Research article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 32, No. 5, 427-438
December 2019-January 2020
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2020.1694

Structure and Crystallinity of Expanded Graphite-Reinforced Carbon Nanocomposite Aerogels and Their Influence on Paraffin Fuel Gases Filtration Efficiency

Mahmoud Qasemifard, Golnoosh Abdeali, and Ahmad Reza Bahramian*

Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box 14115-114, Tehran, Iran

Received: 29 July 2019, accepted: 14 November 2019

ABSTRACT

Hypothesis: Aerogels are new nanostructured materials that have attracted much attention in recent decades. In the meantime, polymeric aerogels have found special applications due to their lightness and cost-effectiveness. In this study, the carbon aerogels were used to filter the gases from fossil fuels. The challenge of this research is to try to increase the efficiency of gas separation, which is proportional to the surface area and structure of the separator.

Methods: Carbon nanocomposite aerogel was made using pre-polymeric material with a high specific surface area and with nanostructure morphology during carbonization process at temperatures 600 and 1200°C. Novolac resin was selected for its low cost and solubility in alcohols as a polymer matrix in sol-gel polymerization. Expanded graphite due to its unique properties and relatively good distribution and for reaction with novolac was used as reinforcement. In this study, a sample with a distribution of fine colloids was selected by examining the distribution of carbon aerogel colloids by combining different percentages of novallac solid in primary sol. Again, by examining the size of the cavities, the production of the aerogel was made by combining the selected precursor composition with four percentages of expanded graphite. Then, the samples were pyrolized at two different temperatures. In the following, the effect of expanded graphite nanoparticles and degree of crystallinity of carbon nanocomposite aerogel on the filtration efficiency of gases from fossil fuels was investigated. To evaluate the effect of different crystallinity of aerogel, carbon aerogels were prepared at temperatures of 600 and 1200°C with different degree of crystallinity.

Findings: The results of this study showed that samples of carbon aerogel with 0.75% wt expanded graphite and pyrolized at 1200°C showed 40% higher carbon dioxide absorption efficiency than pure samples.

Keywords:
carbon aerogel,
expanded graphite,
filtration,
fuel gas,
carbon dioxide adsorption

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: abahramian@modares.ac.ir

Please cite this article using:
Qasemifard M., Abdeali G., and Bahramian A.R., Structure and Crystallinity of Expanded Graphite-Reinforced Carbon Nanocomposite Aerogels and Their Influence on Paraffin Fuel Gases Filtration Efficiency, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 427-438, 2020.

مقاله پژوهشی

ساختار و بلورینگی ایروژل‌های کربنی نانوکامپوزیتی تقویت‌شده با گرافیت انبساط‌یافته بر کارایی جداسازی گازهای سوختی پارافینی

محمود قاسمی فرد، گلنوش عبدعلی، احمدرضا بهرامیان*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۸/۵/۷، پذیرش: ۱۳۹۸/۹/۲۳

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌ودوم، شماره ۵،
صفحه ۴۳۸-۴۲۷، ۱۳۹۸
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2020.1694

چکیده

فرضیه: ایروژل‌ها مواد نانوساختار جدیدی هستند که در دهه‌های اخیر توجه زیادی را جلب کرده‌اند. از این میان، ایروژل‌های پلیمری به‌دلیل سبک وزنی و مقرون به‌صرفه بودن کاربردهای ویژه‌ای پیدا کرده‌اند. در این مطالعه، از ایروژل‌های کربنی برای جداسازی گازهای حاصل از سوخت‌های فسیلی استفاده شده است. چالش این پژوهش، تلاش برای افزایش بهره‌وری جداسازی گاز، متناسب با مساحت سطح و ساختار جداساز است.

روش‌ها: ایروژل کربنی نانوکامپوزیتی از پیش‌ماده پلیمری با مساحت سطح ویژه زیاد و شکل‌شناسی نانوساختار طی فرایند کربنی‌کردن در دماهای ۶۰۰ و ۱۲۰۰°C ساخته شد. رزین نووالاک به‌دلیل قیمت کم و حل‌پذیری در الکل‌ها به‌عنوان ماتریس پلیمری در پلیمرشدن سل-ژل و گرافیت انبساط‌یافته به‌دلیل خواص منحصر به‌فرد و پراکنش نسبتاً خوب برای ترکیب با نووالاک به‌عنوان تقویت‌کننده انتخاب شد. در این مطالعه، ابتدا با بررسی توزیع کلوئیدهای ایروژل کربنی با ترکیب درصدهای مختلف جامد نووالاک در سل اولیه، نمونه‌ای با توزیع کلوئیدهای ریز انتخاب شد. همچنین با بررسی اندازه حفره‌ها، ایروژل با ترکیب درصد انتخابی و البته به همراه چهار ترکیب درصد از گرافیت انبساط‌یافته (از دید مساحت سطح ویژه) ساخته شد. سپس، نمونه‌ها در دو دمای مختلف گرماکافت شدند. در ادامه، اثر نانوذرات گرافیت انبساط‌یافته و درجه بلورینگی ایروژل کربنی نانوکامپوزیتی بر کارایی جداسازی گازهای حاصل از سوخت‌های فسیلی بررسی شد. برای ارزیابی بلورینگی‌های مختلف ایروژل، ایروژل‌های کربنی در دو دمای ۶۰۰ و ۱۲۰۰°C با درجه‌های بلورینگی مختلف تهیه شدند.

