

## Preparation and Optimization of Carbon Molecular Sieves for Carbon Monoxide Adsorption

### Reza Zahedi

Ph.D. Student of Environmental Pollution, Department of environment, Damavand Branch, Islamic Azad University, Damavand, Iran.

### Hossein Ghafourian

\* Professor, Department of environment Engineering, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. (Corresponding Author):

Email: ghaforian25@yahoo.com

### Yahya Zamani

Assistant Professor, Gas research division Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.

### Shahrazad Khoramnejhadian

Associate Professor, Department of environment, Damavand Branch, Islamic Azad University, Damavand, Iran.

### Reza Dabbagh

Associate Professor, Nuclear Fuel cycle Research School, Nuclear Sciences & Technology Research Institute (NSTRI), Tehran, Iran.

Received: 2022/01/17

Accepted: 2022/04/04

**Document Type:** Research article

### ABSTRACT

**Background and Aim:** The carbon monoxide is an important compound which can convert to different chemical materials which is harmful to environment and humans. Selecting the mechanism and adsorbent to adsorption pollutant gases is very important due to the efficiency. This study aimed to optimize the carbon molecular sieves prepared which cause the adsorption of more carbon monoxide.

**Materials and methods:** In this study, a walnut shell was used to prepare a carbon molecular sieve and activate the carbon was used physical method. The adsorbents were optimized during two modifying and coating processes after granulation. The adsorbents were modified at pH = 4.5, 6.5, and 9 which layered with oil-kerosene and oil-thinner mixtures (1: 1 ratio). The adsorption capacity of carbon monoxide by the adsorbents was measured by the volumetric method under the same conditions (2g of adsorbent, 25 °C temperature, and 2 bar pressure).

**Results:** The highest efficiency among those with modified adsorbents for CMS<sub>(Ac)</sub> with 0.281 mmol CO/g adsorbents and among those coated with oil-kerosene adsorbents for CMS<sub>(Al-K)</sub> with 0/591 mmol CO/g adsorbent and among the adsorbents coated with oil-thinner and among all adsorbents for CMS<sub>(Al-T)</sub> with 0.858 mmol CO/g adsorbents.

**Conclusion:** A carbon molecular sieve can adsorb and reduce the concentration of CO, which is an environmental pollutant. Optimization causes to increase the adsorption efficiency.

**Keywords:** Adsorption Capacity, Carbon molecular sieve, CO, Coating, Modifying

► **Citation:** Zahedi R, Ghafourian H, Zamani Y, Khoramnejhadian Sh, Dabbagh R. Preparation and optimization of carbon molecular sieves for carbon monoxide adsorption. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. Summer 2022; 8(2): 113-122.

## ساخت و بهینه‌سازی غربال‌های مولکولی کربنی به منظور جذب مونوکسید کربن

### چکیده

**زمینه و هدف:** مونوکسید کربن ترکیب مهمی است که قابلیت تبدیل به مواد شیمیایی مختلف و آسیب رساندن به محیط زیست و انسان را دارد. انتخاب مکانیزم و جاذب جهت جذب گازهای آلاینده از لحاظ کارایی و هزینه، اهمیت بسزایی دارد. در مطالعه حاضر بهینه‌سازی غربال‌های مولکولی کربن ۱ ساخته شده با هدف جذب بیشتر مونوکسید کربن انجام شد.

**مواد و روش‌ها:** در این تحقیق از پوست گردو برای ساخت غربال مولکولی کربن و از روش فیزیکی برای فعال‌سازی کربن استفاده شد. بهینه‌سازی جاذب‌های دانه‌بندی شده طی دو فرآیند فرآوری و لایه‌گذاری انجام شد. جاذب‌ها در میزان درصد اسیدیته و قلیابیت (pH) برابر ۴/۵، ۶/۵ و ۹ فرآوری و با مخلوط‌های روغن - نفت و روغن - تینر (نسبت ۱:۱) لایه‌گذاری شدند. ظرفیت جذب مونوکسید کربن توسط جاذب‌ها در شرایط یکسان (۲ گرم جاذب، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲ بار) به روش حجمی اندازه‌گیری شد. **یافته‌ها:** بیشترین راندمان در میان جاذب‌های فرآوری شده، برای جاذب با  $\text{pH} = 4/5$   $\text{CMS}_{(\text{Ac})}$  با  $0/281$  میلی‌مول مونوکسید کربن بر گرم و در میان جاذب‌های فرآوری شده و لایه‌گذاری شده با روغن - نفت برای جاذب با  $\text{pH} = 9$  و لایه‌گذاری شده با روغن - نفت  $\text{CMS}_{(\text{Al-K})}$  با  $0/591$  میلی‌مول مونوکسید کربن بر گرم و در میان جاذب‌های فرآوری شده و لایه‌گذاری شده با روغن - تینر و در میان تمام جاذب‌ها برای جاذب با  $\text{pH} = 9$  و لایه‌گذاری شده با روغن - تینر  $\text{CMS}_{(\text{Al-T})}$  با  $0/858$  میلی‌مول مونوکسید کربن بر گرم به دست آمد.

**نتیجه‌گیری:** غربال مولکولی کربن، توانایی جذب و کاهش غلظت مونوکسید کربن که از آلاینده‌های محیط زیست محسوب می‌شود را دارد. بهینه‌سازی، راندمان جذب را افزایش می‌دهد.

**کلید واژه‌ها:** ظرفیت جذب، غربال مولکولی کربنی، فرآوری، لایه‌گذاری، مونوکسید کربن

رضا زاهدی

دانشجوی دکتری تخصصی آلودگی محیط زیست، گروه محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد دماوند، دماوند، ایران.

حسین غفوریان

\* استاد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران (مسئول):

پست الکترونیک: ghaforian25@yahoo.com

یحیی زمانی

استادیار، پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

شهرزاد خرم نژادیان

دانشیار، گروه محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد دماوند، دماوند، ایران.

