

# Design and construction of a pilot scale laboratory setup for carbon dioxide adsorption by *Astragalus* biomass

Mohsen Nademi<sup>1</sup>, Gholamreza Moradi<sup>2\*</sup>, Mohsen Mansouri<sup>3\*</sup>

1- Ph. D. Student of Chemical Engineering, Razi University

2- Professor of Chemical Engineering, Razi University

3- Associate Professor of Chemical Engineering, Ilam University

**Email: gmoradi@razi.ac.ir; m.mansouri@ilam.ac.ir**

## Abstract

This study focused on developing a stable, effective CO<sub>2</sub> adsorbent from *Astragalus* biomass for industrial gas treatment. First, the *Astragalus* root was carbonized at 600°C in a nitrogen and activated with phosphoric acid to produce porous activated carbon (with a specific surface area of 518.34 m<sup>2</sup>/g and an average pore diameter of 2.46 nm). Then, it was modified with magnesium oxide nanoparticles prepared by the co-precipitation method. For carbon dioxide adsorption, cylindrical monoliths (4 x 5 cm) were fabricated using polyvinyl alcohol binder. Experiments in a pilot reactor with a mixed gas (10% CO<sub>2</sub> and 90% N<sub>2</sub>) showed that the CO<sub>2</sub> adsorption capacity at operating conditions (25 °C and 1 bar pressure) reached 1.355 mmol/g, which was improved due to the combination of physical (porosity) and chemical (magnesium carbonate formation) adsorption. The fractional order kinetic model ( $R^2 > 0.999$ ) and Freundlich isotherm ( $R^2 > 0.998$  at temperatures (25 to 85 °C) were the best fit to the data. This monolith was introduced as a promising option for large-scale industrial CO<sub>2</sub> adsorption due to its low cost, structural stability, and high efficiency.

**Keywords:** Carbon dioxide, Monolith, *Astragalus*, Adsorption

# طراحی و ساخت دستگاه آزمایشگاهی مقیاس نیمه صنعتی برای جذب کربن دی اکسید توسط زیست توده آستراگالوس (گون)

محسن نادمی<sup>۱</sup>، غلامرضا مرادی<sup>۲\*</sup>، محسن منصورى<sup>۳\*</sup>

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه رازی

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه رازی

۳- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه ایلام

پیام نگار: [gmoradi@razi.ac.ir](mailto:gmoradi@razi.ac.ir); [m.mansouri@ilam.ac.ir](mailto:m.mansouri@ilam.ac.ir)

## چکیده

این مطالعه با هدف ساخت جاذب پایدار و مؤثر برای جذب کربن دی اکسید از گازهای صنعتی، از زیست توده گیاه گون انجام شده است. ابتدا ریشه گون در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد در محیط نیتروژن کربونیزه و با اسید فسفریک فعال شد تا کربن فعال متخلخل (با سطح ویژه ۵۱۸/۳۴ مترمربع بر گرم و میانگین قطر منافذ ۲/۴۶ نانومتری) تولید شود. سپس با نانوذرات اکسید منیزیم تهیه شده با روش هم‌رسوبی اصلاح گردید. جهت جذب کربن دی اکسید، مونولیت‌های استوانه‌ای (۵×۴ سانتیمتر) با استفاده از بایندر پلی‌وینیل الکل ساخته شدند. آزمایش‌ها در راکتور نیمه صنعتی با گاز ترکیبی (۱۰٪ CO<sub>2</sub> و ۹۰٪ N<sub>2</sub>) نشان داد که ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> در شرایط عملیاتی (۲۵ درجه سانتی گراد و فشار ۱ بار) به ۱/۳۵۵ mmol/g می‌رسد که به دلیل ترکیب جذب فیزیکی (تخلخل‌ها) و شیمیایی (تشکیل کربنات منیزیم) بهبود یافته است. مدل سینتیکی مرتبه کسری ( $R^2 > 0.999$ ) و ایزوترم فرندلیچ ( $R^2 > 0.998$ ) در دماهای (۲۵ تا ۸۵ درجه سانتی گراد) بهترین تطابق با داده‌ها را داشتند. این مونولیت به دلیل هزینه پایین، پایداری ساختاری و کارایی بالا، گزینه‌ای امیدوارکننده برای جذب صنعتی CO<sub>2</sub> در مقیاس بزرگ معرفی شد.

کلمات کلیدی: کربن دی اکسید، مونولیت، گون، جذب سطحی

## ۱. مقدمه

امروزه بیش از نود درصد انرژی مورد نیاز دنیا از راه سوخت‌های فسیلی تأمین می‌شود که موجب افزایش میزان کربن دی اکسید (CO<sub>2</sub>) به عنوان گاز گلخانه‌ای شده است. با توجه به این واقعیت که CO<sub>2</sub> یکی مهم‌ترین گاز گلخانه‌ای است، کاهش و کنترل میزان این گاز در هوا بسیار ضروری است [۱]. گزینه‌های مختلف حذف CO<sub>2</sub>

شامل، جذب سطحی گاز با استفاده از غربال های مولکولی، جذب فیزیکی و شیمیایی به وسیله حلال ها، فرآیندهای جداسازی دمای پائین و استفاده از غشاءها است. در میان فرآیندهای مختلف حذف CO<sub>2</sub> که در حال توسعه هستند، در حال حاضر سیستم های جذب بر پایه آمین های مایع به صورت تجاری مورد استفاده قرار می گیرد. با این حال، جاذب های آمینی متداول به دلیل ترکیبات تخریب کننده ی موجود در گاز دودکش، با افت شدید عملکرد مواجه می شوند که مشکلات عملیاتی متعددی مانند کاهش ظرفیت جذب، کف کردگی، و خوردگی ایجاد می کند. همچنین، سرمایه گذاری و هزینه های عملیاتی بالا ناشی از جداسازی CO<sub>2</sub> از حجم انبوه گاز دودکش با غلظت پایین، مانع از پذیرش گسترده ی این فرآیندها شده است. از این رو، همواره جست و جو برای راه حل های جایگزین ضروری بوده است [۲].

جاذب های شیمیایی جامد به دلایلی هم چون ظرفیت تعادلی بالا، توانایی جذب CO<sub>2</sub> در غلظت های پایین، قابلیت تولید CO<sub>2</sub> خالص در مرحله احیا، و عملکرد مناسب در شرایط عملیاتی گاز دودکش، گزینه ای مطلوب برای کاربرد در مقیاس صنعتی هستند. لذا، انجام تحقیقات به منظور توسعه این فناوری ضرورتی اجتناب ناپذیر است [۳]. پیش از این جاذب های حاوی فلزات قلیائی و قلیائی خاکی همانند کربنات پتاسیم و اکسید کلسیم برای استفاده در مقیاس تجاری پیشنهاد شده اند [۴-۹]. علاوه بر آن جاذب های تقویت شده با آمین که از طریق اصلاح شیمیایی سطح اکسیدهای فلزی با ترکیبات آمینی مختلف تهیه می شوند، قابلیت استفاده برای جذب و رها کردن CO<sub>2</sub> را دارا می باشند [۱۰]. از بین فلزات قلیایی خاکی کلسیم و منیزیم و فلزات قلیایی پتاسیم و سدیم برای ساخت جاذب های حذف CO<sub>2</sub> مورد استفاده قرار گرفته اند.

کامپوزیت های متخلخل مبتنی بر MgO به ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> بالایی دست می یابند که نتیجه تماس کارآمدتر CO<sub>2</sub> با MgO بر روی مواد متخلخل است. در میان آنها، کامپوزیت کربن فعال بارگذاری شده با MgO (AC) به دلیل ویژگی های عالی ساپورت AC با سطح خاص و حجم منفذ، خاصیت جذب عالی، قیمت پایین و ذخایر فراوان، به عنوان یک کاندید امیدوارکننده برای جذب CO<sub>2</sub> شناخته شده است [۱۱].

اکسید منیزیم (MgO) یک جاذب امیدوارکننده برای کاربردهای جذب CO<sub>2</sub> است به دلیل خواص منحصر به فرد آن، مانند داشتن باز بودن سطح مناسب، که باعث ایجاد فضای خالی اکسیژن می شود که بر عملکرد جذب CO<sub>2</sub> تأثیر می گذارد [۱۲-۱۴]. در مقایسه با سایر جاذب های اکسید فلزی مانند جاذب های مبتنی بر لیتیوم و کلسیم، MgO دارای یک مزیت آشکار است که به دمای بازسازی پایین (کمتر از ۵۰۰ درجه سانتی گراد) نیاز دارد [۱۵، ۱۶]. علاوه بر این، MgO هم چنین به عنوان یک جاذب امیدوارکننده برای جذب CO<sub>2</sub> در محدوده دمای متوسط ۴۷۳-۶۷۳ درجه سانتی گراد شناخته می شود [۱۴].

گیاه گون به عنوان یک منبع زیست توده لیگنوسولوزی، اخیراً توجه محققان را به دلیل پتانسیل بالا در تولید کربن فعال برای جذب دی اکسید کربن جلب کرده است. کربن فعال به دلیل ساختار متخلخل و سطح ویژه بالا، یکی از

مؤثرترین مواد در جذب گازهای گلخانه‌ای مانند CO<sub>2</sub> محسوب می‌شود. استفاده از گیاهان مانند گون برای تولید کربن فعال، نه تنها یک راهکار پایدار و کم‌هزینه است، بلکه به کاهش انتشار کربن از طریق بازیافت زیست‌توده کمک می‌کند.

