته است. به منظور ثبت و نمایش فشار و دما بر حسب زمان از یک دستگاه دیتالاگر استفاده شده است. برای ایجاد خلاء و تخلیه گازها از یک پمپ خلاء استفاده شده است. اتصال‌های بین ظروف، پمپ و سیلندر گاز شامل لوله‌های بدون درز از جنس استیل ضد زنگ و شیرهای سوزنی نشان ویلاک^۶ ساخت کشور کره جنوبی می‌باشد. بر روی سلول تعادلی یک شیر سوزنی برای ورود و خروج سیال تعبیه شده است. برای اطمینان از نبود نشی دستگاه، گاز به درون سلول تعادلی فرستاده شد و به مدت یک روز فشار با زمان ثبت شد، نداشتن افت فشار در طی این مدت نشان از نبود نشی دستگاه بود. پس از اطمینان از نبود نشی دستگاه نانوسیال مورد نظر که با روش دو مرحله‌ای تهیه شد به میزان ۱۰۰ سانتی متر مکعب در سلول تعادلی قرار گرفت و سپس با مکش هوای بالای نانوسیال توسط پمپ خلاء، در بخش بالای سلول دارای سیال و همچنین ظرف نگهداری کربن دی‌اکسید خلاء برقرار شد. پس از آن از سیلندر گاز به ظرف نگهدارنده، کربن دی‌اکسید تزریق شد و سپس دمای آن بر روی دمای مورد نظر تنظیم و فرصت کافی برای پایدار شدن دما در سلول تعادلی و ظرف نگهدارنده فشار

ته نشینی و پایداری کم‌تر می‌داد. به منظور تعیین دقیق میزان پایداری در فاصله‌های زمانی نیم ساعت از نانوسیال طیف UV با استفاده از دستگاه Shimadzu V-Visible spectrophotometer گرفته شد. نتیجه‌ها نشان داد که پیک‌های به دست آمده در ۶ ساعت اول ثابت بوده و کاهشی نداشتند. ولی پس از این مدت زمان تا پایان دو روز روند کاهشی داشتند و این نشان از پایداری نانوسیال تهیه شده تا ۶ ساعت دارد.

آنالیزهای شناسایی کربن فعال

مساحت سطح ویژه، حجم کل روزنه‌ها و قطر متوسط روزنه‌های کربن فعال تولید شده با استفاده از هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن در دمای ۷۷ کلونین با تئوری BET^۱ محاسبه شدند (دستگاه مورد استفاده: Quantachrome Nova 1000). همچنین توزیع اندازه روزنه‌ها نیز بر اساس روش DFT^۲ به دست آمده است. مقدار pH نقطه بار صفر (pH_{ZPC}) جذب نیز اندازه گیری شد. به منظور شناسایی گروه‌های عاملی سطح کربن فعال تولید شده از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسوخ (FT-IR^۳) با دستگاه مدل EXUS 670 استفاده شد. همچنین تغییر ریخت شناسی سطح و تخلخل ماده اولیه و کربن فعال در اثر فعال سازی با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۴) مدل TESCAN-Vega3 بررسی شد. به منظور تعیین pH_{ZPC} به این صورت عمل شد که مقدار ۰/۲ g جذب به چندین ارلن‌مایر که دارای ۵۰ mL محلول NaCl با pH اولیه مشخص (در بازه ۲ تا ۱۰) افزوده و مخلوط به دست آمده به مدت ۴۸ h ساعت با استفاده از شیکر هم‌زده شد. در پایان، pH نهایی محلول‌ها با استفاده از دستگاه یون متر/pH متر Metrohm 780 اندازه‌گیری شد. با افزودن جاذب، pH محلول به دلیل برداشتن سطح جاذب (گروه‌های عاملی جاذب در این محیط باردار می‌شوند) تغییر می‌کند. pH_{ZPC} نقطه‌ای است که در آن pH پایانی مخلوط با pH اولیه آن برابر باشد.