یافته‌ها: نتایج این مطالعه نشان داد، نمونه‌ایروژل کربنی با ٪۰/۷۵ وزنی گرافیت انبساط‌یافته و گرماکافت‌شده در دمای ۱۲۰۰°C، ٪۴۰ کارایی جذب گاز کربن دی‌اکسید بیشتری نسبت به نمونه خالص دارد.

واژه‌های کلیدی

ایروژل کربنی،
گرافیت انبساط‌یافته،
جداسازی،
گاز سوختی،
جذب کربن دی‌اکسید

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
abahramian@modares.ac.ir

مقدمه

اخیراً در پژوهشی از ایروژل‌های کربنی به‌عنوان جداساز برای سامانه‌هایی با فاز گازی استفاده شده است. استفاده از ایروژل‌ها بدین منظور، خواص مطلوبی را نسبت به جداسازهای نسل پیشین داشته است. ایروژل‌ها نوع ویژه‌ای از اسفنج‌های سلول‌باز با چگالی کم، تخلخل پیوسته، درصد زیاد حفره‌های باز، اندازه حفره‌های نانومتری و ماتریس متشکل از ذرات شبه‌کلوئیدی به‌هم پیوسته با ابعادی در مقیاس نانومتر هستند [۳-۱]. امروزه اثر سوء گازهای حاصل از سوخت‌های فسیلی بر محیط زیست، موضوعی انکارناپذیر است. این مسئله می‌تواند نتایج زیست‌محیطی زیان‌باری را به همراه داشته باشد که مهم‌ترین آن، افزایش دمای زمین و تغییرات آب‌وهواست [۴]. یکی از مهم‌ترین انواع گازهای حاصل از سوختن سوخت‌های فسیلی کربن دی‌اکسید است که جداسازی آن می‌تواند قدمی بزرگ در مسیر کاهش اثرهای گازهای گلخانه‌ای بر گرمایش زمین باشد. بررسی‌ها نشان داد، یکی از مواد مناسب برای جذب سطحی این گاز، کربن فعال است [۵]. کربن فعال به گروهی از مواد کربنی گفته می‌شود که سطح ویژه بسیار زیاد، تخلخل و قابلیت جذب برخی گازها را دارند. پژوهشگران در سال ۲۰۰۵ دریافتند، ظرفیت جذب کربن دی‌اکسید به‌کمک کربن‌های فعال با افزایش دمای محیط جذب، کاهش می‌یابد. بدین منظور برای رفع مشکل، عملیات اصلاح سطح مختلفی انجام می‌شود تا ظرفیت جذب در دماهای زیاد بهبود یابد [۶].

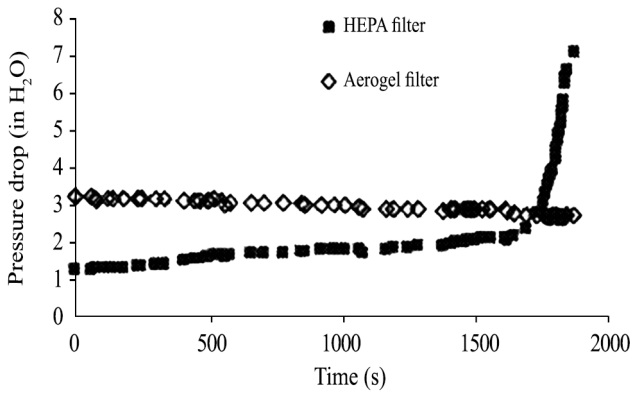
Hongqun و همکاران [۷] پژوهشی انجام دادند که نشانگر رابطه غیرخطی جذب کربن دی‌اکسید با سطح ویژه است. بیشترین ظرفیت جذب کربن دی‌اکسید ۶۵/۱ mg برای زغال‌سنگ فعال‌شده در دمای ۸۰۰°C با سطح ویژه ۵۴۰ m^2 است. درحالی است که زغال با بیشترین سطح ویژه ۱۰۶۱ m^2 فقط می‌تواند ۴۰ mg از دی‌اکسید کربن را جذب کند. این یافته نشان می‌دهد، برای بیشینه مقدار جذب، سطح ویژه بهینه‌ای وجود دارد.

Wickramaratne و همکاران [۸] نشان دادند، هرچه دمای فرایند گرماکافت افزایش یابد، مقدار جذب کربن دی‌اکسید نیز افزایش می‌یابد و دلیل آن را به ریزترشدن اندازه ذرات کربن فعال و افزایش بلورینگی ساختار کربنی نسبت دادند. Zulkurnai و همکاران از کربن فعال برای جذب گاز کربن دی‌اکسید استفاده کردند. آن‌ها برای سنجش مقدار جذب گاز، استاندارد ASTM D2866-11 را به‌کار گرفتند. اساس این استاندارد بر مبنای اندازه‌گیری مقدار وزن جداساز، پیش و پس از فرایند جذب گاز است. نتایج پژوهش آن‌ها نشان داد، با افزایش سطح ویژه کربن، کارایی جداساز افزایش می‌یابد [۹،۱۰].

در مطالعه دیگری از ایروژل برای جداکردن گزینشی بخار مایعات روی نانولوله کربن استفاده شد. با جذب گزینشی بخار بر سطح نانولوله کربن که در ساختار ایروژل نگه داشته شده بود، توانستند مقدار غلظت گازهای درون مایعات را به‌وسیله عبورپذیری گزینشی ایروژل کنترل کنند. آن‌ها این دستاورد را به سطح ویژه زیاد نانولوله کربن و ساختار کروی کلوئیدهای ایروژل روی سطح جاذب نسبت دادند [۱۱،۱۲].