رضا دباغ

دانشیار، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۱۵

نوع مقاله: اصیل پژوهشی

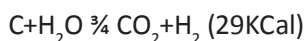
◀ استناد: زاهدی ر، غفوریان ح، زمانی ی، خرم نژادیان ش، دباغ ر. ساخت و بهینه‌سازی غربال‌های مولکولی کربنی به منظور جذب مونوکسید کربن. فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط. تابستان ۱۴۰۱؛ ۸(۲): ۱۱۳-۱۲۲.

امروزه فرآیندهای جذب و جداسازی، نقش مهمی در صنایع مختلف دارد (۱، ۲). تحقیقات زیادی در مورد جذب و جداسازی گازها توسط مواد جاذب مختلفی مانند زئولیت (۳)، کربن فعال (۴، ۵) و نانولوله‌های کربنی (۶، ۷) و غربال‌های مولکول کربنی (۸-۱۰) انجام شده است. فرآیند فعال‌سازی کربن به دو روش فیزیکی (۱۱) و شیمیایی (۱۲) یا فیزیکوشیمیایی انجام می‌شود. در روش فیزیکی از بخار آب و دی‌اکسید کربن به‌تنهایی یا هر دو با هم استفاده می‌گردد. غربال‌های مولکولی کربنی به دلیل ماهیت خنثی بودن و همچنین داشتن ساختار منحصر به فرد، در مقایسه با ساختارهای دیگر غربال‌های مولکولی مانند زئولیت‌ها، از مزایایی قبیل آب‌گریزی بالا، مقاومت شیمیایی در برابر اسیدها و بازها، پایداری ساختار کربنی در محیط‌های خنثی و دمای بالا و هزینه پایین ساخت برخوردارند و می‌توان از آنها در کاربردهای ویژه مانند جذب و جداسازی گازها استفاده کرد (۱۳). جاذب‌های مبتنی بر مواد کربنی به راحتی ساخته می‌شوند، ارزان، فراوان و پایدار هستند و می‌توان آنها را به راحتی بازسازی و استفاده مجدد نمود. ضایعات کشاورزی به دلیل دارا بودن این ویژگی‌ها مستعدترین مواد اولیه برای تولید کربن فعال و غربال مولکول کربنی هستند. از این میان می‌توان از مواد اولیه پوست نخل (۱۴)، تفاله نیشکر و پوست برنج (۱۵)، هسته زیتون (۱۶)، پوست بادام، سنگ زردآلو، پوست فندق (۱۷)، پوست گردو (۵، ۱۸، ۱۹)، پوست پسته (۱۹)، پوست نارگیل (۲۰) و غیره برای ساخت کربن فعال و غربال مولکول کربنی استفاده کرد. علاوه بر ضایعات کشاورزی، از مواد پلیمری و معدنی دیگری مانند مواد اولیه سنتز غربال مولکولی کربن از منابع کربنی مانند زغال سنگ (۲۱، ۲۲)، آنتراسیت (۲۳-۲۵)، رزین‌ها (۲۶)، روزنامه‌های باطله (۲۷) و غیره می‌توان استفاده کرد. غربال‌های مولکولی کربن توانایی جذب متان (۲۰، ۲۵)، دی‌اکسید کربن (۸، ۹، ۱۴، ۲۸)، مونوکسید کربن (۸، ۲۵)، نیتروژن، هیدروژن (۲۱، ۲۵) و جداسازی مخلوط‌های گازی از یکدیگر مانند مونوکسید کربن-هیدروژن-نیتروژن (۱۹)، متان-نیتروژن (۲۴، ۲۵)، متان-دی‌اکسید کربن

(۵، ۲۶، ۲۹) را دارند. گرمایش جهانی و تغییر اقلیم بر اثر انتشار گازهایی مانند متان، دی‌اکسید کربن، مونوکسید کربن و ... به وجود می‌آید و باعث افزایش میانگین دمای هوا، تشدید رویدادهای آب‌وهوایی، تغییر الگوهای آب‌وهوایی، ذوب شدن پوشش‌های یخی، بالا آمدن سطح آب دریاها، اسیدی شدن آب اقیانوس‌ها، تأثیر بر زندگی انسان و موجودات زنده می‌شود. گرمایش جهانی ناشی از افزایش غلظت گازهای گلخانه‌ای در جو، یکی از تهدیدهای نوظهور است که بشر را به چالش کشیده است (۳۰). مونوکسید کربن از آلاینده‌های مهم هوا و محیط زیست به‌شمار می‌رود که حذف و جلوگیری از انتشار آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و می‌تواند باعث کاهش اثرات پدیده گلخانه‌ای و گرمایش جهانی زمین شود. این آلاینده ترکیب مهمی است که قابلیت تبدیل به مواد شیمیایی مختلف را دارد و بیشتر از احتراق ناقص سوخت تولید و منتشر می‌شود (۳۱). از عوامل افزایش تولید و انتشار مونوکسید کربن، استفاده از وسایل احتراقی فرسوده و احتراق ناقص به دلیل عدم اکسیژن کافی برای احتراق است. بیشترین انتشار این آلاینده هوا و محیط زیست از وسایل حمل‌ونقل مناطق شهری پرجمعیت است که جزء منابع آلاینده‌های غیر نقطه‌ای هوا محسوب می‌شوند (۳۲). با توجه به اینکه مقررات محیط زیست به‌طور قابل قبولی سختگیرانه‌تر می‌شود، صنایع و منابع آلاینده باید ابزارهای مقرون به صرفه اقتصادی برای کاهش انتشار آلاینده‌ها تا سطوح قابل قبول را در نظر بگیرند. در این تحقیق غربال مولکولی کربن از پوست گردو تهیه شد و از روش فیزیکی در فرآیند فعال‌سازی کربن استفاده گردید. غربال مولکولی کربن پس از ساخت، با مش ۱۶ و ۳۰ در اندازه ۱۱۸۰-۶۰۰ میکرومتر دانه‌بندی شده است. در این تحقیق غربال مولکول کربنی دانه‌بندی شده جهت بهینه‌سازی، فراوری و لایه‌گذاری شدند. برای فراوری و لایه‌گذاری از روش‌هایی که برای اولین بار انجام شده، استفاده گردید. برای فراوری از سه محلول با اسیدته‌های مختلف (۴/۵، ۶/۵ و ۹) استفاده شد. از روغن ضایعاتی موتور اتوموبیل که از این پس روغن نامیده