ساقه و ریشه گون به دلیل محتوای بالای لیگنین (۲۰-۳۰٪) و سلولز (۴۰-۵۰٪)، ساختار مناسبی برای تبدیل به کربن فعال دارند. لیگنین به عنوان یک پلیمر طبیعی، در طی فرآیند کربونیزاسیون، چارچوب کربنی پایدار ایجاد می‌کند که برای تشکیل تخلخل‌های ریز ایده‌آل است [۱۷].

در این پژوهش، مطالعه در زمینه حذف CO<sub>2</sub> با استفاده از جاذب مونولیتی کربن فعال با (منشا گون کوهی) اصلاح شده با MgO در شرایط گوناگون انجام شده است. بررسی تاثیر شرایط ساخت جاذب بر ظرفیت جاذب نهایی یکی از بخش‌های این تحقیق است که با هدف تکمیل و توسعه تحقیقات انجام شده است. پیش از این توسط محققین مختلف شرایط مختلفی برای ساخت جاذب در نظر گرفته شده ولی مطالعه‌ای در زمینه بهینه سازی شرایط عملیاتی جاذب، ساخت جاذب با استفاده از مواد صنعتی ارزان قیمت که با هدف کاربردی کردن جاذب مونولیت کربن فعال با (منشا گون کوهی) اصلاح شده با MgO انجام نشده است. علاوه بر این، بررسی عملکرد جاذب در شرایط واقعی خوراک، از سایر بخش‌های این تحقیق است.

## ۲. بخش آزمایشگاهی

### ۲-۱ مواد

در این مطالعه از چوب گون به عنوان پیش ماده ارزان برای تولید کربن فعال استفاده شده است. سپس آن را با اسیدفسفریک بصورت شیمیایی، فعال و بعد از آن کربن فعال را با MgO اصلاح نمودیم. در ادامه، به ساخت مونولیت پرداختیم. پس از ساخت مونولیت‌ها، آزمایش‌های انجام شده در زمینه جذب گاز CO<sub>2</sub> به منظور بررسی خواص کربن فعال شده و عملکرد آنها شرح داده می‌شود. همچنین روش آنالیز داده‌ها توضیح داده می‌شود. در این پژوهش از مواد شیمیایی (هگزا هیدرات نیترات منیزیم (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) (۹۹٪)، هیدروکسید سدیم (NaOH) (۹۹٪)، اسید فسفریک (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) (۹۵٪)، پلی وینیل الکل (PVA)) ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شده است. همچنین گاز مخلوط استفاده شده به نسبت ۱۰ درصد وزنی CO<sub>2</sub> به نیتروژن، تهیه شده از شرکت ترکیب گاز پارس می‌باشد.

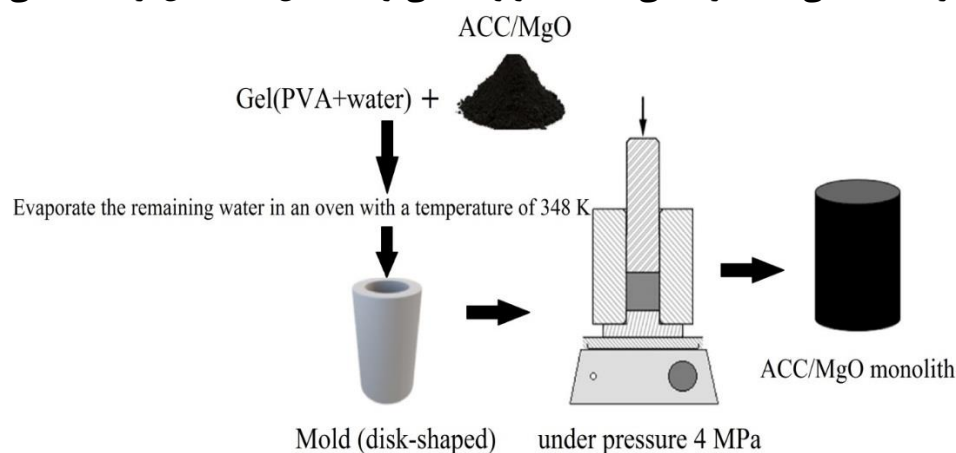
### ۲-۲ سنتز کربن فعال از گون

گون کوهی مورد استفاده در این پژوهش در جنگل‌های اطراف شهر ایلام جمع‌آوری شد. در ابتدا چوب‌های بوته گون توسط آسیاب خرد شدند و به منظور خروج کامل آلودگی و گرد و خاک چندین مرتبه با آب شستشو داده شد. پس از شستشو، در هوای آزمایشگاه به مدت ۱۲۰ ساعت قرار داده شد تا خشک شوند. سپس قطعات خرد شده به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفته شد تا کاملاً خشک شوند.

گون خشک شده خرد شده در اسید فسفریک غلیظ (۹۵٪) خیسانده شد و سپس به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم زدن دائمی فعال شد. نسبت وزنی اسید فسفریک به گون در ۱۰:۱ حفظ شد. سپس گون فعال شده در یک ظرف فولادی ضد زنگ قرار داده شد و در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت حرارت داده شد. بعد از آن، پیش‌ساز کاتالیزور کربن فعال (ACC) به‌طور کامل با آب دیونیزه شستشو داده شد تا اینکه pH آب شستشو به ۶/۵ رسید. در نهایت نمونه یک بار دیگر در آون با دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت قرار داده شد [۱۸].

### ۲-۳ سنتز مونولیت

در این مطالعه، پلی وینیل الکل به عنوان یک اتصال دهنده (بایندر) برای تهیه مونولیت‌ها استفاده گردید. در این راستا، مقدار ۶/۳۴ درصد وزنی از بایندر در آب حل شد تا ژل ساخته شود. در ادامه، ژل با پودر سایز ۰/۵۸ میلی‌متری کربن فعال (ACC) و مقدار بهینه ۱۳/۲۶ درصد وزنی نانوذرات MgO سنتز شده به روش هم‌رسوبی مخلوط شد تا ترکیبی دوغابی تشکیل گردد. به منظور تبخیر آب باقیمانده، ترکیب سنتز شده تحت عملیات حرارتی در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. با در نظر گرفتن سطح مقطع مونولیت، این مخلوط تحت فشار ۴ مگاپاسکال به مونولیت‌های استوانه‌ای شکل تبدیل شد. این روش شامل استفاده از عوامل اتصال و فشار بالا است [۱۹]. این مقدار تقریباً مشابه مقادیری است که در تحقیقات دیگر برای فوم‌های کربنی مشتق [۲۰، ۲۱] توضیح داده شده است. شماتیک مراحل فوق در شکل ۱ آمده است. مونولیت سنتز شده دارای شکل استوانه‌ای با قطر و ارتفاع ۴ و ۵ سانتی‌متر می‌باشند. خواص مکانیکی مونولیت‌های سنتز شده با استفاده از آزمون‌های تنش-کرنش فشاری مرسوم ارزیابی شد. گزارش تنش-کرنش برای مونولیت ارزیابی شده نشان داد که نمونه دارای محاسن مکانیکی ذاتی مناسب و مقاوم است (نیروی ۷۱۳۵/۲ کیلوگرم و تنش ۵۵/۶۹ مگاپاسکال) این تحلیل‌ها برای شناسایی حداکثر تنشی که یک مونولیت می‌تواند تحمل کند (قبل از گسیختگی) مفید است.



شکل ۱. شماتیک سنتز مونولیت ACC/MgO  
**Figure 1. Synthesis method of ACC/MgO monolith**

#### ۴-۲ شرح دستگاه

آزمایش‌های جذب دینامیکی CO<sub>2</sub> در یک راکتور بستر ثابت جریان پیوسته انجام شد (شکل ۲). به طور کلی، برای طراحی یک راکتور با بستر ثابت برای جذب CO<sub>2</sub> با استفاده از مونولیت ACC/MgO، چندین مرحله کلیدی و ملاحظات طراحی درگیر هستند:

الف) پیکربندی راکتور: راکتور از یک ستون استوانه‌ای از جنس فولاد ضد زنگ با بستر ثابت و ارتفاع ۶۰ سانتی‌متر و قطر داخلی ۵ سانتی‌متر که در آن مونولیت‌های کربن فعال اصلاح‌شده (MgO/ACC) در جهت عمودی روی هم قرار می‌گیرند، ساخته شده است. این طراحی امکان جریان یکنواخت گاز را فراهم می‌کند. باید توجه داشت که در بسیاری از نمونه‌های کار مشابه، بهترین نسبت طول به قطر بستر (L/D)، نسبت ۱۱ ذکر شده است. این مهم در طراحی دستگاه آزمایشگاهی لحاظ گردیده است.

ب) جریان گاز: گاز مخلوط از پایین وارد بستر و از بالا خارج می‌شود، دبی گاز ۲ لیتر در دقیقه می‌باشد که توسط دبی‌سنج (مدل RK-1500 محصول شرکت Kofloc ژاپن) کنترل می‌شود. یک توزیع‌کننده برای اطمینان از توزیع یکنواخت در بالا و پایین و برای به حداکثر رساندن زمان تعامل بین CO<sub>2</sub> و جاذب اضافه شده است. لوله‌های مورد استفاده ۳/۸ اینچ و از فولاد ضد زنگ ساخته شده‌اند.

ج) پایش دما و فشار: ۳ دماسنج نوع k و ۲ فشارسنج (WIKA 0-10 bar) برای پایش دائمی دما و فشار نصب شده است تا در صورت لزوم تغییراتی ایجاد شود. محدوده دما و فشار (۲۵-۸۵ درجه سلسیوس و ۱-۳ اتمسفر) به گونه‌ای انتخاب شده که نزدیک به شرایط عملیاتی گاز دودکش باشد.