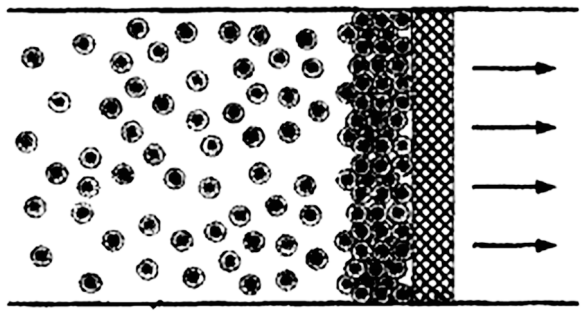
از جداسازهای صنعتی نیز در صنایع مختلف برای جذب و حذف آلاینده‌های خطرناک استفاده می‌شود. به‌طور نمونه، یکی از مهم‌ترین انواع جداسازها، جداساز HEPA (high efficiency particular arresting) است. این جداساز قابلیت زیادی برای جذب ذرات از سیالات دارد. این نوع جداسازها از الیاف شیشه، حصیر و رشته‌های بسیار نازک پوشال تشکیل شده‌اند [۱۳]. شکل ۱ نمونه‌ای از عملکرد این نوع جداسازهای ایروژلی را نشان می‌دهد [۱۴]. در این شکل برتری نسبی جداساز ایروژل نسبت به جداساز HEPA به‌خوبی دیده می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، در جداساز بر پایه ایروژل، تغییرات فشار ناشی از وجود ذرات دوده در گاز و بسته‌شدن حفره‌های جداساز ناچیز بوده و تا زمان حدود ۲۰۰۰ min افزایش فشار ناگهانی دیده نمی‌شود. درحالی که حفره‌های جداساز HEPA در زمان حدود ۱۷۰۰ min بسته شدند. در جداسازهای سنتی از جاذب‌های صفحه‌ای استفاده می‌شود. این جداسازها به‌دلیل صفحه‌های نگه‌دارنده مقاومت زیاد، اما عمر و کارایی محدودی دارند. در واقع، کارایی جذب آلودگی‌ها را به‌خوبی داشته اما ظرفیت جذب کمی دارند. عامل اصلی ظرفیت جذب کم این جداسازها گرفتگی سطح و حفره‌های آن در زمان نسبتاً کوتاه عملکرد است. شکل ۲ نمایی از این نوع جداسازها را نشان می‌دهد. در این جداسازها، ذرات



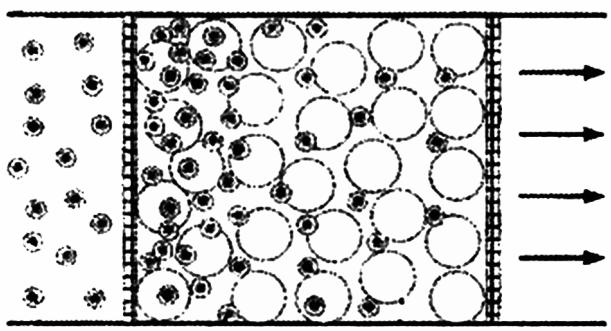
شکل ۱- مقایسه کاهش فشار در جداسازهای ایروژلی و HEPA [۱۴].

Fig.1. Pressure drop comparison for aerogel and HEPA filters [14].



شکل ۲- نمایی از جریان گاز در جداسازهای نسل پیشین [۱۴].
Fig. 2. A view of gas flow in previous generation filters [14].

گرد و غبار ابتدا به‌شکل قطره به دور الیاف و ذرات جداساز رسوب می‌کنند و با تجمع جرم در واحد سطح جداساز، فشار به‌تدریج افزایش می‌یابد. اما در جداسازهای نسل جدید از اسلوب دیگری برای جداسازی استفاده می‌شود. بدین ترتیب که به‌جای جداساز صفحه‌ای از فضایی حجیم‌تر بدین منظور استفاده می‌شود. این فضا با ایروژل مدنظر با سطح ویژه زیاد پر شده است. شکل ۳ نمایی از جداسازهای ایروژلی را نشان می‌دهد. بنابراین در این پژوهش سعی شده است، با استفاده از جداسازهای ایروژل کربنی با سطح ویژه زیاد و بررسی دو هندسه چیدمان ذرات از درشت به ریز کلوئیدهای ایروژل کربنی و نیز توزیع تصادفی نانوصفحه‌های کربنی در ساختار متخلخل، مقدار بهره‌وری جداسازی را بررسی کرده و شرایط افزایش کارایی جداسازی را تعیین کرد. همچنین، اثر بلورینگی ساختار کربنی ایروژل با گرماکافت در دو دمای متفاوت بررسی شده است. چیدمان گزینشی ساختار جداساز و افزایش سطح ویژه آن با نانوصفحه‌های گرافیت از جمله سایر چالش بررسی‌شده در این پژوهش بود.



شکل۳- نمایی از جداسازهای ایروژلی [۱۴]
Fig. 3. A view of aerogel filters [14].