آزمایش‌های جذب کربن دی اکسید

در شکل ۲ شمای شمایی دستگاه سلول تعادلی مورد استفاده در آزمایش‌ها رسم شده است. دستگاه شامل یک آن به اندازه ۸۰×۶۰×۵۰ سانتی متر با قابلیت تنظیم دما تا ۲۰۰ درجه سلسیوس است که در آن یک سلول تعادلی با حجم ۱۹۶ سانتی متر مکعب

(۱) Brunauer-Emmett-Teller

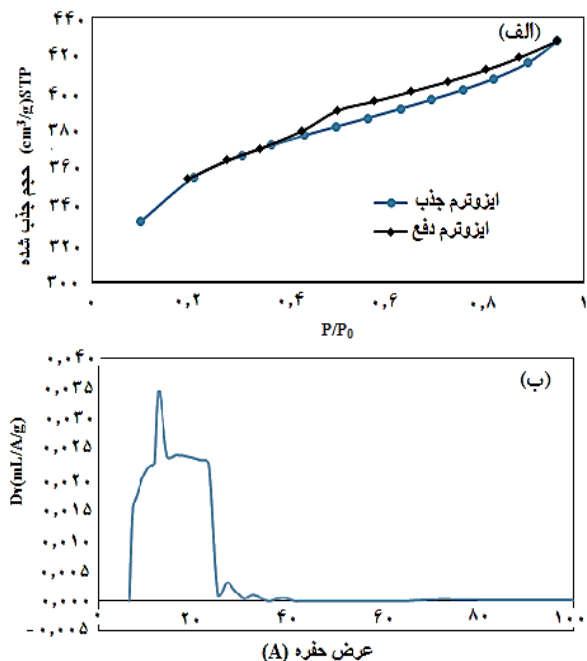
(۳) Fourier-transform infrared spectroscopy

(۵) Wika

(۲) Density Function Theory

(۴) Scanning electron microscope

(۶) Veelok



شکل ۴ - الف: هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن؛ ب: توزیع اندازه روزه‌ها برای نانوذره‌های کربن فعال سنتز شده از پوست گردو

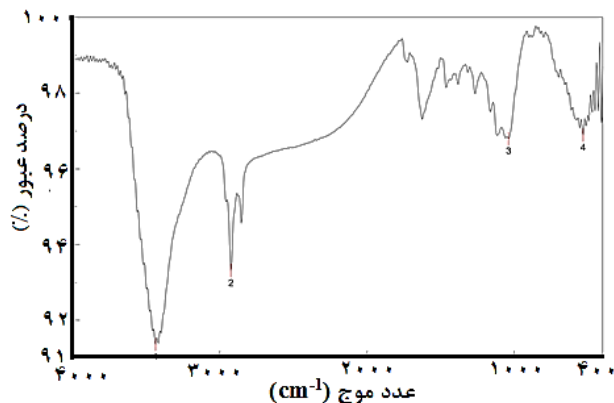
به دست آمده است. شکل ۴ (ب) توزیع اندازه روزه‌های نانوذره‌ها را بر حسب نظریه DFT نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که اندازه روزه‌ها در بازه مزوروزه قرار دارد.

شکل ۵ (الف و ب) ریخت شناسی ذره‌های کربن فعال و تخلخل آن را نشان داده است. همان‌گونه که در شکل مشخص است ذره‌ها دارای تخلخل خوبی برای قرارگیری مولکول‌های کربن دی‌اکسید در بین خود می‌باشند. همچنین این ذره‌ها توسط موج فراصوت به اندازه‌های نانو رسیده‌اند که اثر تماسی و هیدرودینامیکی در محلول را افزایش می‌دهند. همچنین در نتیجه به دست آمده از آنالیز EDS (شکل ۵ ج)) درصد عناصر تشکیل دهنده کربن فعال سنتز شده نشان داده شده است.

جذب کربن دی‌اکسید توسط نانوسیال

از نانوذره‌های کربن سنتز شده نانوسیال‌های پایه آبی ساخته شد و در آزمون‌های تعادلی جذب کربن دی‌اکسید مورد استفاده قرار گرفت. اثر غلظت نانوذره‌ها و فشار کربن دی‌اکسید بر بازدهی جذب مورد بررسی قرار گرفت. برای محاسبه میزان جذب گاز کربن دی‌اکسید در سیال از معادله (۱) استفاده می‌شود [۹].

$$\alpha = \left[\frac{V_{gas}}{R \times T} \left(\frac{P_0}{Z_0} - \frac{P_n}{Z_n} \right) \right] / \left[\frac{V_{liq}}{\rho_{liq}} \right] \quad (1)$$