د) ابزار دقیق و نظارت: برای نظارت بر راندمان جذب، یک دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Agilent 780-B با آشکارساز هدایت حرارتی (GC-TCD) در خروجی مسیر جذب (مسیر پایین به بالا) برای اندازه‌گیری گاز CO<sub>2</sub> نصب شده است. غلظت گاز خروجی فشارسنج‌ها و سنسورهای دما نیز برای کنترل فرآیند در زمان واقعی ضروری هستند. این سیستم باید قادر به اندازه‌گیری سرعت جریان، افت فشار در سراسر بستر و هرگونه تغییر در ظرفیت جذب در طول زمان باشد.

ه) مکانیسم احیا: برای مرحله احیا، هوای خشک گرم شده توسط گرمکن پوسته و لوله با دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس با استفاده از یک دمنده نصب شده در بالای دستگاه آزمایشگاهی وارد بستر می‌شود تا CO<sub>2</sub> جذب شده توسط بستر را بازسازی کند. در این طرح، جریان جذب و بازسازی به صورت جریان متقابل می‌باشد تا بهترین بازده را داشته باشد.



شکل ۲. دستگاه آزمایشگاهی طراحی شده برای انجام آزمایشات جذب سطحی

Figure 2. Setup designed to perform surface adsorption experiments

هر سیکل جذب سطحی  $\text{CO}_2$  توسط یک مونولیت حاوی ACC/MgO (وزن هر مونولیت ۷۰ گرم) مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از آزمایش‌های انجام شده ظرفیت جذب  $q_t$  (mmol/g) در فرآیند از طریق معادله ۳ محاسبه می‌شود [۲۲].

$$q_t = \frac{1}{m} \int_0^t Q(C_0 - C) \times dt \quad (3)$$

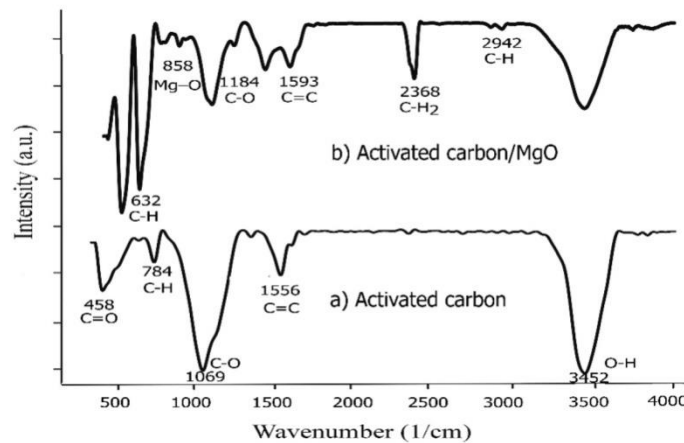
که پارامترهای  $Q$  ( $\text{ml min}^{-1}$ ),  $m$  (g),  $C_0$  (vol. %),  $C$  (vol. %) و  $t$  (min) به ترتیب، سرعت جریان  $\text{CO}_2$ ، جرم جاذب، غلظت ورودی، غلظت خروجی و زمان جذب  $\text{CO}_2$  هستند.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱ ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها

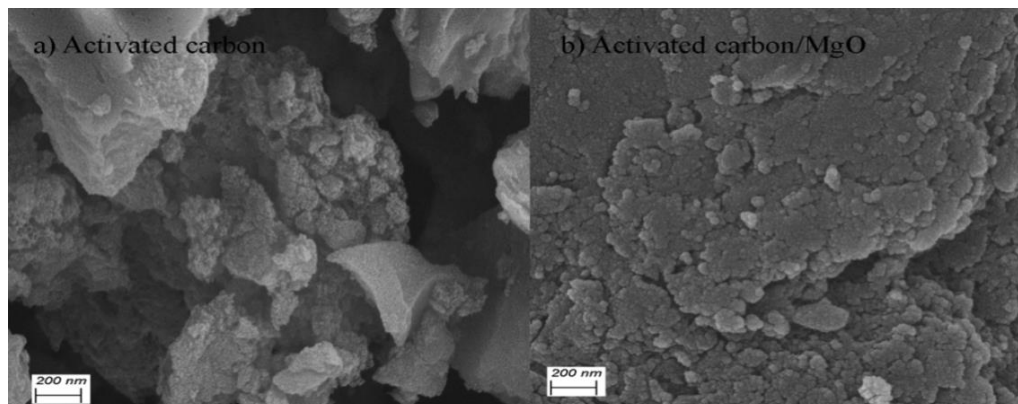
بر اساس شکل ۳، طیف‌های FTIR برای شناسایی گروه‌های عاملی در ساختارهای ACC و ACC/MgO استفاده شد. آنالیزهای FTIR با استفاده از مدل Thermo AVATAR انجام شد. ساختار ACC به ترتیب پیک‌هایی را در ۴۵۸، ۷۸۴، ۱۰۷۷، ۵۵۶ و  $3452 \text{ cm}^{-1}$  نشان داد که مربوط به گروه‌های عاملی C=O، C-H، CO، C=C و OH بود. این پیک‌ها قبلاً در ساختار ACC ثبت شده‌اند [۲۳]. علاوه بر این، ساختار ACC/MgO چندین قله را با شدت‌های مختلف نمایش می‌دهد. قابل ذکر است که پیک‌هایی در ۲۳۶۸ و  $1593 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد که به

ترتیب به ارتعاش نامتقارن C-H<sub>2</sub> و گروه‌های C=C یا O-H نسبت داده شد. سایر قله‌های شناسایی شده در ۶۳۲، ۱۱۸۴ و ۲۹۴۲ cm<sup>-1</sup> به ترتیب به ارتعاشات کششی C-H، C-O و C-H مربوط است. جذب در ۸۵۸ cm<sup>-1</sup> مرتبط با پیوند کششی Mg-O، نشان دهنده وجود MgO در ACC بود (شکل ۱۳). حضور گروه‌های عاملی اکسیژن بر روی سطح جاذب‌ها با استفاده از FTIR و آنالیز عنصری تأیید شد، که فراهم کردن مکان‌های پایه لوئیس برای جذب CO<sub>2</sub> را تسهیل می‌کند.



شکل ۳. طیف FTIR (a) ACC، (b) ACC/MgO  
Figure 3. FTIR spectrum of a) ACC, b) ACC/MgO

آنالیز SEM برای نمونه‌های ACC و ACC/MgO به منظور مطالعه ریخت‌شناسی انجام گرفت که نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است. وجود منافذ متعدد در سطح ACC نشان دهنده ساختار بسیار متخلخل است. همچنین برجستگی‌ها، فراز و نشیب‌های زیادی در ساختار ACC وجود دارد که نشان می‌دهد برای فرآیند جذب بسیار مناسب است. پس از اصلاح ACC، سطح جاذب با منیزیم تزئین شده که منجر به تغییرات جزئی در سطح آن شد. به طور کلی، ساختار بسیار متخلخلی دارد و می‌توان از آن در جذب CO<sub>2</sub> استفاده کرد [۲۴].



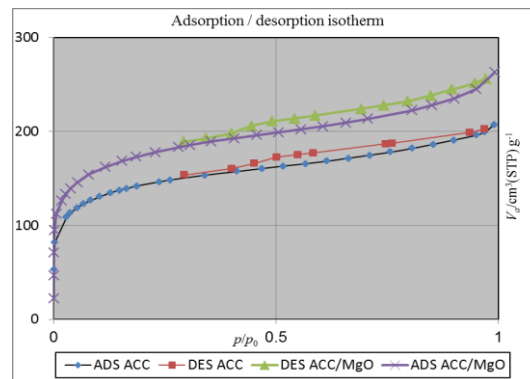
شکل ۴. آنالیز SEM (a) ACC، (b) ACC/MgO  
Figure 4. SEM images for a) ACC, b) ACC/MgO

علاوه بر این، تجزیه و تحلیل EDX برای شناسایی اجزای مختلف در ساختار ACC و ACC/MgO استفاده شد. میزان درصد وزنی عناصر C و O در ACC به ترتیب ۸۳/۰۲ و ۱۲/۷۸ درصد بود. پس از ساخت جاذب ACC/MgO، درصد وزنی C، O و Mg به ترتیب ۶۷/۲۴، ۲۰/۱۹ و ۱۲/۵۷ درصد به دست آمد. حضور عناصر C و Mg در ساختار جاذب نقش مهمی در جذب CO<sub>2</sub> ایفا می کند [۲۶، ۲۵].

با استفاده از آنالیز BET خصوصیات بافتی ACC و ACC/MgO، محاسبه سطح ویژه BET (S<sub>BET</sub>)، سطح ویژه لانگمویر (S<sub>Langmuir</sub>)، حجم منافذ، و قطر منافذ محاسبه گردید. سطوح ویژه و حجم ریز منافذ نمونه‌ها به ترتیب با استفاده از معادله BET و روش تی پلات تعیین شد. حجم مزوپور نمونه‌ها با استفاده از روش BJH تعیین شد. مقدار N<sub>2</sub> جذب شده در فشارهای نسبی (P/P<sub>0</sub>=۰/۹۸) برای تعیین حجم منافذ کل، که مربوط به مجموع حجم میکروحفره و مزو حفره است، استفاده شد.