تجربی

مواد

در این پژوهش، از رزین فنولی نوع نووالاک با نام تجاری IP 502 ساخت شرکت رزیتان(ایران)، دارای ٪۹-۸ وزنی هگزامین (هگزامتیلن تراآمین) به‌عنوان ماده اولیه برای ساخت ژل استفاده شد. همچنین، حلال ۲-پروپانول با خلوص ٪۹۹ ساخت شرکت دکتر مجللی (ایران)، برای ساخت ژل از سل اولیه به‌کارگرفته شد. گرافیت انبساط‌پذیر دارای گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل در صفحه، انبساط‌یافته با شوک گرمایی در دمای ۱۰۰۰°C، از شرکت Graphit Kropfmuhl آلمان خریداری شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

ساخت ایروژل

ابتدا محلول‌هایی با غلظت‌های ۱۰، ۱۵ و ٪۲۰ وزنی از پودر نووالاک در حلال ۲-پروپانول با استفاده از همزن مکانیکی تهیه شدند. سپس، این محلول‌ها درون ظرف نمونه ریخته شده و نمونه‌ها در اتوکلاو ساخت دانشگاه تربیت مدرس در دمای ۱۲۰°C و فشار ۱۵ bar قرارداده شده و مطابق با روش ناصری و همکاران [۱۵،۱۶] با روش سل-ژل زیر فشار، پخت و در شرایط محیط خشک شدند. پس از خشک‌شدن کامل، نمونه‌های ساخته‌شده با قطر ۲/۵ cm و ارتفاع ۱ cm برش داده شدند.

ساخت گرافیت انبساط‌یافته

برای تهیه گرافیت انبساط‌یافته، ابتدا مقدار کمی از گرافیت انبساط‌پذیر در ظرف فولادی ریخته شد. سپس، به‌مدت ۳۰ s درون کوره ۱۰۰۰°C قرار داده شد تا با شوک گرمایی حجم نمونه‌ها ۲۵۰ تا ۳۵۰ برابر افزایش یابد. گرافیت انبساط‌یافته به‌طور مستقیم قابل پخش در ماتریس پلیمری نیست. بدین دلیل صفحه‌های گرافیت پس از انبساط، در حلال اتیل الکل به‌مدت ۵ h روی همزن مغناطیسی در دمای محیط خیسانده شده و مخلوط نهایی برای همگن‌شدن، به‌مدت ۳۰ min درون همزن فراصوت قرار گرفت تا تعلیق یکنواختی در سامانه حاصل شود. تعلیق پس از مدت حدود ۳ h تا ۴ h ته‌نشین می‌شود که البته برای فرایند تولید ایروژل مانعی ایجاد نمی‌کند، زیرا تا پیش از ته‌نشینی و ایجاد خللی در یکنواختی محصول، فرایند ژل‌شدن رخ می‌دهد (کمتر از ۱ h). با وجود این، برای حذف خطاهای احتمالی (تبخیر حلال و نایکنواختی) تعلیق در ظرف نمونه ۵۰ mL نگه‌داری و پیش از هر استفاده، ظرف نمونه تکان داده می‌شود تا محلول کاملاً یکنواخت شود.

در این پژوهش، ۲ g گرافیت انبساط‌یافته در ۱۵۰ mL حلال پخش شد.

فرایند گرماکافت

برای بررسی اثر بلورینگی ساختار کربنی ایروژل‌های تولیدی بر جداسازی گاز، گرماکافت نمونه‌ها در دو سطح دمایی ۶۰۰ و ۱۲۰۰°C انجام شد. دلیل انتخاب این دو دما بررسی تغییرات بلورینگی نمونه‌ها با یکدیگر بوده است. در هر دو روش، محیط کوره با گاز خنثی آرگون اشباع شد.

آزمون‌ها

درصد جمع‌شدگی

برای بررسی اثر متغیرهای مختلف بر جمع‌شدگی ژل نووالاک در مراحل خروج حلال و گرماکافت، از معیار درصد جمع‌شدگی خطی بر اساس معادله (۱) استفاده شد:

$$L_{sh} = \frac{d_i - d_f}{d_i} \qquad (۱)$$

در این معادله، d_i و d_f به‌ترتیب قطر نمونه پیش و پس از خشک‌شدن کامل است. درصد جمع‌شدگی سه نمونه اندازه‌گیری و میانگین نتایج گزارش شد.

میکروسکوپی الکترونی پویشی

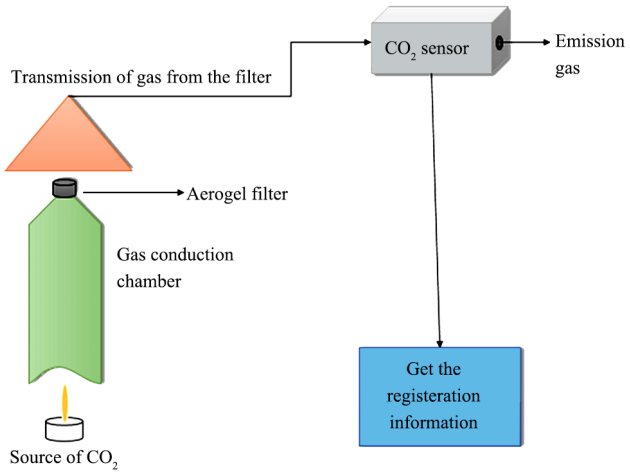
میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل x130 ساخت شرکت Philips ژاپن برای بررسی ریزساختار ایروژل‌های کربنی به کار گرفته شد. برای تهیه تصاویر با کیفیت مطلوب، ابتدا نمونه‌ها به حالت پودر درآمده و درون محفظه لایه‌نشانی با طلا پوشش‌دهی شدند. پس از این مرحله، نمونه‌ها درون محفظه دستگاه و در معرض تابش با پرتو الکترونی قرار گرفتند تا تصاویری با بزرگ‌نمایی‌های مختلف تهیه شوند.