شکل ۳ - طیف FT-IR نانوذره‌های کربن فعال

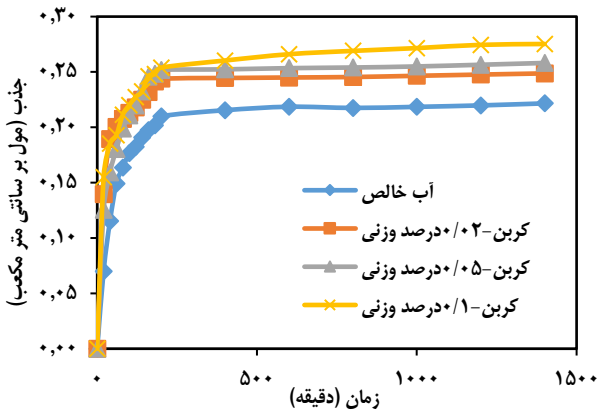
داده شد. پس از رسیدن به دمای مورد نظر با تنظیم فشار به وسیله رگلاتور و فرستادن گاز از ظرف نگهدارنده گاز کربن دی‌اکسید به سلول تعادلی، فشار مورد نظر در سلول تعادلی تأمین و پس از آن شیر اتصالی به سلول بسته شد. سامانه دیتالاگر فشار و دمای سلول را بر حسب زمان ثبت می‌نماید. در این آزمایش‌ها اثر درصد وزنی نانوذره و فشار سامانه بر فرایند جذب بررسی شده است.

نتیجه‌ها و بحث

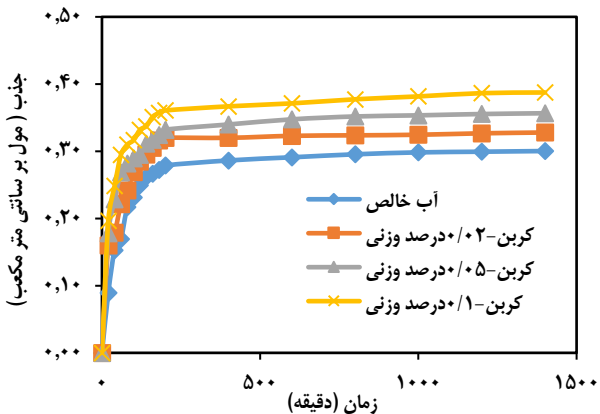
شناسایی کربن فعال سنتز شده

مهم‌ترین گروه‌های عاملی کربن فعال گروه‌های اسیدی شامل گروه‌های کربوکسیلیک، گروه‌های فنولیک، لاکتون‌ها و گروه‌های بازی است. گروه‌های عاملی با طیف سنجی فروسرخ که یک ابزار مهم برای شناسایی گروه‌های کاربردی است تعیین می‌شوند. شکل ۳ که یک طیف FT-IR گرفته شده از ماده سنتز شده را بر واحد طول موج (بر سانتی‌متر) نشان می‌دهد. پیک در ۳۴۲۴ حضور گروه هیدروکسی مربوط به ترکیب‌های فنولی و هیدروکسی مربوط به کربوکسیلیک اسید را نشان می‌دهد. پیک در ناحیه ۲۹۰۰ مربوط به ارتعاش‌های کششی C-H آلیفاتیکی در ترکیب‌های لاکتونی است. پیک در ناحیه ۱۰۸۹ مربوط به ارتعاش‌های کششی C-O است که در هر سه گروه فنولیک، لاکتون و کربوکسیلیک حضور دارد.

شکل ۴ (الف) نمودارهای جذب و دفع نیتروژن نانوذره‌های کربن فعال سنتز شده را نشان می‌دهد. شکل این نمودار طبق طبقه‌بندی ایوپاک هم‌دمای نوع دوم می‌باشد و بیانگر ساختار مزوروزه کربن فعال سنتز شده است. مساحت سطح ویژه نانوذره‌های کربن فعال ۹۳۶ متر مربع بر گرم، حجم کل روزه‌ها ۰/۵۸۹ سانتی‌متر مکعب بر گرم و قطر متوسط روزه‌ها ۲۵/۴ نانومتر



شکل ۷ - تاثیر غلظت بر میزان جذب گاز دی اکسید کربن توسط کربن فعال در دمای ۳۵ درجه سلسیوس و فشار ۳۰ بار

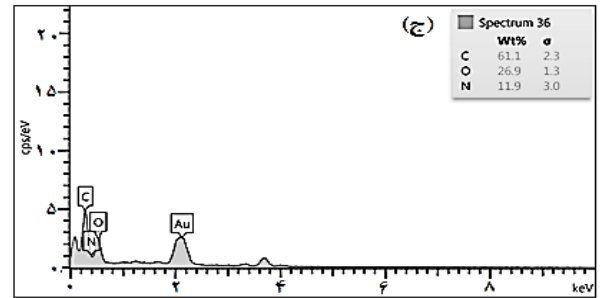
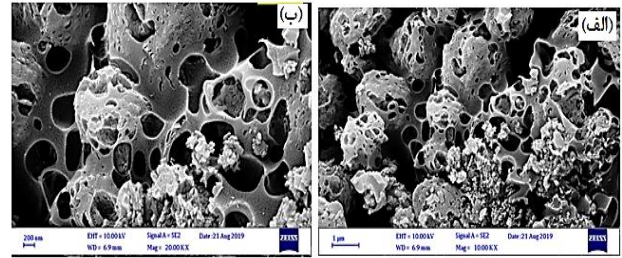