شد (مرحله اول ۸۰۰-۷۰۰ درجه سانتی گراد و مرحله دوم ۹۰۰-۸۵۰ درجه سانتی گراد). تمام مراحل ساخت در شکل ۱ آورده شده است. این واکنش‌ها با مصرف مقداری از کربن موجود و همچنین خارج نمودن مواد قیری شکل باقی مانده از مرحله گرما کافت، باعث باز شدن، گسترش بهتر و اتصال داخلی حفرات کربن می‌شوند و در نتیجه مساحت داخلی منافذ به شکل قابل توجهی افزایش می‌یابد. برای تبدیل مواد کریونیزه شده به گاز به وسیله بخار آب و دی‌اکسید کربن از واکنش‌های زیر استفاده شد:

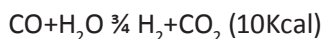
واکنش شماره ۱:



واکنش شماره ۲:



واکنش شماره ۳:



### دانه‌بندی غربال‌های مولکولی کربن

غربال‌های مولکولی کربن توسط الک‌های ۱۶ و ۳۰ بر اساس استاندارد مشخصات تور سیمی و الک‌ها برای اهداف آزمایشگاهی<sup>۲</sup> (۳۳) در اندازه‌های ۱۱۸۰-۶۰۰ میکرون دانه‌بندی شدند.

### فرآوری غربال‌های مولکول کربنی

#### غربال مولکولی کربن با اسیدیته ۶/۵ (CMS<sub>(Ra)</sub>)

پس از ساخت غربال مولکول کربنی، ابتدا میزان آن طبق استاندارد روش تعیین درصد اسیدیته و قلیابیت (pH) کربن فعال<sup>۳</sup> اندازه‌گیری شدند (۳۴). ابتدا اسیدیته آب مقطر را اندازه‌گیری نموده و سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به بشر حاوی ۱۰ گرم کربن فعال اضافه گردید. با هم‌زن مغناطیسی آشفستگی آرامی در بشر حاوی مخلوط آب و غربال مولکول کربنی به‌وجود آورده، هم‌زدن را متوقف، محلول را صاف نموده، بدون تأخیر میزان درصد اسیدیته و قلیابیت (pH) آن اندازه‌گیری شد که میزان آن خنثی (۶/۵) بود.

#### نمونه جاذب با اسیدیته ۴/۵ (CMS<sub>(Ac)</sub>)

به‌منظور آزادسازی حفره‌ها از مواد رسوبی، اسیدشویی صورت گرفت. غربال مولکولی کربن به نسبت ۱۰ گرم به ۱۰۰ میلی‌لیتر

می‌شود، برای لایه‌گذاری استفاده شد. در فرآیند لایه‌گذاری، جاذب‌ها با استفاده از مخلوط‌های روغن - نفت و روغن - تینر (نسبت ۱:۱) لایه‌گذاری شدند. پس از هر مرحله، جاذب‌های مذکور خشک و کلسینه شدند. قابل ذکر است با توجه به تحقیقات اندکی که در زمینه جذب گاز مونو‌کسید کربن توسط غربال‌های مولکولی کربن انجام شده است، مطالعه حاضر با هدف اندازه‌گیری و بررسی ظرفیت جذب گاز مونو‌کسید کربن توسط غربال‌های مولکول کربنی ساخته شده و دانه‌بندی شده بدون فرآوری، فرآوری شده بدون لایه‌گذاری، فرآوری شده و لایه‌گذاری شده و انتخاب جاذبی که دارای بیشترین ظرفیت جذب گاز مونو‌کسید کربن است، انجام شد.

## روش کار

### مواد و تجهیزات مورد استفاده

در این تحقیق از پوست گردو برای غربال مولکولی کربن، گاز مونو‌کسید کربن و نیتروژن ۹۹٪ (شرکت آرکان)، روغن، تینر، نفت، نیتریک اسید ۶۵٪، هیدروکساید سدیم ۹۹٪، دستگاه اندازه‌گیری جذب گاز به روش حجمی، دستگاه اندازه‌گیری تخلخل و سطح ویژه، ترازوی دیجیتال، pH متر، دستگاه آون، هم‌زن مغناطیسی، پمپ خلاء، حسگر دما، حمام آب و یخ استفاده شد.

### مراحل ساخت غربال مولکولی کربن

برای ساخت ۵۰ گرم غربال مولکول کربنی، مقدار ۱ کیلوگرم پوست گردو استفاده شد؛ بدین‌صورت که ابتدا پوست گردو را پاک‌سازی و خرد کرده و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده تا رطوبت مواد خارج شود، سپس به مدت ۶۰ دقیقه در دمای حدود ۳۰۰ درجه حرارت داده تا تمام ترکیبات آلی خارج شود. در مرحله آخر در دمای ۴۵۰ تا ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲-۴ ساعت حرارت داده تا مواد به زغال تبدیل شود. تمام مراحل ذکر شده در غیاب هوا انجام شد.

برای فعال‌سازی کربن در این تحقیق، روش فیزیکی انتخاب و انجام گردید. فعال‌سازی کربن با حضور بخار آب و دی‌اکسید کربن در کوره دوار در دمای ۹۰۰-۷۰۰ درجه سانتی‌گراد در دو مرحله انجام

2. Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes) ASTM E-11)  
3. Standard Test Method for pH of Activated Carbon (ASTM D-3838)

1. Brunauer Emmett Teller) BET)

مخلوط و هم زده شد.