پراش پرتو X

برای بررسی تغییر ریزساختار ایروژل کربنی از دستگاه Philips Xpert ساخت هلند استفاده شد. بدین منظور، نمونه‌های تهیه‌شده به شکل پودر درون دستگاه با آندی از جنس مس قرار گرفتند و طیف XRD ایروژل‌های کربنی در محدوده زاویه ۲–۹۰° به‌دست آمدند.

سنجش مقدار کربن دی‌اکسید عبوری از جداساز

در این پژوهش، با طراحی سامانه نشان داده‌شده در شکل ۴ و



شکل ۴- تصویر نمادی از سامانه طراحی‌شده برای سنجش مقدار گاز عبوری از جداساز ساخته‌شده.

Fig. 4. Symbolic image of designed system to measure gas amount passing through fabricated filter.

قراردادن جداسازهای ایروژلی روی منبع تولید کربن دی‌اکسید (در مسیر عبور گاز حاصل از سوختن پارافین)، مقدار گاز کربن دی‌اکسید عبوری از هر یک از جداسازها بررسی و با سایر نمونه‌ها مقایسه شد. حسگر گاز کربن دی‌اکسید ساخت ایران و با دقت اندازه‌گیری ppm بود. استفاده از این دستگاه در هوای آزاد با مقدار کربن دی‌اکسید ۴۰۰ ppm به‌عنوان مقدار استاندارد آن درنظر گرفته شد. روش کار بدین شکل است که هر مقدار گاز کربن دی‌اکسید از محفظه درونی دستگاه عبور کند، حسگر تعبیه‌شده در آن به‌طور همزمان مقدار گاز عبوری را در نمایشگر بالای دستگاه نشان می‌دهد. با توجه به اینکه جداسازهای تولیدی در واقع موادی ابرمتخلخل هستند، انتظار می‌رود، با قراردادن این جداسازها روی منبع خروج گاز کربن دی‌اکسید، بخشی از آن‌ها عبور کند و بسته به اینکه جداساز تولیدی از چه مواد و افزودنی‌هایی ساخته شده باشد، زمان بسته‌شدن و مقدار عبور گاز در آن‌ها متفاوت است. به‌عبارت دیگر، مقدار جذب گاز کربن دی‌اکسید به جنس و مساحت سطح ویژه جداسازها بستگی دارد.