مقدار S<sub>BET</sub> برای ACC مقدار ۵۱۸/۳۴ متر مربع بر گرم و مقدار ۶۳۶/۵۲ متر مربع بر گرم برای ACC/MgO بود، که نشان می‌دهد هر دو ماده دارای سطح ویژه قابل توجهی هستند. یکی دیگر از ویژگی‌های مهم این مواد، S<sub>Langmuir</sub> است که ۷۱۶/۰۷ متر مربع بر گرم برای ACC و ۱۰۳۴/۵ متر مربع بر گرم برای ACC/MgO بود که پتانسیل بالای این مواد در فرآیند جذب را تایید می‌کند. همچنین، میانگین قطر منافذ ۲/۴۶ نانومتر برای ACC و ۲/۵۴ نانومتر برای ACC/MgO نشان می‌دهد که هر دو جاذب ساختار مزوپور دارند، زیرا اندازه منافذ آنها بین ۲ تا ۵۰ نانومتر است. در نهایت، حجم منافذ ACC و ACC/MgO به ترتیب ۰/۳۱۹ و ۰/۴۰۴ cm<sup>3</sup>/g بود که مقادیر بسیار خوبی هستند.

در شکل ۵ تک دماهای جذب و احیا نیتروژن برای هر دو نمونه ACC و ACC/MgO آمده است. برای هر دو ماده طبق تقسیم‌بندی آیوپاک ایزوترم جذب از نوع V می‌باشد. نمودار این ایزوترم محدب بوده که در واقع نشان دهنده برهمکنش نسبتاً ضعیف بین جاذب و جذب شونده است و نوع جاذب و برهمکنش بین جذب شونده - جذب شونده نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کند. شاخه دفع ظاهر شده در هر دو نمونه شاخه هیستریزس نوع سوم است که دارای شیبی تند است و منجر به مسدود شدن چرخه می‌گردد که به آن اثر استحکام کششی می‌گویند. این پدیده برای نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین و در فشار نسبی ۴۰/۰-۴۵/۰ بار رخ می‌دهد.



شکل ۵. تک دماهای جذب و احیا نیتروژن ACC و ACC/MgO

Figure 5. Isotherms of nitrogen adsorption and desorption a) ACC and ACC/MgO

## ۳-۲ ایزوترم‌های جذب کربن دی اکسید

در این مطالعه، از سه مدل ایزوترم‌های جذب لانگمویر (معادله ۴)، فروندلیچ (معادله ۵) و تمکین (معادله ۶) برای برازش داده‌های تجربی در دماهای مختلف جذب استفاده شد.

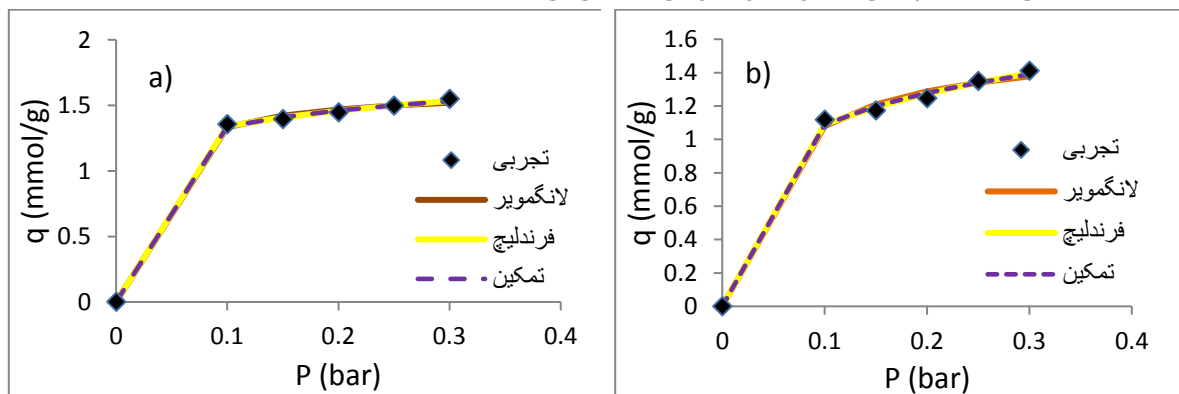
$$q_e = (q_m K_L P) / (1 + K_L P) \quad (۴)$$

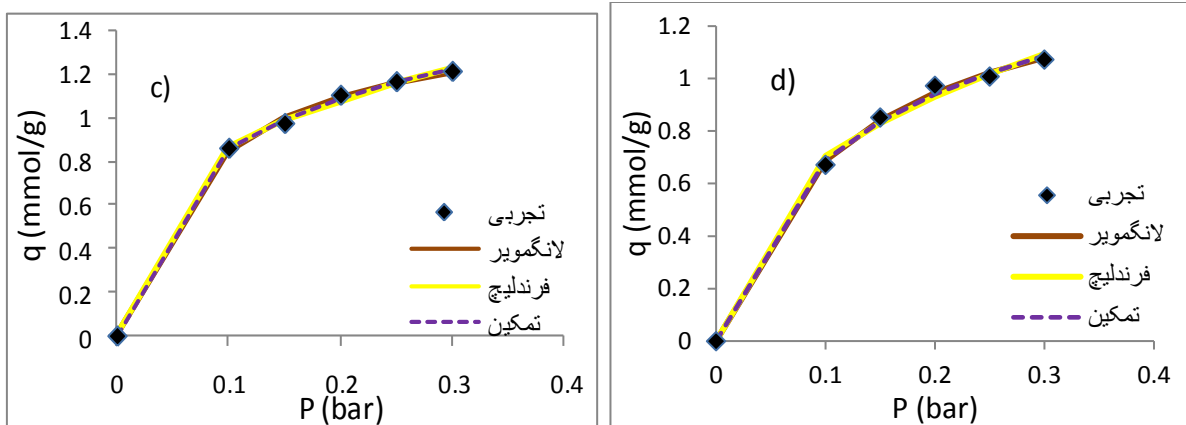
$$q_e = K_f P^{1 \times n^{-1}} \quad (۵)$$

$$q_e = RT/b \ln(K_T P) \quad (۶)$$

که  $q_e$  ظرفیت جذب تعادلی،  $P$  فشار،  $q_m$  حداکثر ظرفیت جذب و  $K_L$  ثابت لانگمویر،  $K_f$  ثابت تعادل،  $n$  ثابت نمای فروندلیچ و  $R$  ثابت جهانی گازها است [۲۹-۲۷].

مطابق برازش داده‌ها توسط ایزوترم لانگمویر (شکل ۶) مقدار ظرفیت جذب در دماهای ۲۵، ۴۵، ۶۵ و ۸۵ درجه سلسیوس به ترتیب برابر با ۱/۶۳۳، ۱/۵۹۸، ۱/۵۳۹ و ۱/۵۰۹ میلی‌مول بر گرم می‌باشند که مشخص می‌شود با افزایش دما،  $q_m$  کاهش پیدا کرده است. همچنین  $R^2$  آن در تمام دماها نزدیک به یک می‌باشد. نتایج تجربی تناسب خوبی بین ایزوترم فروندلیچ و داده‌ها را نشان می‌دهد، که نشان می‌دهد ACC اصلاح شده توسط جاذب MgO دارای یک سطح ناهمگن است. این ایزوترم بر اساس مقادیر  $R^2$  شناسایی شد. بنابراین، یک رفتار جذب چند لایه برای گاز - جامد بر روی سطوح ناهمگن مشاهده شد. مقادیر  $n$  مدل فروندلیچ بزرگتر از ۱ است که نشان دهنده مطلوب بودن جذب است. علاوه بر این، کاهش مقادیر  $n$  با افزایش دما نشان می‌دهد که دمای بالاتر برای جذب  $CO_2$  مطلوب نیست زیرا مولکول‌های  $CO_2$  جذب شده انرژی لازم برای غلبه بر نیروی واندروالس و بازگشت به فاز گاز را دریافت می‌کنند. علاوه بر این، کاهش مقادیر ثابت  $K_f$  با افزایش دما تأیید کرد که جذب در دماهای پایین مطلوب بوده و فرآیند گرمازا است [۳۰].





شکل ۶. ایزوترم های مختلف جذب در دماهای (a) ۲۵، (b) ۴۵، (c) ۶۵، (d) ۸۵ درجه سلسیوس  
 Figure 6. Different adsorption isotherms at a) 25, b) 45, c) 65, d) 85 °C

### ۳-۳ سینتیک جذب

تجزیه و تحلیل سینتیک برای تعیین میزان جذب و زمان ماند مورد نیاز برای تکمیل فرآیند جذب، انجام گرفت. شایان ذکر است که در این پژوهش از مدل‌های مختلف مرتبه یک، مرتبه دوم، مرتبه کسری، آورامی و ریتچه به ترتیب مطابق معادله‌های (۷-۱۱) استفاده شده و نتایج آن در شکل ۷ آمده است (۳۱-۳۲).

$$\frac{q_t}{q_e} = (1 - e^{-k_f t}) \quad (۷)$$

$$q_t = (k_s q_e^2 t) / (1 + k_s q_e t) \quad (۸)$$

$$q_t = q_e - 1 \times \left[ \left( \frac{(n-1)k_n}{m} \right) t^m + (1 \times (q_e^{n-1})^{-1}) \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad (۹)$$