شکل ۸ - تاثیر غلظت بر میزان جذب گاز دی اکسید کربن توسط کربن فعال در دمای ۳۵ درجه سلسیوس و فشار ۴۰ بار

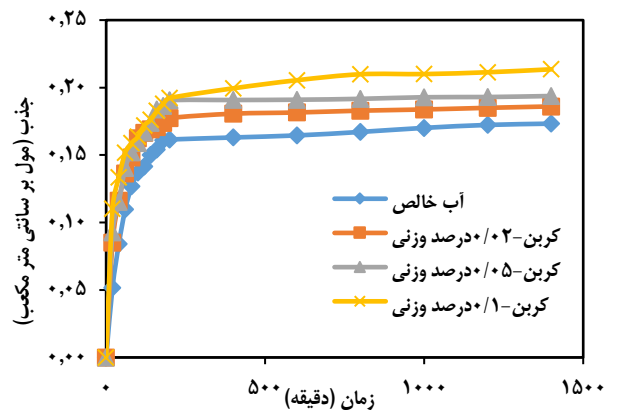
حالت است که به دلیل کاربرد گسترده آن در تعیین رفتار فازی ترکیب‌های گوناگون مانند هیدروکربن‌ها و کربن دی‌اکسید در محاسبه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰].

در شکل‌های ۶ تا ۸ میزان جذب گاز کربن دی‌اکسید توسط نانوسیال دارای کربن فعال و آب در دمای ۳۵ سلسیوس و فشارهای ۲۰ و ۳۰ و ۴۰ بار برای سه درصد وزنی ۰/۰۲ و ۰/۰۵ و ۰/۱ با هم مقایسه شده است. همان‌گونه که داده‌های ارایه شده در شکل‌ها نشان می‌دهد بیش‌ترین میزان جذب در بازه زمانی ۲۰۰ دقیقه اتفاق می‌افتد و فرایند جذب پس از آن تا زمان ۲۴ ساعت تغییر محسوسی نشان نمی‌دهد.

با توجه به شکل‌های ۶ تا ۸ دیده می‌شود که در غلظت ۰/۱ درصد وزنی میزان جذب کربن دی‌اکسید بیش‌تر است و در این درصد وزنی نمودار نانوسیال کربن فعال بالاتر از دو نمودار دیگر



شکل ۵ - الف و ب: ریخت شناسی به دست آمده از آنالیز SEM، (ج): آنالیز EDS نانوذره‌های سنتز شده



شکل ۶ - تاثیر غلظت بر میزان جذب گاز کربن دی‌اکسید توسط کربن فعال در دمای ۳۵ درجه سلسیوس و فشار ۲۰ بار

در معادله (۱) فشار بر حسب بار، حجم بر حسب سانتی متر مکعب و دانسیته بر حسب کیلوگرم بر سانتی متر مکعب است. R ثابت جهانی گازها، V_{gas} حجم گاز، P_0 فشار اولیه گاز، P_n فشار در لحظه n ، Z_0 ضریب تراکم پذیری گاز در لحظه اولیه، Z_n ضریب تراکم پذیری در لحظه n ، V_{liq} حجم مایع، ρ_{liq} دانسیته مایع و α میزان جذب کربن دی‌اکسید می‌باشد. به دلیل این که آزمایش‌ها در فشار بالا و دمای پایین انجام می‌شوند و گاز به صورت غیر ایده‌آل می‌باشد، نیاز به استفاده از ضریب تراکم پذیری دیده می‌شود این مقدار به وسیله نرم افزار هایسیس ورژن ۸-۸ محاسبه شد. برای محاسبه این مقدار از معادله حالت SRK استفاده شد که یکی از پر کاربردترین معادله‌های

جدول ۱ - عملکرد سامانه‌های گوناگون نانوسیال در جذب کربن دی‌اکسید

ردیف	پژوهشگر	نانوذره	سیال پایه	نوع سامانه	نوع گاز	درصد افزایش میزان جذب نسبت به سیال پایه	مرجع
۱	لی ^۱ و همکاران	Al ₂ O ₃	سدیم کلرید	حبابی	CO ₂	۱۲.۵	[۲۰]
۲	رحمت‌مند و همکاران	Al ₂ O ₃ CNT Fe ₃ O ₄ SiO ₂	آب و محلول‌های آمینی	سل تعادلی فشار بالا	CO ₂	۱۸ ۳۴ ۲۴ ۲۱	[۹]
۳	نبی پور و همکاران	Fe ₃ O ₄ MWCNT	M- sulfinol	سل تعادلی فشار بالا	CO ₂	۲۳/۲ ۴۶/۷	[۱۰]
۴	کریمی و همکاران	SiO ₂	آب	حبابی	CO ₂	۴۰	[۳۲]
۵	کار حاضر	نانوذره‌های کربن فعال	آب	سل تعادلی فشار بالا	CO ₂	۲۹	-