- ته‌نشینی: مدت ۳۰ دقیقه مخلوط در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد.
- جداسازی: لجن ته‌نشین شده از مخلوط جدا شد.

#### روش لایه‌گذاری غربال‌های مولکولی کربنی

غربال‌های مولکولی کربنی ساخته شده به مدت ۱ ساعت به نسبت ۱ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول صاف شده روغن-نفت و روغن-تینر غوطه‌ور نموده، سپس به کمک کاغذ صافی، غربال‌های مولکولی کربنی از محلول‌ها جدا گردید.

**خشک کردن و تکلیس غربال‌های مولکولی کربن بهینه‌سازی شده**  
غربال‌های مولکولی کربن پس از هر یک از مراحل بهینه‌سازی به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده و سپس به مدت ۲ ساعت در آون با دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد خشک نموده و پس از آن عملیات تکلیس در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد با شیب دمایی ۱۰ درجه در دقیقه به مدت ۱ ساعت در حضور گاز نیتروژن انجام شد.

#### کدگذاری غربال‌های مولکولی کربن

نمونه‌های غربال مولکولی کربنی بر اساس نوع فراوری و نوع لایه‌گذاری کدگذاری شد (جدول ۱ و ۲).

جدول ۱. کدگذاری نمونه‌ها بر اساس فراوری

کد نمونه	شماره استاندارد الک	اندازه چشمه‌های الک (میکرون)	تکلیس	
			میزان اسیدیته (درجه سانتی‌گراد)	زمان (ساعت)
CMS <sub>(Ac)</sub>	۳۰-۱۶	۱۱۸۰-۶۰۰	۴/۵	۱
CMS <sub>(Ra)</sub>	۳۰-۱۶	۱۱۸۰-۶۰۰	۶/۵	۱
CMS <sub>(Al)</sub>	۳۰-۱۶	۱۱۸۰-۶۰۰	۹	۱

جدول ۲. کدگذاری نمونه‌ها بر اساس لایه‌گذاری

کد نمونه	نمونه مورد استفاده	مخلوط لایه‌گذاری (نسبت ۱:۱)	تکلیس	
			زمان (ساعت)	دما (درجه سانتی‌گراد)
CMS <sub>(Ac-K)</sub>	CMS <sub>(Ac-3)</sub>	نفت و روغن (Oil : Kerosene)	۱	۵۰۰
CMS <sub>(Ac-T)</sub>	CMS <sub>(Ac-3)</sub>	تینر و روغن (Oil : Thinner)	۱	۵۰۰
CMS <sub>(Ra-K)</sub>	CMS <sub>(Ra-3)</sub>	نفت و روغن (Oil : Kerosene)	۱	۵۰۰
CMS <sub>(Ra-T)</sub>	CMS <sub>(Ra-3)</sub>	تینر و روغن (Oil : Thinner)	۱	۵۰۰
CMS <sub>(Al-K)</sub>	CMS <sub>(Al-3)</sub>	نفت و روغن (Oil : Kerosene)	۱	۵۰۰
CMS <sub>(Al-T)</sub>	CMS <sub>(Al-3)</sub>	تینر و روغن (Oil : Thinner)	۱	۵۰۰

محلول اسید نیتریک ۰/۱ مولار مخلوط و به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد زیر هود قرار گرفت، سپس مخلوط سرد و چند بار با آب مقطر شستشو و سپس مخلوط صاف گردید و بدون تأخیر میزان درصد اسیدیته و قلیابیت محلول (pH) اندازه‌گیری شد که میزان آن (۴/۵) بود.

#### نمونه جاذب با اسیدیته ۹ (CMS<sub>(Al)</sub>)

غربال مولکولی کربنی به نسبت ۱۰ گرم به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آب مقطر، سدیم هیدروکسید ۴ نرمال اضافه کرده و با هم‌زن مغناطیسی آشفته‌گی آرامی در بشر حاوی مخلوط آب و غربال مولکولی کربنی به وجود آورده، سپس هم‌زدن را متوقف کرده و بدون تأخیر میزان درصد اسیدیته و قلیابیت محلول (pH) اندازه‌گیری گردید. این عمل تا جایی ادامه یافت که میزان درصد اسیدیته و قلیابیت محلول (pH) به ۹ رسید.

#### لایه‌گذاری غربال‌های مولکولی کربنی

##### آماده‌سازی محلول لایه‌گذاری

برای لایه‌گذاری از مخلوط روغن، حلال‌های نفت، تینر، اتانول و بنزین در نظر گرفته شد، ولی مخلوط روغن با اتانول و بنزین به علت عدم توانایی در فرآوری و کاهش ابعاد روزه جاذب انتخاب نشدند.

- تصفیه فیزیکی (جداسازی فیزیکی): روغن از صافی عبور داده شد.
- رقیق‌سازی: حلال‌های نفت و تینر به نسبت‌های ۱:۱ با روغن