نتایج و بحث

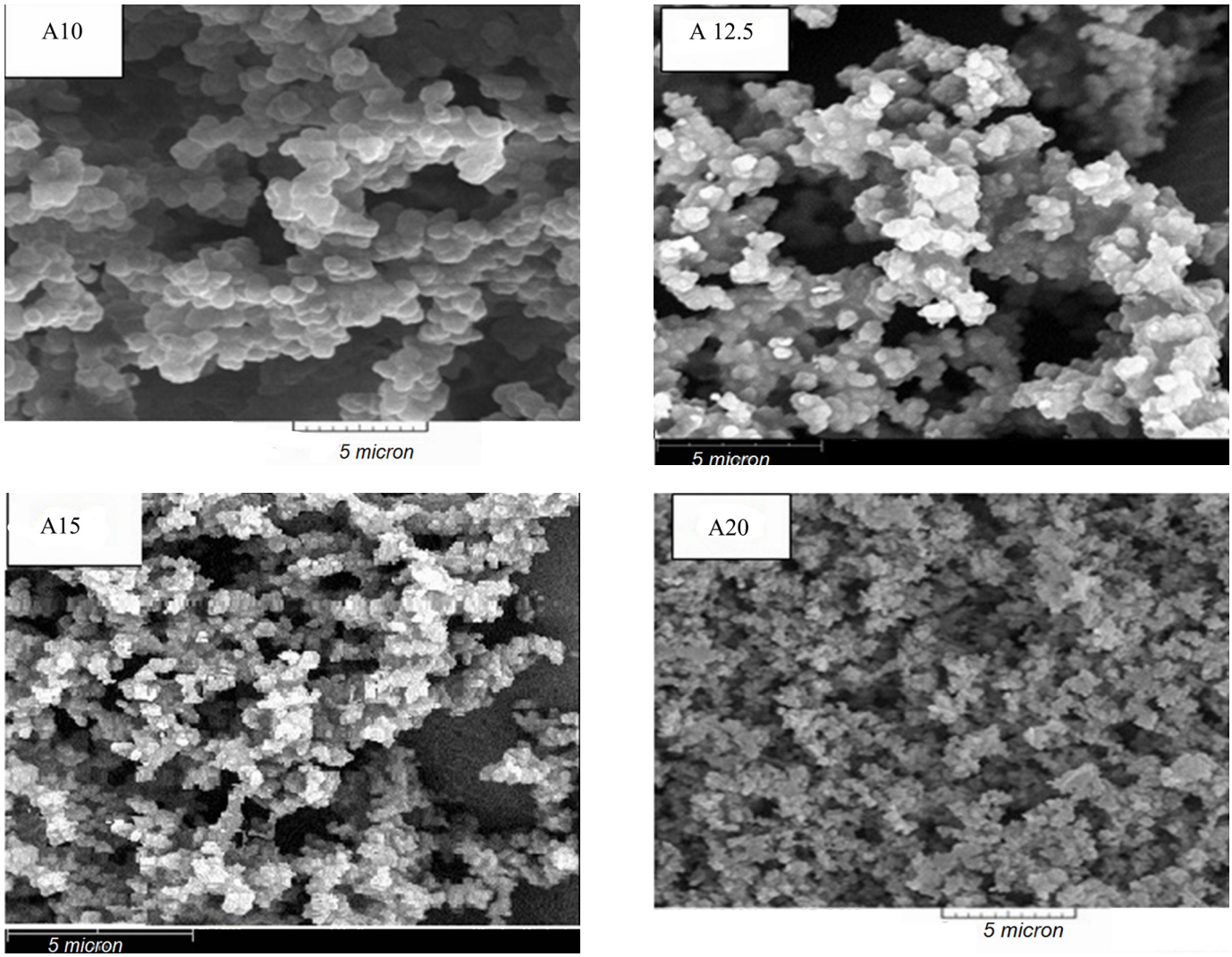
شکل‌شناسی

از آزمون میکروسکوپی الکترونی پویشی، برای شکل‌شناسی کلی ساختار ایروژل‌ها استفاده شد. با توجه به نتایج این آزمون، با افزایش درصد نووالاک در سل اولیه، ذرات کلوئیدی ایروژل نهایی ریزتر

شد. بر اساس نتایج، با افزایش چگالی ایروژل کاملاً خشک، تعداد ذرات افزایش یافت و اندازه آن‌ها ریزتر شد. در واقع در چگالی‌های بیشتر، اندازه حفره‌ها و ذرات ایروژل کاهش‌یافت (شکل ۵). پس از تهیه نمونه‌های اولیه ایروژل پلیمری، فرایند کربنی‌کردن ایروژل‌های پلیمری تولیدی در دمای ۶۰۰°C انجام شد. بر اساس نتایج آزمون شکل‌شناسی پس از گرماکافت (شکل ۶)، با افزایش چگالی، ذرات ریزتر از قبل (شکل ۵) شدند. بنابراین می‌توان گفت با افزایش چگالی، پس از گرماکافت، اندازه حفره‌ها و ذرات ایروژل حدود ٪۵ کاهش یافته است. همچنین، برای بررسی دقیق‌تر خواص نمونه‌ها و نتیجه‌گیری درباره انتخاب نمونه مطلوب برای واردکردن گرافیت انبساط‌یافته در ساختار آن، مساحت سطح ویژه نمونه‌ها به‌کمک آزمون جذب و واجذب نیتروژن بررسی شد که در نهایت مساحت سطح ویژه نمونه با ٪۱۵ وزنی نووالاک در سل اولیه و ایروژل کربنی آن ۵۵۶ و $۷۶۳/۵\ m^2$ گزارش شد که نسبت به سایر نمونه‌ها دارای مساحت سطح ویژه بیشتری بود (در جدول ۱ نتایج آزمون جذب و واجذب نیتروژن برای نمونه‌های ایروژل پلیمری آمده است).

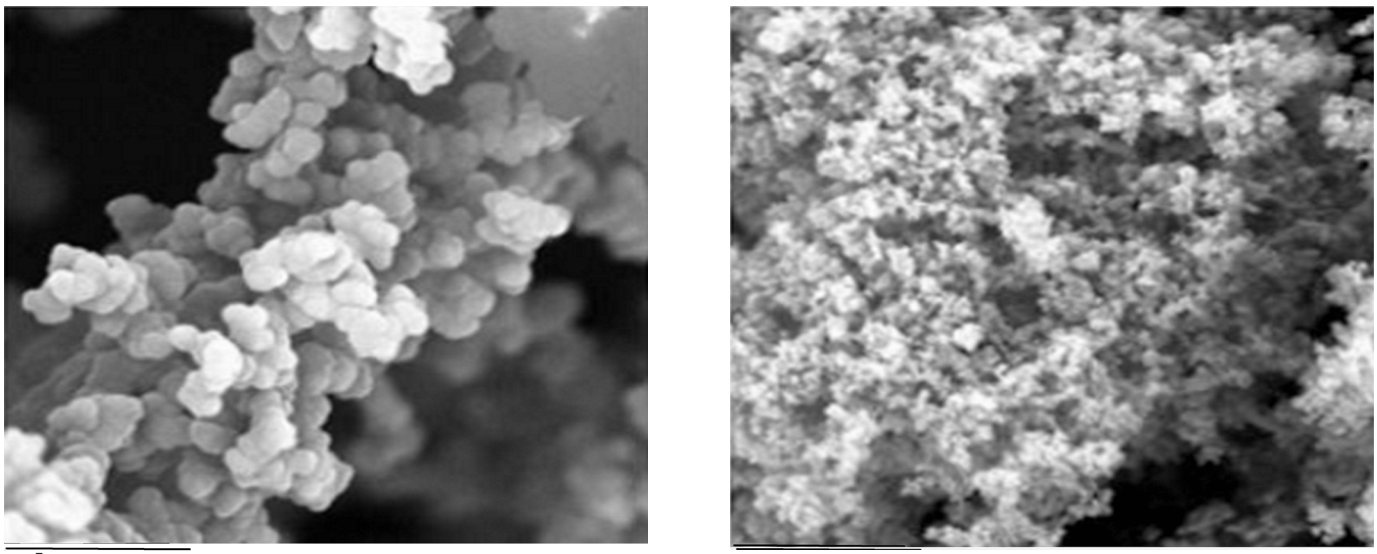
با توجه به نتایج، سه متغیر توزیع اندازه کلوئیدهای ریز (به‌کمک تصاویر FE-SEM)، توزیع یکنواخت تخلخل و مساحت سطح ویژه، بر انتخاب نمونه ایروژل مطلوب مؤثر است. با بررسی‌های انجام‌شده روی این متغیرها، نمونه با ٪۱۵ وزنی نووالاک در سل اولیه دارای توزیع اندازه ذرات و توزیع تخلخل یکنواخت‌تر و نیز مساحت سطح ویژه بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها بود. بنابراین، نمونه ٪۱۵ وزنی به‌عنوان مرجع انتخاب شد.