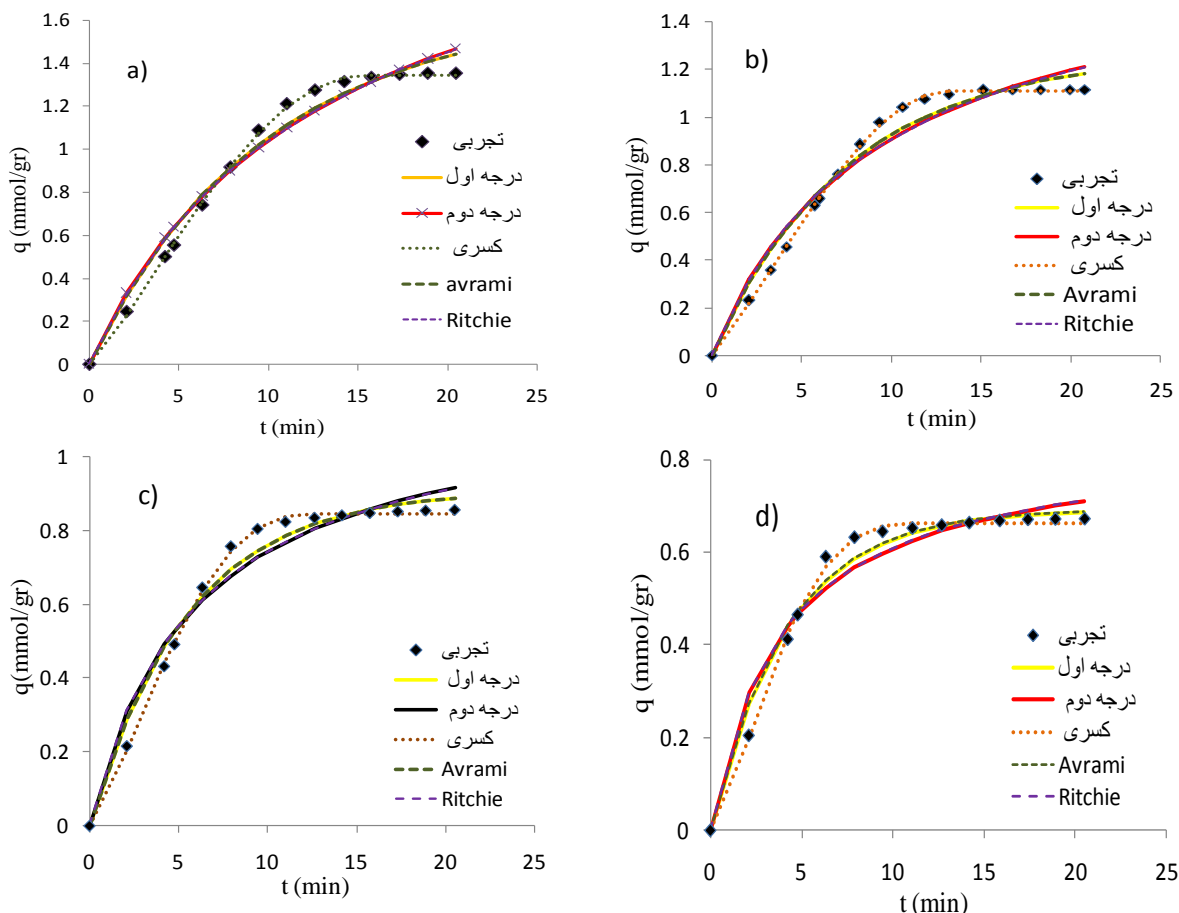
$$q_t = q_e (1 + e^{-k_{av} t})^n \quad (۱۰)$$

$$q_t = q_e - q_e / (1 + k_r t) \quad (۱۱)$$

پارامترهای  $q_t$  ( $mmol g^{-1}$ ),  $k_f$  ( $min^{-1}$ ) و  $q_e$  ( $mmol g^{-1}$ ) به ترتیب مقدار  $CO_2$  جذب شده روی جاذب در زمان ثابت  $t$ ، ثابت جذب، و مقدار جذب شده  $CO_2$  روی جاذب در حالت تعادل می‌باشد. پارامتر  $k_s$  ( $g mmol^{-1} min^{-1}$ ) ثابت نرخ مرتبه دوم است. پارامترهای  $m$ ،  $n$  و  $k_n$  به ترتیب ثابت مدل، ثابت مدل کسری و ثابت سرعت هستند. پارامتر  $k$  ثابت مدل و  $t$  زمان می‌باشد و  $n$  توان Avrami می‌باشد که عددی بین ۱ تا ۴ می‌باشد. دقت پیش بینی هر مدل سینتیکی در تخمین ظرفیت جذب  $CO_2$  را می‌توان با ارزیابی ضریب رگرسیون خطی ( $R^2$ ) تعیین کرد.

مقادیر  $R^2$  به دست آمده در تمام دماهای مورد بررسی نزدیک به یک بود، که نشان دهنده همبستگی قوی بین مقادیر محاسبه شده از نمودارهای خطی و مقادیر تجربی است. مدل سینتیکی مرتبه کسری بر اساس مقادیر ضریب

همبستگی  $R^2$  نشان داده شده در فشار ۱ بار و دماهای ۲۵، ۴۵، ۶۵ و ۸۵ درجه سلسیوس بیشترین تطابق را دارد. این مقادیر به ترتیب ۰/۹۹۹۳۶۳۹، ۰/۹۹۹۴۴۷۲، ۰/۹۹۸۹۰۹ و ۰/۹۹۸۱۷۳۲ گزارش شده اند. همچنین با توجه به مقادیر ضریب همبستگی  $R^2$  در دیگر فشارهای مورد بررسی، مشخص گردید که مدل سینتیکی مرتبه کسری بیشترین مقدار دارد.



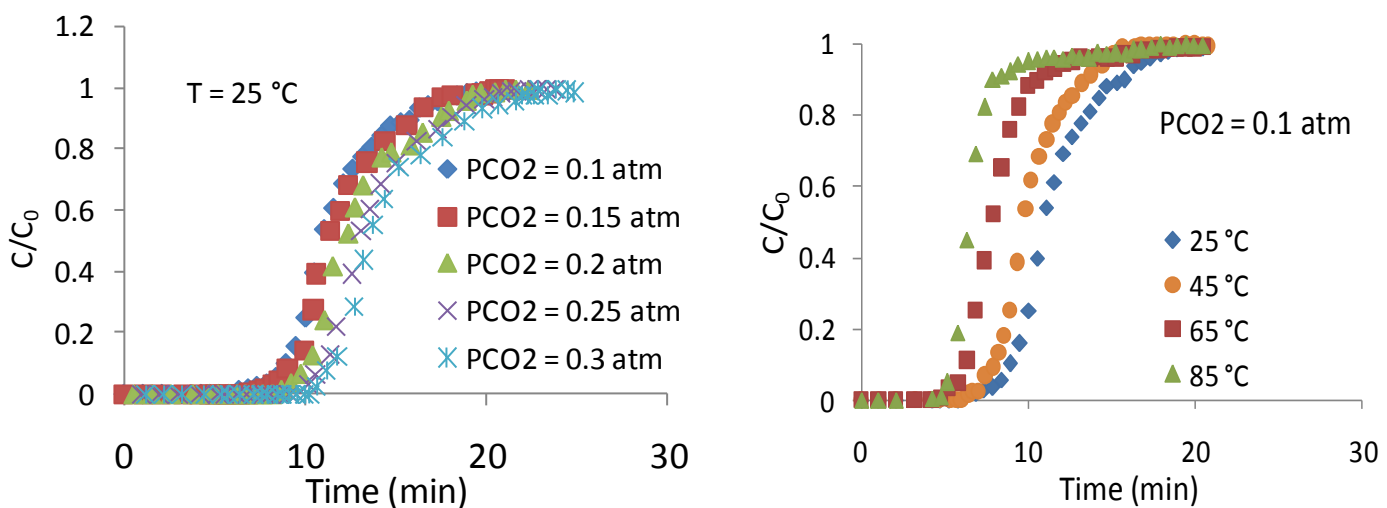
شکل ۷. مدل های جنبشی و تجربی در دمای (a) ۲۵، (b) ۴۵، (c) ۶۵، (d) ۸۵ درجه سلسیوس و فشار ۱ بار

Figure 7. Kinetic and experimental models at a) 25, b) 45, c) 65, d) 85 °C and 1 bar

#### ۳-۴ آزمایش های رخنه

در این بخش منحنی های رخنه جذب  $CO_2$  در فشارهای جزئی مختلف آن، ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۲۵ و ۰/۳ بار و دماهای مختلف (۲۵، ۴۵، ۶۵ و ۸۵ درجه سلسیوس) انجام شد. غلظت خروجی جذب شده و غلظت  $CO_2$  در داخل بستر به عنوان تابعی از زمان در شکل ۸ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش فشار، میزان جذب  $CO_2$  افزایش می یابد. از سوی دیگر، نتایج مشخص کرد که زمان نقطه شکست به عنوان تابعی از فشار افزایش می یابد. قابل ذکر است، زمان نقطه شکست به حداکثر مقدار خود یعنی ۰/۳ بار رسید. این رویکرد نشان داد که  $CO_2$  بیشتری جذب شد و جاذب دیرتر اشباع شد. علاوه بر این، یافته های ما نشان می دهد که نیروی

محرکه فرآیند جذب با افزایش فشار افزایش می‌یابد و در نهایت بر مقاومت انتقال جرم غلبه می‌کند. در نتیجه، ADC افزایش یافته است. در غلظت جرمی ۱۰ درصد  $\text{CO}_2$ ، سطح جذب به سرعت به اشباع رسید. این اتفاق احتمالاً به دلیل اشباع شدن کل ماتریس جامد با مخلوط گاز است که در ابتدا در ورودی بستر وجود داشت. در نتیجه، منحنی نفوذ افزایش شدیدی را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده کاهش ناحیه انتقال جرم است. جذب فیزیولوژیکی  $\text{CO}_2$  در مونولیت کربن فعال با افزایش دما به دلیل ماهیت گرمزایی فرآیند، کاهش می‌یابد. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است انتقال جرم در ورودی ستون بارزتر است. این به این دلیل است که، ورودی اولین نقطه تماس بین گاز  $\text{CO}_2$  و ورودی و جذب است. در نقطه نفوذ، جذب اشباع می‌شود و منطقه انتقال جرم (که با منحنی S شکل نشان داده می‌شود) به تدریج از ورودی دور می‌شود تا زمانی که با خوراک به تعادل برسد. به طور کلی، با توجه به این شکل‌ها، کاهش دما باعث بهبود عملکرد جذب در تمام فشارها می‌شود. منحنی‌های رخنه در دماهای بالاتر کوتاه‌تر و تندتر می‌شوند، که نشان می‌دهد فرآیند جذب گرم‌تر است، که با نتایج قبلی برای جذب  $\text{CO}_2$  همسو می‌باشد [۳۳].