## آزمون‌های رآکتور

## شرح روش و دستگاه اندازه‌گیری جذب گاز

برای اندازه‌گیری تعادل جذب گاز توسط جاذب، دو روش معمول وزنی و حجمی به کار می‌روند. در روش وزنی، تعادل جذب بر مبنای اندازه‌گیری تغییرات وزنی نمونه جاذب در حین جذب بررسی می‌گردد، در حالی که در روش حجمی، تعادل جذب در تفاوت میزان حجم گاز پیش و پس از جذب اندازه‌گیری می‌شود. در این تحقیق، جذب مونوکسید کربن توسط جاذب‌های ساخته شده توسط دستگاه اندازه‌گیری جذب گاز طراحی و ساخته شده بر مبنای روش حجمی، مورد بررسی قرار گرفت. شمای دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است. تمام قسمت‌های دستگاه مانند لوله‌ها، شیرها، اتصالات، مخازن گاز و ستون جذب از جنس استیل بوده و قابلیت تحمل حداکثر فشار حدود ۴۰ بار را دارند. در این دستگاه از یک مخزن برای گاز جذب‌شونده و از مخزنی دیگر به‌عنوان ستون جذب و جهت تنظیم دما از ظرف آب و یخ استفاده شد. ابتدا کل سیستم به مدت ۵ دقیقه تحت خلأ قرار گرفت، سپس ۲ گرم نمونه جاذب در ستون جذب قرار داده و به سیستم متصل نموده و با کمک گرماساز برقی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ دقیقه حرارت داده، و مجدداً ستون جذب تحت خلأ قرار گرفت تا کلیه گازهای جذب شده توسط جاذب حذف شوند. سپس دمای ستون جذب به کمک ظرف آب و یخ به دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد کاهش داده شد. با تنظیم رگلاتور و باز کردن شیر کیپسول، گاز مورد بررسی از طریق شیر شماره ۱ وارد مخزن گاز شد و با قرائت نمایشگر دیجیتال و فشارسنج، با کمک شیرهای شماره ۱ و ۴، فشار گاز در مخزن روی ۲ بار تنظیم شد. با باز کردن شیر شماره ۲، گاز از مخزن گاز وارد ستون نمونه شده، گاز جذب‌شونده تمام فضای موجود بین شیرهای شماره ۱ و ۲ و ۴ را اشغال می‌کند. پس از رسیدن فشار گاز به حالت تعادل ( $P_1$ )، مقدار آن را یادداشت کرده و از داده‌های ( $P_1$ ) تا ( $P_n$ ) تغییرات فشار گاز درون سامانه در واحد زمان توسط برنامه رسم گراف CAMOS که از قبل تنظیم شده بود، در رایانه ثبت و در محاسبات ظرفیت جذب استفاده

شدند. ثبت داده‌ها شامل دو مرحله زیر بود:

الف- تا رسیدن تغییرات فشار به حالت پایا و تعادل

ب- اندازه‌گیری شیب تغییرات فشار برحسب زمان تا ثابت ماندن فشار با گذشت زمان (۱۲ دقیقه)

در ضمن جهت تعیین مقدار جذب شونده با جاذب، آزمایش شاهد با گاز هلیوم انجام و آن بخش از میزان افت فشار که پس از انبساط گاز در سیستم رخ می‌دهد (Dead Volume) و چون این میزان افت فشار ارتباطی با جذب گاز ندارد، مقدار آن در هر آزمایش از کل کاهش فشار ملاحظه شده کسر شد. حجم جاذب نیز اندازه‌گیری و از حجم سیستم کسر شد. پس از انجام تمامی مراحل ذکر شده، بررسی جذب برای گاز مونوکسید کربن شروع و اندازه‌گیری شیب تغییرات فشار برحسب زمان تا ثابت ماندن فشار با گذشت زمان ثبت شد.

در این تحقیق آزمایش‌ها با ۲ بار تکرار و در مجموع ۱۸ آزمایش برای تعیین اثرات فرآوری و لایه‌گذاری بر روی ظرفیت جذب گاز مونوکسید کربن توسط جاذب‌ها در فشار ۲ بار و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. داده‌های برنامه رسم گراف CAMOS بر اساس تغییرات فشار بر واحد زمان به کمک معادلات برگرفته از قانون آووگادرو و قانون ترکیب گازهای ایده‌آل (معادلات ۱-۳) با استفاده از نرم‌افزار اکسل به صورت نمودار و گراف رسم شد (۳۵).

معادله ۱:

$$PV = n \times R \times T$$

معادله ۲:

$$n = V \times P (P_1 - P_{(2, 3, \dots, n)}) / R \times T$$

معادله ۳:

$$K = ^\circ C + 273$$

در روابط بالا  $P_0$  فشار اولیه،  $P_1$  فشار تعادلی و  $P_{2,3,\dots,n}$  فشار در زمان‌های مختلف برحسب اتمسفر (atm)، حجم (V) برحسب لیتر (L)، دما (T) برحسب کلوین (K)، ثابت عمومی گاز (R) برحسب ( $L \cdot atm \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) و گاز جذب شده (n) برحسب مول (mol/g) محاسبه شد.

جدول ۳. نتایج ظرفیت جذب مونوکسیدکربن توسط جاذب‌ها بر اساس فرآوری

نمونه‌ها	ظرفیت جذب بر حسب میلی‌مول بر گرم
CMS <sub>(Ac)</sub>	۰/۲۱۰
CMS <sub>(Ra)</sub>	۰/۱۴۷
CMS <sub>(Al)</sub>	۰/۱۳۳

بررسی اثرات لایه‌گذاری بر ظرفیت جذب مونوکسیدکربن جاذب‌ها نتایج نشان داد لایه‌گذاری با روغن- تینر در هر سه نمونه باعث افزایش ظرفیت شد. نتایج این بخش در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴. نتایج ظرفیت جذب مونوکسیدکربن توسط جاذب‌های لایه‌گذاری شده

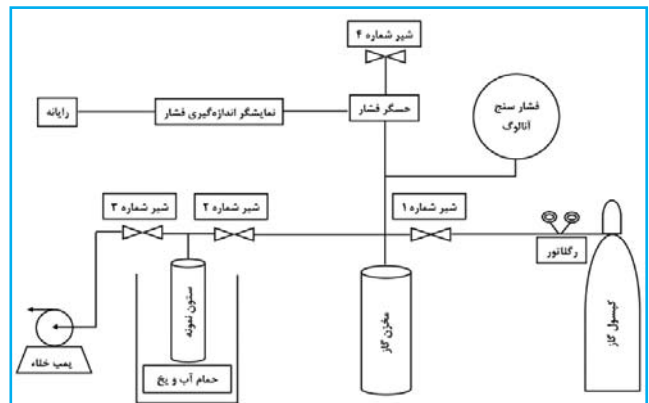
نمونه‌ها	ظرفیت جذب بر حسب میلی‌مول بر گرم
CMS <sub>(Ac-K)</sub>	۰/۳۲۴
CMS <sub>(Ac-T)</sub>	۰/۳۵۵
CMS <sub>(Ra-K)</sub>	۰/۱۵۳
CMS <sub>(Ra-T)</sub>	۰/۲۶۷
CMS <sub>(Al-K)</sub>	۰/۵۹۱
CMS <sub>(Al-T)</sub>	۰/۸۵۸