در شکل ۷ الگوی XRD دو نمونه گرافیت انبساط‌پذیر و



شکل ۵- تصاویر FE-SEM ایروژل‌های ساخته‌شده دارای مقادیر متفاوت نووالاک.

Fig. 5. FE-SEM images of fabricated aerogels containing various amounts of novolac.



(a) (b)

شکل ۶- تصاویر FE-SEM ایروژل‌های ساخته‌شده دارای مقادیر متفاوت نووالاک پس از کربنی‌شدن: (a) ۱۰٪ و (b) ۲۰٪وزنی.

Fig. 5. FE-SEM images of fabricated aerogels containing various amounts of novolac after carbonization: (a) 10 wt% and (b) 20 wt%.

انبساط‌یافته نشان داده شده است. با توجه به نتایج پس از عملیات انبساط گرافیت، حدود ۹۵٪ ساختار به‌شکل لایه‌های کاملاً باز و ورقه‌ای‌شده درآمده است. در واقع ساختار میکروصفحه در گرافیت انبساط‌پذیر به ساختار نانوصفحه در گرافیت انبساط‌یافته تبدیل شده است. نتایج آزمون XRD مربوط به نمونه‌های دارای چهار سطح ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵و ۱٪ وزنی از گرافیت انبساط‌یافته در ایروژل کربنی گرماکافت‌شده در دو دمای ۶۰۰ و ۱۲۰۰°C در جدول ۲، نشانگر این است که با افزایش مقدار گرافیت انبساط‌یافته در نمونه، پیکی در حدود ۳۰° ظاهر می‌شود. دلیل این نتیجه را می‌توان به ایجاد شکل‌شناسی میان‌لایه‌ای‌شدن گرافیت انبساط‌یافته درون نمونه‌ها نسبت داد. همچنین، مساحت زیر پیک‌های الگوی XRD نشانگر مقدار بلورینگی نمونه‌هاست (نسبت پیک‌های مربوط به بلورینگی به کل پیک‌ها). با توجه به الگوهای XRD می‌توان گفت، نمونه‌های گرماکافت‌شده در دماهای بیشتر، مقدار نظم بیشتری دارند. درضمن، در نمونه دارای ۰/۲۵٪ وزنی گرافیت انبساط‌یافته و گرماکافت شده در دماهای ۶۰۰ و ۱۲۰۰°C به‌ترتیب شکل‌شناسی نانوکامپوزیت با لایه‌های کاملاً باز و ورقه‌ای‌شده و میان‌لایه‌ای‌شده (intercalated) حاصل شد. فقط در نمونه دارای ۰/۵٪ وزنی، شکل‌شناسی ازهم‌گسیخته به‌دست آمد. با بررسی مقدار درصد جمع‌شدگی نمونه‌هایی که در دمای ۱۲۰۰°C گرماکافت شدند، نسبت به نمونه‌های گرماکافت‌شده در دمای ۶۰۰°C این نتیجه حاصل شد که جمع‌شدگی در دمای بیشتر، زیادتر شده است که می‌توان این موضوع را به افزایش نظم و بلورینگی در دمای ۱۲۰۰°C نسبت داد.

شکل‌های ۸ و ۹ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های گرماکافت‌شده را در دماهای ۶۰۰ و ۱۲۰۰°C نشان می‌دهد. بر اساس نتایج آزمون FE-SEM، نمونه‌هایی که دارای گرافیت انبساط‌یافته بیشتری هستند، صفحه‌های گرافیت در ساختار کلوئیدی آن‌ها کاملاً دیده

جدول ۱- چگالی و مساحت سطح ویژه ایروژل‌های ساخته‌شده.

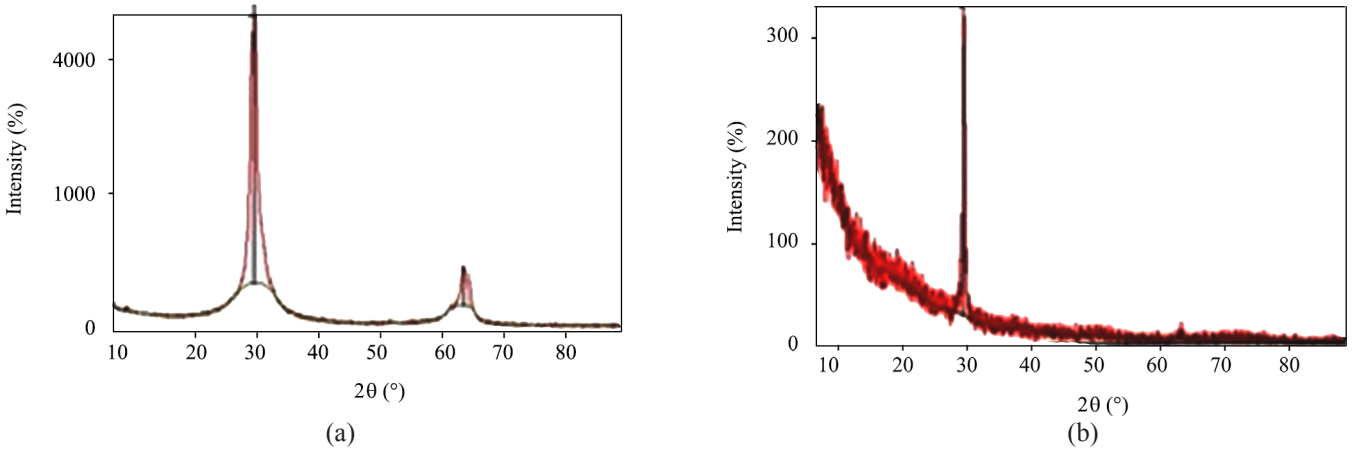
Table. 1. Density and specific surface area of fabricated aerogels.