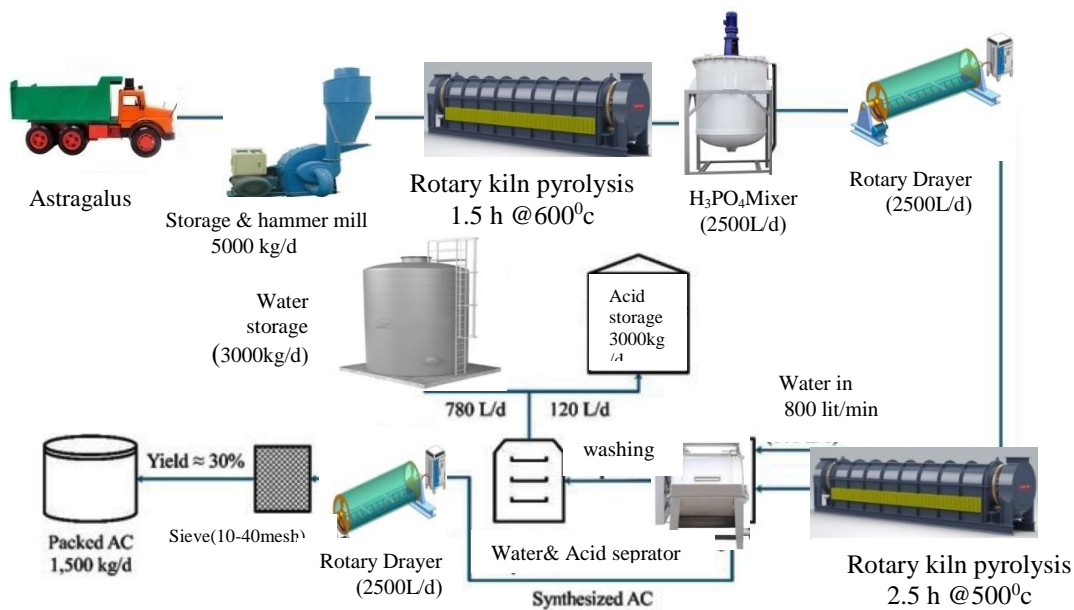


شکل ۸. منحنی‌های رخنه ۱۰٪  $\text{CO}_2$  در  $\text{N}_2$  توسط جاذب ACC/MgO  
 Figure 8. Breakthrough curves of 10%  $\text{CO}_2$  in  $\text{N}_2$  with ACC/MgO adsorbent

### ۳-۵ مطالعات اقتصادی

برآورد هزینه ACC تولید شده از گون به دلیل کم هزینه بودن و سهولت دسترسی به چنین ماده‌ای به عنوان جاذب بالقوه برای جذب  $\text{CO}_2$  انجام شد. این ارزیابی معیاری برای مقایسه هزینه نهایی ساخت ACC مشتق شده از گون به جای سایر انواع کربن فعال تجاری موجود در بازار ارائه می‌دهد. برای دستیابی به این هدف، تحقیقات آزمایشگاهی همراه با بررسی‌های میدانی برای طراحی یک فرآیند آسان با توجه به پارامترهای اقتصادی موثر بر تولید ACC انجام شد. علاوه بر این، بهترین عملکرد همزمان با حداقل هزینه به طور قابل توجهی به اندازه بهینه دستگاه طراحی شده و مقدار پیش ساز اعمال شده مرتبط با بازده نهایی بستگی دارد [۳۴]. بنابراین،

تمام پارامترهای تاثیرگذار فرضی برای ارزیابی و اعمال برای اطمینان از هزینه نهایی همانطور که در شکل ۹ توضیح داده شده است.



شکل ۹. نمودار فرایند تولید AC از گون کوهی

Figure 9. Process diagram of AC production from Astragalus

پارامترهای تاثیرگذار فرضی در جداول ۱-۳ خلاصه شده است. با دست کم گرفتن بازده نهایی (یعنی ۳۰ درصد) برای اطمینان از دسترسی، ۳۰۰ روز در سال تولید و ۲ نیروی کار در هر شیفت (دو شیفت) برای ۲۴ ساعت در روز با ۱۱ دلار در ساعت، هزینه تخمینی تولید ACC حدود ۱/۸۳ دلار بر کیلوگرم خواهد بود. با توجه مطالعات انجام شده، قیمت به دست آمده تولید نهایی به طور قابل توجهی کمتر از اکثر ACC های موجود بود که برای جذب CO<sub>2</sub> در همان مطالعات استفاده می شوند [۳۵،۳۶]. نه تنها از نظر مقرون به صرفه بودن، بلکه از نظر خواص فیزیکی، ACC سنتز شده در مطالعه حاضر مزایای قابل توجهی را در مقایسه با ACC موجود در بازار را نشان داد [۳۷،۳۸]. همانطور که در بخش های آخر اشاره شد، این ویژگی ها به طور قابل توجهی بر ظرفیت CO<sub>2</sub> تأثیر می گذارد. بنابراین، از نقطه نظر زیست محیطی و با توجه به ظرفیت قابل قبول جذب CO<sub>2</sub> با استفاده از ACC های سنتز شده، گون می تواند به عنوان یک پیش ساز امیدوار کننده برای تولید ACC باشد.

جدول ۱. تخمین هزینه سرمایه سنتز کربن فعال از گون

Table 1. Estimated capital cost of activated carbon synthesis from Astragalus

Equipment	Cost (\$)	Equipment	Cost (\$)
Instrumentation	16,645	Transportation	3264
Piping and material transport (augers)	75,263	Storage and hammer mill	8424
Electrical installation	19,823	Rotary dryer	32,128 each
Buildings	302,475	Two-rotary kilns	85,247 each
Yard improvements	92,634	Rotary mixer	55,830
Service facilities	216,255	Washing unit	46,325
Land	74,447	Separator unit	54,561
Engineering and supervision	157,327	Glass-lined, acid, and wash tanks	14,657
Construction expense	422,296	Acid and water storage tanks	12,948
Contractor's fee	19,718	Sieve	2282
Contingency	52,325	Total equipment cost	1,012,211
Total capital costs	2,903,606	Equipment installation	9146

جدول ۲. تخمین هزینه سرمایه ای سالیانه

Table 2. Estimated capital cost for synthesis ACs from Astragalus

Item	Annual cost (\$)	Item	Annual cost (\$)
Labor		Raw materials Astragalus shell	178321
Operating labor	22965	Phosphoric acid	250000
Maintenance labor	18293	Utilities	
Supervision	29872	Lab	81,252
Fringe benefits	6133	Water	146,365
General works		Natural gas	4878
General and administrative	7685	Electricity	16,682
Property insurance and tax	46525	Supplies	
Depreciation	3224	Operating supplies	98324
Total cost	965051	Maintenance supplies	54532

جدول ۳. خلاصه هزینه سنتز کربن فعال از گون

Table 3. Summary of costs for synthesis AC from Astragalus

Purchased equipment cost (\$)	1,002,123
Total capital cost (\$)	2,903,606
Total fixed capital investment (\$)	1,124,356
Total annual operating cost (\$)	965,051
Estimated annual production (kg)	435,000
Estimated cost of AC (\$/kg)	1.83