نتیجه آنالیز تخلخل و سطح ویژه

نتایج این بخش در جدول ۶ ارائه شده است. بر اساس نتایج، نمونه‌های فرآوری شده سطح ویژه کمتری نسبت به نمونه‌های بدون فرآوری داشتند و با کاهش مقادیر تجزیه و تحلیل آنالیز سطح نمونه‌های غربال‌های مولکولی کربن، میزان ظرفیت جذب مونوکسیدکربن افزایش می‌یافت.

جدول ۵. خواص فیزیکی جاذب‌ها (سطح)

سطح منافذ بر حسب (مترمربع بر گرم)						نمونه
BJH Desorption Cumulative	BJH Adsorption Cumulative	T-plot External	T-plot Micro pore	Langmuir	BET	
۲۵	۲۲	۸۰	۲۵۰	۴۳۹	۳۳۱	CMS <sub>(Ra)</sub>
۳۳	۲۸	۹۸	۳۳۵	۵۵۷	۴۳۳	CMS <sub>(Ac)</sub>
۱۷	۱۳	۳۱	۸	۵۵	۴۰	CMS <sub>(Ac-T)</sub>
۴۶	۳۴	۱۵۰	۵۲۱	۸۸۸	۶۷۱	CMS <sub>(Al)</sub>
۶	۴	۱۰	۴	۱۹	۱۴	CMS <sub>(Al-K)</sub>
۳	۲	۶	۳	۱۱	۸	CMS <sub>(Al-T)</sub>



شکل ۱. شمای دستگاه اندازه‌گیری ظرفیت جذب گاز به روش حجمی

آنالیز تخلخل و سطح ویژه (BET) جاذب غربال مولکولی

کربنی انتخاب شده از لحاظ میزان ظرفیت جذب

با استفاده از روش آنالیز تخلخل و سطح ویژه، تخلخل و سطح ویژه کل غربال مولکول کربنی ساخته شده توسط دستگاه میکرومیرینیکس ۳۰۲۰ اندازه‌گیری شد. ابتدا مقدار معینی نمونه جاذب در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت گاززدائی شد و سپس در حضور نیتروژن مایع جذب و دفع انجام شد.

نتایج

اثرات فرآوری بر ظرفیت جذب مونوکسیدکربن جاذب‌ها

در میان سه غربال مولکولی بدون فرآوری و فرآوری شده در دو اسیدیته مختلف، جاذب CMS<sub>(Ac)</sub> غربال مولکول کربن فرآوری شده در محیط قلیایی با pH=۹ کمترین و جاذب CMS<sub>(Ac)</sub> غربال مولکول کربن فرآوری شده در محیط اسیدی با pH=۴/۵ بیشترین ظرفیت جذب مونوکسیدکربن را داشتند. نتایج این بخش در جدول ۳ ارائه شده است.



## بحث

در میان سه غربال مولکولی بدون فرآوری و فرآوری شده در دو اسیدیته مختلف، جاذب غربال مولکول کربن فرآوری شده در محیط قلیایی با  $\text{pH}=9$  کمترین و جاذب غربال مولکول کربن فرآوری شده در محیط اسیدی با  $\text{pH}=4/5$  بیشترین ظرفیت جذب مونوکسید کربن را داشتند. فرآوری با اسید باعث افزایش و فرآوری با قلیا باعث کاهش ظرفیت جذب می‌شود. دلیل افزایش ظرفیت جذب مونوکسید کربن در جاذب غربال مولکول کربن فرآوری شده در محیط اسیدی با  $\text{pH}=4/5$ ، آزادسازی حفره‌ها از مواد رسوبی در فرآیند اسیدشویی است. ظرفیت جذب سه نمونه بدون فرآوری و فرآوری شده با اسید و قلیا به ترتیب زیر بود:

$$\text{CMS}_{(\text{Ac})} > \text{CMS}_{(\text{Ra})} > \text{CMS}_{(\text{Al})}$$

در میان جاذب‌های لایه گذاری شده با مخلوط‌های روغن- تینر و روغن- نفت، جاذب‌های گروه غربال‌های مولکولی کربن فرآوری شده در محیط قلیایی با  $\text{pH}=9$  ( $\text{CMS}_{(\text{Al})}$ ) به ترتیب نسبت به جاذب‌های گروه غربال‌های مولکولی کربن فرآوری شده در محیط اسیدی با  $\text{pH}=4/5$  ( $\text{CMS}_{(\text{Ac})}$ ) و جاذب‌های گروه غربال‌های مولکولی کربن بدون فرآوری  $\text{pH}=6/5$  ( $\text{CMS}_{(\text{Ra})}$ ) ظرفیت جذب گاز مونوکسید کربن بیشتری دارند. جاذب‌های فرآوری شده و لایه گذاری شده با روغن و تینر، نسبت به جاذب‌های فرآوری شده و لایه گذاری شده با روغن و نفت و جاذب‌های فرآوری شده بدون لایه گذاری، ظرفیت جذب مونوکسید کربن بیشتری داشتند.