با توجه به این که نانوذره‌های کربن فعال استفاده شده دارای تخلخل بالا می‌باشد (مساحت سطح ۹۳۶ متر مربع بر گرم) می‌توان گفت که اثر شاتل تأثیر زیادی دارد. از طرفی چون فشار بالاست، اثر هیدرودینامیکی نیز مهم می‌باشد [۲۲].

محاسبه‌های میزان جذب توسط آب خالص و سپس توسط نانوسیال دارای ۰/۱ درصد وزنی نانوکربن فعال در فشار ۴۰ بار نشان می‌دهد که میزان جذب در نانوسیال ۲۹ درصد از آب خالص بیشتر است.

در جدول مقایسه‌ای کلی میان نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش با نتیجه‌های دیگر پژوهش‌های صورت گرفته با نانوسیال‌های گوناگون در سامانه‌های متفاوت نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده شود نانوذره‌های کربن فعال سنتز شده از پوست گردو در سیال پایه آبی، قابلیت مناسب و چشمگیری برای جذب کربن دی‌اکسید دارد. باید به این نکته توجه نمود که هزینه تولید نانوذره‌های کربن فعال ساخته شده از پوست گردو در مقایسه با نانوذره‌های فلزی به مراتب کمتر بوده و توجیه اقتصادی مناسبی در مقایسه با عملکردش دارد [۹، ۱۰، ۲۰، ۳۲].

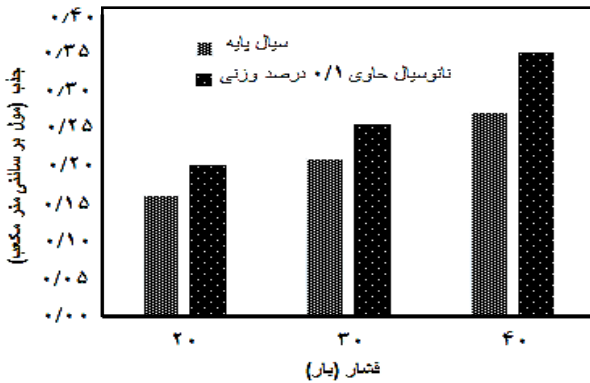
به منظور بررسی سازوکار جذب دی‌اکسید کربن با نانوذره‌های کربن فعال pHzpc کربن فعال و pH نانوسیال پس از حل شدن کربن دی‌اکسید در آب اندازه گیری شد. مقدار pH محلول برابر با ۴/۲ و میزان pHzpc برابر با ۸/۶ به دست آمد. با توجه به این که pH محلول کمتر از pHzpc کربن فعال است؛ در این سامانه بار سطحی کربن فعال مثبت است و می‌تواند آنیون‌های کربنات به دست آمده از انحلال کربن دی‌اکسید در آب را با سازوکار جذب الکترواستاتیک جذب نماید.

قرار گرفته است. اثر نانوسیال‌ها در جذب کربن دی‌اکسید را می‌توان در سه سازوکار تشریح کرد [۲۲]. اولین سازوکار اثر شاتل می‌باشد با توجه به جذب قوی گاز کربن دی‌اکسید توسط نانوذره‌های کربن فعال پراکنده شده در سیال (به دلیل تخلخل و مساحت سطح ویژه بالا)، غلظت کربن دی‌اکسید در نزدیک فصل مشترک دو فاز گاز-مایع کاهش می‌یابد و این امر منجر به افزایش نیرو محرکه انتقال جرم (اختلاف غلظت جز جذب شونده در دو فاز) و سرانجام افزایش میزان انتقال جرم می‌شود.