۳-۶ مقایسه پژوهش با مطالعات مشابه

میزان جذب جاذب سنتز شده در این پژوهش با میزان جذب جاذب های دیگر (با منشا کربن فعال) در مطالعات مشابه، مقایسه و نتایج آن در جدول ۴ ارائه گردیده است. با توجه به نتایج ملاحظه می شود که کربن فعال گون از عملکرد نسبی بهتری در مقایسه با اکثر جاذب های سنتز شده در پژوهش های اخیر، برخوردار است. مشخص است که میزان جذب برخی جاذب ها در شرایط غلظت ورودی CO<sub>2</sub> خالص، تقریباً با میزان جذب جاذب سنتز شده در این مطالعه برابری می کند. لازم بذکر است که، با افزایش غلظت دی اکسید کربن خوراک ورودی، میزان جذب CO<sub>2</sub> افزایش می یابد. لذا با توجه به اینکه میزان جذب CO<sub>2</sub> کربن فعال های سنتز شده در مطالعات اخیر ارائه شده در جدول ۴، در غلظت ۱۰۰ درصدی CO<sub>2</sub> گزارش شده و با در نظر گرفتن اینکه در پژوهش حاضر از غلظت ۱۰ درصدی CO<sub>2</sub> در خوراک ورودی به دستگاه آزمایش استفاده شده، می توان پیش بینی کرد که میزان جذب CO<sub>2</sub> کربن فعال گون سنتز شده در این پژوهش از میزان جذب برخی از جاذب های ذکر شده در جدول ۴ در شرایطی که غلظت CO<sub>2</sub> خوراک ورودی ۱۰۰ درصد باشد، بیشتر خواهد بود. علاوه بر این، ملاحظه می شود که ظرفیت جذب برخی از جاذب ها مانند کربن فعال تولید شده از گیاه بامبو یا پوست میوه آرگان از ظرفیت جذب بدست آمده به وسیله ی جاذب سنتز شده در این پژوهش بیشتر است. اما باید این مهم را در نظر گرفت که دسترسی به زیست توده اولیه این جاذب ها در ایران مشکل بوده و بر همین اساس سنتز کربن فعال از این زیست توده ها، هزینه بسیار بالایی دارد. از طرف دیگر، یکی از اهداف مهم این پژوهش معرفی جاذبی ارزان قیمت با زیست توده اولیه در دسترس بود. لذا استفاده از زیست توده های گیاه بامبو یا پوست میوه آرگان برای سنتز کربن فعال، منطقی به نظر نمی رسد. بنابراین با توجه به نتایج، کربن فعال سنتز شده در این پژوهش در مقایسه با اکثر جاذب ها به عنوان جاذبی با ظرفیت جذب مناسب و با هزینه تولید کمتر معرفی می شود. همچنین ساختار مونولیتی جاذب سنتز شده، امکان استفاده از این جاذب را در مقیاس صنعتی فراهم می نماید که اکثر جاذب های سنتز شده بصورت پودری یا گرانولی فاقد این ویژگی می باشند.

جدول ۴. مقایسه عملکرد جذب CO<sub>2</sub> جاذب سنتز شده در این پژوهش با کربن فعال های پژوهش های مشابه

Table 4. Comparison of CO<sub>2</sub> adsorption performance of adsorbent synthesized in this study with activated carbons synthesized in similar researches

Type of Activated Carbon	CO <sub>2</sub> Concentration	Adsorption temperature(°C)	CO <sub>2</sub> adsorbtion amount (mmol/g)	Reference
Almond shell	100%	25	2.11	10
Cherry core	100%	25	2.6	39

Cladophora	100%	25	2.64	40
Coffee grounds	100%	25	2.4	41
Rice husk	100%	25	1.3	42
Argan fruit	100%	25	5.63	43
Olive stone	100%	25	2.43	44
Bamboo	100%	0	7	45
Astragalus	10%	25	1.355	This study

#### ۴. نتیجه گیری

این مطالعه با هدف طراحی جاذبی پایدار، کم‌هزینه و کارآمد برای جذب CO<sub>2</sub> از گازهای صنعتی، از کربن فعال مشتق‌شده از زیست‌توده گیاه گون به عنوان پایه جاذب و نانوذرات اکسید منیزیم (MgO) به‌عنوان عامل اصلاح‌کننده شیمیایی استفاده کرد. فرآیند بهینه‌سازی شامل کربونیزاسیون گون در دمای ۶۰۰ °C تحت نیتروژن و فعال‌سازی شیمیایی با اسید فسفریک بود که منجر به تشکیل ساختاری متخلخل با سطح ویژه ۵۱۸/۳۴ m<sup>2</sup>/g، قطر متوسط منافذ ۲/۴۶ نانومتر و حجم کل منافذ ۰/۳۱۹ cm<sup>3</sup>/g شد. اصلاح سطح کربن فعال با MgO و شکل‌دهی آن به صورت مونولیت‌های استوانه‌ای با استفاده از بایندر پلی‌وینیل الکل، امکان ترکیب همزمان جذب فیزیکی و شیمیایی را فراهم کرد.

در شرایط عملیاتی (۲۵ °C، فشار ۱ بار، غلظت ۱۰٪ CO<sub>2</sub>)، ظرفیت جذب ۱/۳۵۵ mmol/g به دست آمد که ناشی از تخلخل بالای کربن فعال (جذب فیزیکی) و واکنش CO<sub>2</sub> با گروه‌های بازی MgO (تشکیل کربنات منیزیم به‌عنوان جذب شیمیایی) بود. این مقدار ۴۰٪ بالاتر از ظرفیت گزارش‌شده برای کربن‌های فعال تجاری بدون اصلاح است. مدل سینتیکی مرتبه کسری (R<sup>2</sup> > ۰/۹۹۹) و ایزوترم فرندلیچ (R<sup>2</sup> > ۰/۹۹۸) بهترین تطابق را با داده‌ها نشان دادند، که بیانگر جذب چندلایه‌ای روی سطوح ناهمگن و تأثیر همزمان انتقال جرم و واکنش سطحی است. ثابت نرخ جذب (k) مرتبه کسری برابر با ۰/۱ محاسبه شد که نشان‌دهنده دسترسی سریع CO<sub>2</sub> به سایت‌های فعال است. مونولیت‌ها تنش فشاری ۵۵,۶۹ مگاپاسکال را تحمل کردند که برای کاربرد در راکتورهای صنعتی با جریان گاز پرسرعت مناسب است. طیف‌نگاری FTIR تشکیل پیوندهای Mg-O (پیک ۸۵۸ cm<sup>-1</sup>) و گروه‌های عاملی اکسیژن (C=O در ۱۷۰۰ cm<sup>-1</sup>) را تأیید کرد که نقش کلیدی در جذب شیمیایی CO<sub>2</sub> ایفا می‌کنند. آنالیز SEM/EDX توزیع یکنواخت Mg (۱۲,۵۷٪ وزنی) روی سطح کربن فعال و حفظ ساختار متخلخل پس از اصلاح را نشان داد. هزینه تولید کربن فعال از گون ۱/۸۳ دلار/کیلوگرم برآورد شد که ۵۰-۷۰٪ کمتر از نمونه‌های تجاری

(۴-۶ دلار/کیلوگرم) است. انرژی مورد نیاز برای احیای جاذب ( $180^{\circ}\text{C}$ ) نسبت به سیستم‌های آمینی ( $150^{\circ}\text{C}$ ) - ۱۲۰٪ کاهش یافته است.

این پژوهش نشان داد که مونولیت‌های کربن فعال/MgO مشتق شده از گون، با ترکیب هزینه تولید پایین، پایداری ساختاری و کارایی جذبی بالا، گزینه‌ای امیدوارکننده برای جایگزینی سیستم‌های آمینی پرهزینه در صنایع انرژی بر است. نوآوری اصلی این مطالعه، استفاده از یک زیست‌توده بومی و غیرخوراکی برای تولید جاذب و بهینه‌سازی همزمان پارامترهای ساختاری و عملیاتی است که امکان کاربرد در مقیاس صنعتی را فراهم می‌کند. جهت تجاری‌سازی این فناوری، انجام آزمون‌های پیلوت با گازهای واقعی و بررسی اثر ناخالصی‌های گاز دودکش (مانند  $\text{SO}_2$  و رطوبت) پیشنهاد می‌شود.

علائم اختصاری	
$\text{CO}_2$	کربن دی اکسید
ACC	کربن فعال
MgO	اکسید منیزیم
$q_m$	حداکثر ظرفیت جذب
$K_L$	ثابت لانگمویر
$K_f$	ثابت تعادل
$n$	ثابت نمایی فرندلیچ
R	ثابت جهانی گازها
$q_e$	ظرفیت جذب تعادلی
$P$	فشار
$R^2$	ضریب همبستگی

## مراجع

- [1] Mohseni, A. H., & Ghaemi, A. (2020). Experimental study of carbon dioxide adsorption in monoethanolamine solvent using response surface methodology. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 19(11), 54-64, In Persian. <https://doi.org/20.1001.1.17355400.1399.19.111.4.2>
- [2] Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H.C., Loos, M. & Meyer, L.A. (2005). "IPCC special report on carbon dioxide capture and storage". Cambridge University Press, Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge, United Kingdom and New York, 442.
- [3] Athari, M. J. & Tahmasebpour, M. (2025). Reduction of carbon dioxide greenhouse gas using activated carbon adsorbent synthesized from oleaster seed. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(138), 65-78, In Persian. <https://doi.org/10.22034/ijche.2024.416570.1353>