ظرفیت جذب سه نمونه  $\text{CMS}_{(\text{Ac})}$  بدون لایه گذاری و لایه گذاری شده به ترتیب زیر بود:

$$\text{CMS}(\text{Ac-T}) > \text{CMS}(\text{Ac-K}) > \text{CMS}(\text{Ac})$$

ظرفیت جذب سه نمونه  $\text{CMS}_{(\text{Ra})}$  بدون لایه گذاری و لایه گذاری شده به ترتیب زیر بود:

$$\text{CMS}(\text{Ra-T}) > \text{CMS}(\text{Ra-K}) > \text{CMS}(\text{Ra})$$

ظرفیت جذب سه نمونه  $\text{CMS}_{(\text{Al})}$  بدون لایه گذاری و لایه گذاری شده به ترتیب زیر بود:

$$\text{CMS}(\text{Al-T}) > \text{CMS}(\text{Al-K}) > \text{CMS}(\text{Al})$$

نتایج مطالعه حاضر با مطالعه پارک و همکاران مورد مقایسه قرار گرفت. پارک و همکاران، ظرفیت جذب مونوکسید کربن توسط غربال مولکولی کربن را در شرایط ۲۵ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱/۹۹، مورد آزمایش قرار دادند که برابر با ۰/۷۸۵ میلی‌مول بر گرم بود (۸). در مطالعه حاضر، ظرفیت جذب مونوکسید کربن توسط غربال‌های مولکولی کربن در شرایط ۲۵ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲ بار اندازه‌گیری شد، نمونه  $\text{CMS}_{(\text{Al-T})}$  با ۰/۸۵۸ میلی‌مول بر گرم، دارای راندمان و ظرفیت جذب مونوکسید کربن بیشتری در مقایسه با تمام نمونه‌های مطالعه حاضر و مطالعه پارک و همکاران بود.

**نتیجه‌گیری:** یکی از عوامل گرمایش جهانی، گاز مونوکسید کربن است. حذف و کاهش انتشار این گاز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا اثرات مخرب بر محیط‌زیست، انسان و موجودات زنده دارد. چگونگی حذف این آلاینده، موضوع مهمی در تحقیقات زیست‌محیطی به‌شمار می‌رود. با توجه به نتایج به‌دست آمده از این تحقیق، به‌طور خلاصه می‌توان گفت:

۱- در این مطالعه ۹ نوع غربال مولکولی کربن با مشخصات بدون فرآوری با  $\text{pH}=6/5$  و فرآوری شده با  $\text{pH}=4/5$  و  $\text{pH}=9$ ، لایه‌گذاری شده با دو نوع مخلوط روغن- تینر و روغن- نفت تهیه شدند.

۲- غربال‌های مولکول کربن تهیه شده قابلیت جذب مونوکسید کربن در فشار ۲ بار در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد را دارند.

۳- بهینه‌سازی شامل دو فرآیند فرآوری و لایه‌گذاری است و باعث افزایش ظرفیت جذب مونوکسید کربن می‌شود.

۴- مقدار ظرفیت جذب بستگی به اندازه مجاری و اندازه منافذ و حفرات غربال‌های مولکولی کربن و اندازه قطر سینتیکی مونوکسید کربن (۰/۳۷۶ نانومتر) دارد.

۵- در فرآیند فرآوری، غربال‌های مولکولی کربن فرآوری شده در محیط اسیدی با  $\text{pH}=4/5$  دارای راندمان جذب مونوکسید کربن بالاتری است.

۶- خواص فیزیکی تعدادی از نمونه‌ها با استفاده از آنالیز BET



کاهش ظرفیت جذب مونوکسیدکربن توسط جاذب‌ها می‌شود. **ملاحظات اخلاقی:** نویسندگان تمام نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. همچنین هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می‌کنند.

**تشکر و قدردانی:** این مطالعه، حاصل نتایج بدست آمده از پایان نامه مقطع دکتری تخصصی محیط زیست گرایش آلودگی محیط زیست است که در دانشگاه آزاد اسلامی واحد دماوند به انجام رسیده است. نویسندگان مقاله کمال تشکر و قدردانی را از این دانشگاه دارند.

مشخص شدند.

۷- لایه‌گذاری با هر دو نوع مخلوط روغن- نفت و روغن- تینر باعث افزایش راندمان جذب مونوکسیدکربن می‌شود.

۸- لایه‌گذاری با روغن- تینر باعث افزایش راندمان ظرفیت جذب مونوکسیدکربن نسبت به جاذب‌های فرآوری شده با روغن- نفت و جاذب‌های بدون فرآوری می‌شود.

۹- در میان تمام نمونه‌ها، نمونه  $CMS_{(AI-T)}$  دارای بیشترین ظرفیت جذب مونوکسیدکربن و کمترین مقدار سطح و حجم منافذ را دارد. می‌توان نتیجه گرفت میزان اسیدیته در فرآیند فرآوری و نوع ماده پوشش‌دهنده در فرآیند لایه‌گذاری بر اندازه مجاری و اندازه حفرات و توزیع اندازه حفرات تأثیرگذار است و باعث افزایش و یا