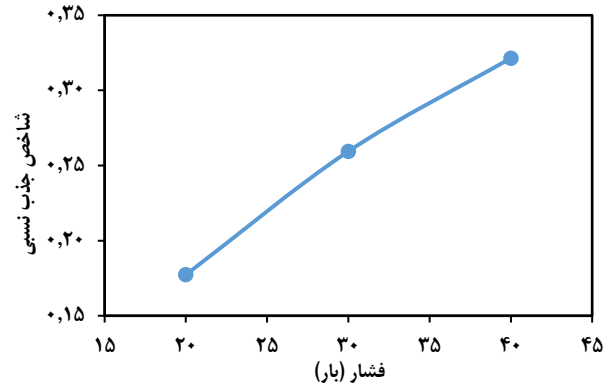
سازوکار دوم اثر هیدرودینامیکی است که نانوذره‌های کربن فعال اطراف حباب‌های گاز، لایه مرزی انتقال جرم را شکسته و منجر به کاهش ضخامت لایه مرزی بین حباب‌های گاز و فاز مایع می‌شوند. با کاهش ضخامت این لایه مرزی که یک مقاومت انتقال جرمی می‌باشد، نفوذ گاز به درون فاز مایع افزایش می‌یابد. به طور کلی حضور نانوذره‌ها در نزدیکی سطح بین حباب گاز و مایع باعث افزایش سرعت انتقال جرم به وسیله کاهش مقاومت فیلم مایع و باعث افزایش تلاطم جریان می‌شود [۲۲].

مکانیسم سوم به این صورت است که در حین برخورد دو حباب گاز کربن دی‌اکسید در محیط مایع، فیلم مایع بین دو حباب با گذشت زمان تخلیه می‌شود و ضخامت آن به زیرمیکرون می‌رسد. این فیلم مایع به حدی نازک می‌شود که منجر به هم آمیختگی و یکی شدن دو حباب می‌شود. این به هم آمیختگی دو حباب باعث کاهش میزان فصل مشترک دو فاز و کاهش میزان انتقال جرم می‌شود. با استفاده از جریان مایع دارای نانوذره‌های کربن فعال از این انسجام و یکی شدن حباب‌ها جلوگیری می‌شود و به این ترتیب انتقال جرم افزایش می‌یابد.

(۱) Lee



شکل ۱۰ - میزان جذب در حالت پایا در فشارهای گوناگون برای سیال پایه و نانوسیال با درصد وزنی بهینه



شکل ۹ - تأثیر فشار بر میزان جذب گاز کربن دی‌اکسید توسط نانوسیال کربن با درصد وزنی ۰/۱ و دمای ۳۵ درجه سلسیوس

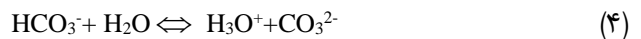
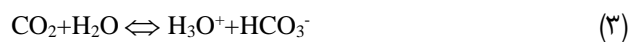
دارای کربن فعال به دست آمده از پوست گردو بر فرایند جذب گاز کربن دی‌اکسید پرداخته شد. فرایند جذب گاز کربن دی‌اکسید در دمای ۳۵ درجه سلسیوس و فشارهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ بار در آب خالص و نانوسیال‌های پایه آبی ساخته شده با درصد وزنی ۰/۰۲، ۰/۰۵ و ۰/۱ از نانوذره‌های کربن فعال مورد بررسی قرار گرفت.

نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش به شرح زیر می‌باشند:

- کربن فعال سنتز شده از پوست گردو با داشتن ویژگی‌های تخلخلی و سطحی مناسب توانایی مناسبی برای جذب کربن دی‌اکسید دارد.

- با افزایش درصد وزنی نانوذره کربن فعال در سیال پایه میزان جذب گاز کربن دی‌اکسید افزایش می‌یابد به گونه‌ای که در میان درصد‌های وزنی مورد آزمایش، نانوسیال کربن فعال با غلظت ۰/۱ درصد وزنی بیش‌ترین تأثیر را بر فرایند جذب در فشارهای گوناگون داشته است.
- با افزایش فشار اولیه گاز کربن دی‌اکسید میزان جذب گاز در نانوسیال به خاطر بالاتر رفتن نیروی محرکه انتقال جرم افزایش داشته است.

- در فشار ۴۰ بار میزان جذب کربن دی‌اکسید در نانوسیال با غلظت ۰/۱ درصد وزنی ۲۹ درصد بیشتر از میزان جذب در آب خالص می‌باشد.