- [4] Hoffman, J. S. & Pennline, H. W. (2001). "Study of regenerable sorbents for CO<sub>2</sub> capture", *First National Conference on Carbon Sequestration*, Washington, USA.
- [5] Silaban, A., Narcida, M. & Harrison, D. (1996). Characteristics of the reversible reaction between CO<sub>2</sub> (g) and calcined dolomite. *Chemical Engineering Communications*, 146(1), 149-162. <https://doi.org/10.1080/00986449608936487>
- [6] Lopez Ortiz, A. & Harrison, D. P. (2001). Hydrogen production using sorption-enhanced reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(23), 5102-5109. <https://doi.org/10.1021/ie001009c>
- [7] Liang, Y., Harrison, D. P., Gupta, R. P., Green, D. A. & McMichael, W. J. (2004). Carbon dioxide capture using dry sodium-based sorbents. *Energy & Fuels*, 18(2), 569-575. <https://doi.org/10.1021/ef030158f>
- [8] Hayashi, H., Taniuchi, J., Furuyashiki, N., Sugiyama, S., Hirano, S., Shigemoto N. & Nonaka, T. (1998). Efficient recovery of carbon dioxide from flue gases of coal-fired power plants by cyclic fixed-bed operations over K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-on-carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(1), 185-191. <https://doi.org/10.1021/ie9704455>
- [9] Han, C. & Harrison, D. P. (1994). Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen. *Chemical Engineering Science*, 49(24), 5875-5883. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)00266-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00266-5)
- [10] Plaza, M., Pevida, C., Arias, B., Feroso, J., Arenillas A., Rubiera, F. & Pis, J. J. (2008). Application of thermogravimetric analysis to the evaluation of aminated solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92(2), 601-606. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8493-x>
- [11] Rodriguez-Reinoso, F. (1998). The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 36(3), 159-175. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00173-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00173-5)
- [12] Dal Pozzo, A., Armutlulu, A., Rekhina, M., Abdala, P. M. & Muller, C. R. (2019). CO<sub>2</sub> uptake and cyclic stability of MgO-based CO<sub>2</sub> sorbents promoted with alkali metal nitrates and their eutectic mixtures. *ACS Applied Energy Materials*, 2(2), 1295-1307. <https://doi.org/10.1021/acsae.8b01852>
- [13] Jin, S., Bang, G., Liu, L. & Lee, C.-H. (2019). Synthesis of mesoporous MgO–CeO<sub>2</sub> composites with enhanced CO<sub>2</sub> capture rate via controlled combustion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 288, 109587. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109587>
- [14] Feng, X., Pan, F., Tran, B. Z. & Li, Y. (2020). Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction on porous TiO<sub>2</sub> synergistically promoted by atomic layer deposited MgO overcoating and photodeposited silver nanoparticles. *Catalysis Today*, 339, 328-336. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.012>
- [15] Li, P., Chen, R., Lin, Y. & Li, W. (2021). General approach to facile synthesis of MgO-based porous ultrathin nanosheets enabling high-efficiency CO<sub>2</sub> capture. *Chemical Engineering Journal*, 404, 126459. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126459>
- [16] Hiremath, V., Kwon, H. J., Jung, I. -S., Kwon, S., Kwon, S. H., Lee, S. G.; Lee, H. C. & Seo, J. G. (2019). Mg-Ion inversion in MgO@ MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides: The origin of basic Sites. *ChemSusChem*, 12(12), 2810-2818. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900072>
- [17] Ioannidou, O. & Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 2005-1966. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013>
- [18] Saraee, H., Noorimotlagh, Z., Mansouri, M. & Mirzaee, S. A. (2024). LED-light-driven over ZnO/biochar nanocomposite for activation of peroxymonosulfate to enhanced photocatalytic removal of methyl orange dye in aqueous solutions. *Environmental Technology*, 45(21), 4359-4375. <https://doi.org/10.1080/09593330.2023.2250546>

- [19] Tian, T., Zeng, Z., Vulpe, D., Casco, M. E., Divitini, G., Midgley, P. A., Silvestre-Albero, J., Tan, J. - C., Moghadam, P. Z. & Fairen-Jimenez, D. (2018). A sol-gel monolithic metal-organic framework with enhanced methane uptake. *Nature Materials*, 17(2), 174-179. <https://doi.org/10.1038/NMAT5050>
- [20] Xu, X., Zhao, X., Sun, L. & Liu, X. (2009). Adsorption separation of carbon dioxide, methane and nitrogen on monoethanol amine modified  $\beta$ -zeolite. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18(2), 167-172. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(08\)60098-5](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60098-5)
- [21] Knaebel, K. S. (2003). "Adsorbent selection", 5th Edition, Adsorption Research Inc., Dublin, Ohio, 43016, 1-23.
- [22] Goel, C., Bhunia, H. & Bajpai, P.K. (2015). Synthesis of nitrogen doped mesoporous carbons for carbon dioxide capture. *RSC Advances*, 5(58), 46568-46582. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2024.100302>
- [23] Reza, M. S., Afroze, S., Bakar, M. S.A., Saidur, R., Aslfattahi, N., Taweekun, J. & Azad., A. K. (2020). Biochar characterization of invasive Pennisetum purpureum grass: Effect of pyrolysis temperature. *Biochar*, 2, 239-251. <https://doi.org/10.1007/s42773-020-00048-0>
- [24] Singh, J., Bhunia, H. & Basu, S. (2019). Adsorption of CO<sub>2</sub> on KOH activated carbon adsorbents: effect of different mass ratios. *Journal of Environmental Management*, 250, 109457-109472. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109457>
- [25] Patamia, V., Tomarchio, R., Fiorenza, R., Zagni, C., Scirè, S. & Floresta. G. (2022). Carbamoyl-decorated cyclodextrins for carbon dioxide adsorption. *Catalysts*, 13(1), 41-53. <https://doi.org/10.3390/catal13010041>
- [26] Zhou, K., Li, L., Ma, X., Mo, Y., Chen, R., Li, H. & Li, H. (2018). Activated carbons modified by magnesium oxide as highly efficient sorbents for acetone. *RSC Advances*, 8(6), 2922-2932. <https://doi.org/10.1039/C7RA11740J>
- [27] Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-471.
- [28] Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221 -2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- [29] Kamalei, S., Mohammadidoust, A. & Jafarbeigi, E. (2022). Effects of combining ultrasonic waves and ultraviolet radiation on removing 2-Mercaptobenzothiazole from aqueous solution: Experimental design and modeling. *Pollution*, 9, 299-315. <https://doi.org/10.22059/poll.2022.347064.1571>
- [30] Nowrouzi, M., Younesi, H. & Bahramifar, N. (2018). Superior CO<sub>2</sub> capture performance on biomass-derived carbon/metal oxides nanocomposites from Persian ironwood by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *Fuel*, 223, 99-114. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.035>
- [31] Ho, Y.S. & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34(5), 451. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- [32] Heydari-Gorji, A. & Sayari, A. (2011). CO<sub>2</sub> capture on polyethylenimine-impregnated hydrophobic mesoporous silica: Experimental and kinetic modeling. *Chemical Engineering Journal*, 173(1), 72. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.038>
- [33] Dantas, T. L. P., Luna, F. M. T., Silva Jr, I. J., Torres, A. E. B., de Azevedo, D. C. S., Rodrigues, A. E. & Moreira, R. F. P. M. (2011). Modeling of the fixed-bed adsorption of carbon dioxide and a carbon dioxide-nitrogen mixture on zeolite 13X. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 533-544. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000300018>
- [34] Rasoulzadeh, H., Motesaddi Zarandi, S., Massoudinejad, M. & Amini, M. M. (2023). Modelling and optimisation by response surface technique for adsorption of carbon dioxide by aminated biosilica/alginate composite: Experiments, characterisation and regeneration studies. *International*

- [35] Nowrouzi, M., Younesi, H. & Bahramifar, N. (2017). High efficient carbon dioxide capture onto as-synthesized activated carbon by chemical activation of Persian Ironwood biomass and the economic pre-feasibility study for scale-up. *Journal of Cleaner Production*, 168, 499-509. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.080>
- [36] Ng, C., Marshall, W. E., Rao, R. M., Bansode, R. R. & Losso, J. N. (2003). Activated carbon from pecan shell: process description and economic analysis. *Industrial crops and products*, 17(3), 209-217. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(03\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(03)00002-5)
- [37] Toles, C.A., Marshall, W. E., Johns, M. M., Wartelle, L. H. & McAloon, A. (2000). Acid-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresource technology*, 71(1),87-92. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00029-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00029-2)
- [38] Heidari, A., Younesi, H., Rashidi, A. & Ghoreyshi, A. A. (2014). Evaluation of CO<sub>2</sub> adsorption with eucalyptus wood based activated carbon modified by ammonia solution through heat treatment. *Chemical Engineering Journal*, 254, 503-513. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.004>
- [39] Álvarez-Gutiérrez, N., Victoria Gil, M., Rubiera, F. & Pevida, C. (2015). Cherry-stones-based activated carbons as potential adsorbents for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: effect of the activation parameters. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 5(6), 812-825. <https://doi.org/10.1002/ghg.1534>
- [40] Xu, C., Ruan, C. Q., Li, Y., Lindh, J., & Strømme, M. (2018). High-performance activated carbons synthesized from nanocellulose for CO<sub>2</sub> capture and extremely selective removal of volatile organic compounds. *Advanced Sustainable Systems*, 2(2), 147-170. <https://doi.org/10.1002/adsu.201700147>
- [41] Plaza, M. G., González, A. S., Pevida, C., Pis, J. J., & Rubiera, F. (2012). Valorisation of spent coffeegrunds as CO<sub>2</sub> adsorbents for postcombustion capture applications. *Applied Energy*, 99, 272-279. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.028>
- [42] Boonpoke, A., Chiarakorn, S., Laosiripojana, N., Towprayoon, S., & Chidthaisong, A. (2011). Synthesis of activated carbon and MCM-41 from bagasse and rice husk and their carbon dioxide adsorption capacity. *Journal of Sustainable Energy and Environmental Management*, 2(2), 77-81. <https://so04.tci-thaijo.org/index.php/JSEE/article/view/9188>
- [43] Boujibar, O., Souikny, A., Ghamouss, F., Achak, O., Dahbi, M., & Chafik, T. (2018). CO<sub>2</sub> capture using N-containing nanoporous activated carbon obtained from argan fruit shells. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1995-2002. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.005>
- [44] Plaza, M., Pevida, C., Arias, B., Feroso, J., Casal, M., Martín, C., Rubiera, F., & Pis, J. (2009). Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO<sub>2</sub> capture. *Fuel*, 88(12), 2442-2447. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.025>
- [45] Wei, H., Deng, S., Hu, B., Chen, Z., Wang, B., Huang, J., & Yu, G. (2012). Granular bamboo-derived activated carbon for high CO<sub>2</sub> adsorption: the dominant role of narrow micropores. *ChemSusChem*, 5(12), 2354-2360. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200570>