## References

- Dehghani M. Asghari M. Mohammadi A. et al. Molecular simulation and Monte Carlo study of structural-transport-properties of PEBA-MFI zeolite mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> separation. *Comput Chem Eng* 2017; 103: 12-22.
- Liu D. Wu Y. Xia Q. et al. Experimental and molecular simulation studies of CO<sub>2</sub> adsorption on zeolitic imidazolate frameworks: ZIF-8 and amine-modified ZIF-8. *Adsorption* 2013, 19(1): 25-37.
- Darkrim F.L. Malbrunot P. Tartaglia G.P. Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes. *Int; J Hydrogen Energy* 2002; 27(2): 193-202.
- Siriwardane R V. Shen M.S. Fisher E P. et al. Adsorption of CO<sub>2</sub> on Molecular Sieves and Activated Carbon. *Energy Fuels* 2001; 15(2): 279-284.
- Lozano-Castello D. Alcaniz-Monge J. Cazorla-Amoro's D. et al. Adsorption properties of carbon molecular sieves prepared from an activated carbon by pitch pyrolysis. *Carbon* 2005, 43(8): 1643-1651.
- Lithoxoos G P. Labropoulos A. Peristeras L D. et al. Adsorption of N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO and CO<sub>2</sub> gases in single walled carbon nanotubes: A combined experimental and Monte Carlo molecular simulation study. *J Supercrit Fluids* 2010; 55(2): 510-523.
- Mukhtar A. Mellon N. Saqib S. et al. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adsorption over functionalized multi-walled carbon nanotubes; an experimental study, isotherms analysis, mechanism, and thermodynamics; *Microporous Mesoporous Mater* 2020; 294: 1-76.
- Park Y. Moon D K. Park D. et al. Adsorption Equilibria and Kinetics of CO<sub>2</sub>, CO, and N<sub>2</sub> on Carbon Molecular Sieve. *Sep Purif Technol* 2019; 212:952-964.
- Song X. Wanga L. Maa X. et al. Adsorption equilibrium and thermodynamics of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on carbon molecular sieves. *Appl Surf Sci* 2017; 396: 870-878.
- Zahedi R. Ghafourian H. Zaman Y. Khoramnejhadian Sh. et al. Study of Carbon Dioxide and Methane Adsorption on Carbon Molecular Sieves, Raw and Modified by Waste Engine Oil. *J Serb Chem Soc.* 2020; 85 (8): 1083-1093.
- Marsh H. Rodríguez-Reinoso F. Activated Carbon in: Activation Processes (Thermal or Physical). CHAPTER 5. 1th ed. Elsevier Science Ltd; 2006. P. 243-321.
- Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. Activated Carbon in: Activation Processes (Chemical) CHAPTER 6. 1th ed. Elsevier Science Ltd; 2006. P. 322-365.
- Dabrowski A. Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection. Amsterdam: Elsevier Science; 1999. P. 191.
- Adinata D. Wan Daud W M A. Aroua M K. Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbon by pore sizes modification with benzene for methane selective separation. *Fuel Process Technol* 2007; 88: 599-605.
- Kalderis D. Bethanis S. Paraskeva P. et al. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresour Technol* 2008; 99: 6809-6816.
- Martinez M. Torres M. Guzman C. Maestri D. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products* 2006; 23: 23-28.
- Aygun A. Yeniso-y-Karakas S. Duman I. Production of

- granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous Mesoporous Mater* 2003; 66(2-3): 189-195.
18. Martinez M. Torres M. Guzman C. Maestri D. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Ind. Crops Prod* 2006; 23: 23-28.
19. Mousavi Z. Bozorgzadeh H R. Molecular Sieves from Pistachio Shell and Walnut Shell for Kinetic Separation of Carbon Monoxide, Hydrogen and Methane. *Iran J Chem Chem Eng* 2017; 36: 71-80.
20. Tae-Hwan K. Vijayalakshmi S. Seok Jinc S. et al. Carbon molecular sieves (CMS) from coconut shell by carbonization and carbon dioxide activation. *Indian J Chem Technol* 2003; 10(3): 298-304.
21. Miura K. Hayashi J. Hashimoto K. Production of Molecular Sieving Carbon through Carbonization of Coal Modified by Organic Additives. *Carbon* 1991; 29(4/5): 653-660.
22. A Lizzio A. Rostam-Abadi M. Production of carbon molecular sieves from Illinois coal. *Fuel Process Technol* 1993; 34(2): 97-122.
23. Văduva M. Stanciu Selective Carbon Dioxide Adsorption from N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> Mixture on Carbon Molecular Sieves. *Sci Bull Univ "Politeh." Bucharest Ser B Chem Mater Sci* 2007; 67(4): 59-70.
24. Yang Z. Wang D. Meng Z. et al. Adsorption separation of CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> on modified coal-based carbon molecular sieve. *Sep Purif Technol* 2019; 218: 130-137.
25. Zhang J. Qu S. Li L. Wang P. Li X. Che Y. Li X. Preparation of Carbon Molecular Sieves Used for CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> Separation. *J Chem Eng Data* 2018; 63(5): 1737-1744.
26. Horikawa T. Hayashi J. Muroyama K. Preparation of Molecular Sieving Carbon from Waste Resin by Chemical Vapor Deposition. *Carbon* 2002; 40(5): 709-714.
27. Okada K. Yamamoto N. Kameshima Y. Yasumori A. Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *J Colloid Interface Sci.* 2003; 262: 194-199.
28. Wahby A. Ramos-Fernández José M. Martínez-Escandell M. et al. High-Surface-Area Carbon Molecular Sieves for Selective CO<sub>2</sub> Adsorption. *ChemSusChem*, 2010; 3: 974-981.
29. Ko D. Comparison of carbon molecular sieve and zeolite 5A for CO<sub>2</sub> sequestration from CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> mixture gas using vacuum pressure swing adsorption. *Korean J. Chem. Eng.* 2021; 38(5):1043-1051.
30. Boonpoke A. Chiarakorn S. Laosiripojana N. et al. Synthesis of activated carbon and MCM-41 from bagasse and rice husk and their carbon dioxide adsorption capacity. *J Sus Energy & Environ.* 2011; 2(2): 77-81.
31. Kwon S. You Y. Lim H. et al. Selective CO adsorption using sulfur-doped Ni supported by petroleum-based activated carbon. *J. Ind. Eng. Chem.* 2020; 83: 289-96.
32. Muralikrishnan R. Swarnalakshmi M. Nakkeeran E. Nanoparticle-Membrane Filtration of Vehicular Exhaust to Reduce Air Pollution – A Review. *Int Res J Environ Sci.* 2014; 3(4): 82-86.
33. ASTM E0011. Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes; 2006.
34. ASTM D1388-96R02. Test method for stiffness of fabrics; 2006.
35. Heinzer PJ. *ASM Handbook Vol. 7 Powder Metallurgy.* ASM International Publishers; 1998. P. 278-280.