برای افزایش میزان جذب آزمایش‌ها در فشارهای بالا انجام شد. برای بررسی اثر فشارهای بالا از نمودار شاخص جذب نسبی که نمایانگر افت فشار نسبی بر حسب فشار است استفاده شد که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\text{RAI} = \frac{(\alpha_f^{\text{nf}}) - (\alpha_f^{\text{w}})}{\alpha_f^{\text{w}}} \quad (5)$$

که α_f^{w} ظرفیت جذب آب و α_f^{nf} ظرفیت جذب نانوسیال است. شکل ۹ اثر فشار بر روی میزان شاخص جذب نسبی کربن دی‌اکسید در نانوسیال کربن در درصد وزنی بهینه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش فشار شاخص جذب نسبی افزایش می‌یابد که دلیل آن وجود نیروی محرکه بالا برای جذب گاز کربن دی‌اکسید در نانوسیال در فشارهای بالاتر نسبت به فشارهای پایین‌تر است. همچنین نمودارهای حالت پایا در فشارهای گوناگون در شکل ۱۰ ارائه شده است و بیانگر افزایش میزان جذب تعادلی (جذب حالت پایا) با افزایش فشار می‌باشند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش در یک سلول تعادلی به بررسی اثر نانوسیال

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۱۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۰۸

مراجع

- [1] Jayanthakumaran K., Verma R., Liu Y., CO₂ Emissions, Energy Consumption, Trade and Income: a Comparative Analysis of China and India, *Energy Policy*, **42**: 450-460 (2012).
- [2] Breidenich C., Magraw D., Rowley A., Rubin J., *The Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change*, *American Journal of International Law*, **92(2)**: 315-331 (1998).
- [3] Theo W.L., Lim J.S., Hashim H., Mustaffa A.A., Ho W.S., *Review of Pre-Combustion Capture and Ionic Liquid in Carbon Capture and Storage*, *Applied Energy*, **183**: 1633-1663 (2016).
- [۴] نجفلو ا.، مدل‌سازی ترمودینامیکی جذب دی‌اکسید کربن در محلول آبی متیل دی‌اتانول آمین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۸(۲)**: ۱۸۳ تا ۱۹۴ (۱۳۸۸).
- [۵] صحرایی س.، رشیدی ح.، واله‌شیدا، پیوند، بررسی اثر متغیرهای عملیاتی و بهینه‌سازی فرایند جذب کربن دی‌اکسید از گاز به دست آمده از احتراق توسط دی‌اتانول آمین با استفاده از روش سطح-پاسخ، نشریه علوم و مهندسی جداسازی، **۱۱**: ۲۶ تا ۴۰ (۱۳۹۸).
- [6] Smith K.H., Anderson C.J., Tao W., Endo K., Mumford K.A., Kentish S.E., Stevens G.W., *Pre-Combustion Capture of CO₂—Results from Solvent Absorption Pilot Plant Trials Using 30 wt% Potassium Carbonate and Boric Acid Promoted Potassium Carbonate Solvent*, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **10**: 64-73 (2012).
- [7] Yogesh G.K., Shuaib E.P., Sastikumar D., *Photoluminescence Properties of Carbon Nanoparticles Synthesized from Activated Carbon Powder (4% Ash) by Laser Ablation in Solution*, *Materials Research Bulletin*, **91**: 220-226 (2017).
- [8] Poongavanam G.K., Ramalingam V., *Characteristics Investigation on Thermophysical Properties of Synthesized Activated Carbon Nanoparticles Dispersed in Solar Glycol*, *International Journal of Thermal Sciences*, **136**: 15-32 (2019).
- [9] Rahmatmand B., Keshavarz P., Ayatollahi S., *Study of Absorption Enhancement of CO₂ by SiO₂, Al₂O₃, CNT, and Fe₃O₄ Nanoparticles in Water and Amine Solutions*, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **61(4)**: 1378-1387 (2016).
- [10] Nabipour M., Keshavarz P., Raeissi S., *Experimental Investigation on CO₂ Absorption in Sulfinol-M based Fe₃O₄ and MWCNT Nanofluids*, *International Journal of Refrigeration*, **73**: 1-10 (2017).
- [11] Rashidi H., Sohrabi R., *Detailed Performance Model of Carbon Dioxide Absorption Utilizing Titanium Dioxide Nanoparticles in a Wetted Wall Column*, *Environmental Progress Sustainable Energy*, **38**: 13211 (2019).
- [12] Lu C., Bai H., Wu B., Su F., Hwang J.F., *Comparative Study of CO₂ Capture by Carbon Nanotubes, Activated Carbons, and Zeolites*, *Energy & Fuels*, **22(5)**: 3050-3056 (2008).
- [13] Kim W.G., Kang H.U., Jung K.M., Kim S.H., *Synthesis of Silica Nanofluid and Application to CO₂ Absorption*, *Separation Science and Technology*, **43(11-12)**: 3036-3055 (2008).

- [14] Aber S., Zarei M., Niaei A., Joshani Koshky H., [Effect of Carbon Nanotubes and Activated Carbon Addition to the Blends of Monoethanolamine and Triethanolamine on CO₂ Absorption at Low Partial Pressures](#), *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, **1(1)**: 49-55 (2010).
- [15] Tutuk D.K., Ahmad F.I., Nyoman I., Seno J., [CO₂ Removal from Biogas Using Carbon Nanotubes Mixed Matrix Membranes](#), *International Journal of Science and Engineering*, **1(1)**: 1-6 (2010).
- [16] Razavi S.S., Hashemianzadeh S.M., Karimi H., [Modeling the Adsorptive Selectivity of Carbon Nanotubes for Effective Separation of CO₂/N₂ Mixtures](#), *Journal of Molecular Modeling*, **17(5)**: 1163-1172 (2011).
- [17] Jung J.Y., Lee J.W., Kang Y.T., [CO₂ Absorption Characteristics of Nanoparticle Suspensions in Methanol](#), *Journal of Mechanical Science and Technology*, **26(8)**: 2285-2290 (2012).
- [18] Pineda I.T., Lee J.W., Jung I., Kang Y.T., [CO₂ Absorption Enhancement by Methanol-Based Al₂O₃ and SiO₂ Nanofluids in a Tray Column Absorber](#), *International Journal of Refrigeration*, **35(5)**: 1402-1409 (2012).
- [19] Golkhar A., Keshavarz P., Mowla D., [Investigation of CO₂ Removal by Silica and CNT Nanofluids in Microporous Hollow Fiber Membrane Contactors](#), *Journal of Membrane Science*, **433**: 17-24 (2013).
- [20] Lee J.W., Kang Y.T., [CO₂ Absorption Enhancement by Al₂O₃ Nanoparticles in NaCl Aqueous Solution](#), *Energy*, **53**: 206-211 (2013).
- [۲۱] چالکش امیری م.، "مفاهیم انتقال جرم"، انتشارات ارکان دانش (۱۳۸۷).
- [22] Zhang Z., Cai J., Chen F., Li H., Zhang W., Qi W., [Progress in Enhancement of CO₂ Absorption by Nanofluids: A Mini Review of Mechanisms and Current Status](#), *Renewable Energy*, **118**: 527-535 (2018).
- [23] Rashidi N.A., Yusup S., [An Overview of Activated Carbons Utilization for the Post-Combustion Carbon Dioxide Capture](#). *Journal of CO₂ Utilization*, **13**: 1-16 (2016).
- [24] Bae J.S., Su S., [Macadamia Nut Shell-Derived Carbon Composites for Post Combustion CO₂ Capture](#), *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **19**: 174-182 (2013).
- [25] Sarkar S.C., Bose A., [Role of Activated Carbon Pellets in Carbon Dioxide Removal](#), *Energy Conversion and Management*, **38**: 105-110 (1997).
- [۲۶] اسدی سنگاچینی ز.، یونسی ح.ا.، محمدی گلنگش ح.ا.، "تولید کربن فعال از پوسته گردو برای جذب گاز دی اکسید کربن"، هشتمین سمینار ملی شیمی و محیط زیست ایران، دانشگاه خوارزمی، کرج (۱۳۹۶).
- [۲۷] تمنالوج.، فاطمی ش.، "جذب دینامیک مخلوط گازهای هیدروژن، دی اکسید کربن و متان توسط بستر جذب کربن فعال"، پانزدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه تهران، تهران (۱۳۹۳).
- [28] Li W.Z., Xie S.S., Qian L., Chang B.H., Zou B.S., Zhou W.Y., Wang G., [Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes](#), *Science*, **274(5293)**: 1701-1703 (1996).
- [۲۹] شریفی فرد ح.، هاشمی شهرکی ز.، لشنی زادگان ا.، مدل سازی انتقال جرم فرایند جذب سطحی کادمیوم با کربن فعال سنتز شده از تفاله انگور، تشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۹: ۱۷۱ تا ۱۸۳ (۱۳۹۹).

- [30] Shahraki Z.H., Sharififard H., Lashanizadegan A., [Grape Stalks Biomass as Raw Material for Activated Carbon Production: Synthesis, Characterization and Adsorption Ability](#), *Materials Research Express*, **5(5)**: 055603 (2018).
- [31] Poongavanam G.K., Ramalingam V., [Characteristics Investigation on Thermophysical Properties of Synthesized Activated Carbon Nanoparticles Dispersed in Solar Glycol](#), *International Journal of Thermal Science*, **136**: 15-32 (2019).
- [32] Darvanjooghi M.H.K., Esfahany M.N., Esmaili-Faraj S.H., [Investigation of the Effects of Nanoparticle Size on CO₂ Absorption by Silica-Water Nanofluid](#), *Separation and Purification Technology*, **195**: 208-215 (2018).