Sample	Density (g/cm^3)	Specific surface area (m^2/g)
A10	0.087	365
A15	0.165	556
A20	0.242	422

جدول ۲- نتایج آزمون XRD نمونه‌های ایروژل نانوکامپوزیتی.

Table 2. XRD test results of nanocomposite aerogel samples.

Novolac in primary sol (wt%)	Pyrolysis in 600 (°C)		Pyrolysis in 1200 (°C)	
	2θ	d_{001} (Å)	2θ	d_{001} (Å)
0.25	-	-	30.88	3.359
0.5	30.90	3.359	-	-
0.75	30.96	3.353	30.88	3.359
1	30.94	3.355	30.93	3.356



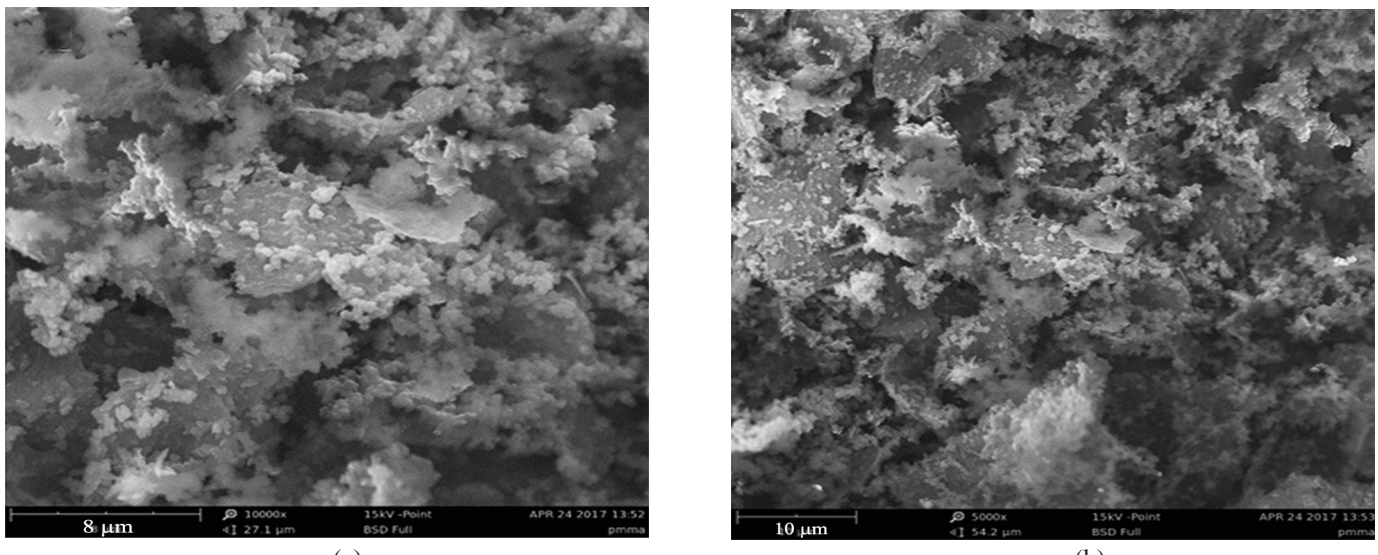
شکل ۷- الگوهای XRD گرافیت: (a) انبساط‌پذیر و (b) انبساط‌یافته.

Fig. 7 . XRD patterns of graphite: (a) expandable and (b) expanded.

می‌شود. وجود این صفحه‌ها می‌تواند با افزایش سطح تماس گاز کربن دی‌اکسید با جداساز در کارایی جداساز مؤثر باشد. در واقع، وقتی صفحه‌ها درون ساختار جداساز موجود باشند، مقدار سرعت عبورپذیری گازهای عبوری دچار کندی شده و نیز سطح ویژه جداساز افزایش می‌یابد. این عوامل می‌توانند در مقدار جذب گاز در سطح جداسازها اثر مثبت بگذارند. همچنین، مقایسه تصاویر FE-SEM دو نمونه گرماکافت‌شده در دو دمای ۶۰۰ و ۱۲۰۰°C نشان می‌دهد، نمونه‌های مربوط به دمای ۱۲۰۰°C نواحی منظم بیشتری دارند. این مقدار نظم که در آزمون XRD نیز نشان داده شده است، به‌دلیل دمای بیشتر گرماکافت و بلوری‌شدن کربن بی‌شکل است که می‌تواند در فرایند جداسازی گاز کربن دی‌اکسید اثر مطلوبی ایجاد کند.

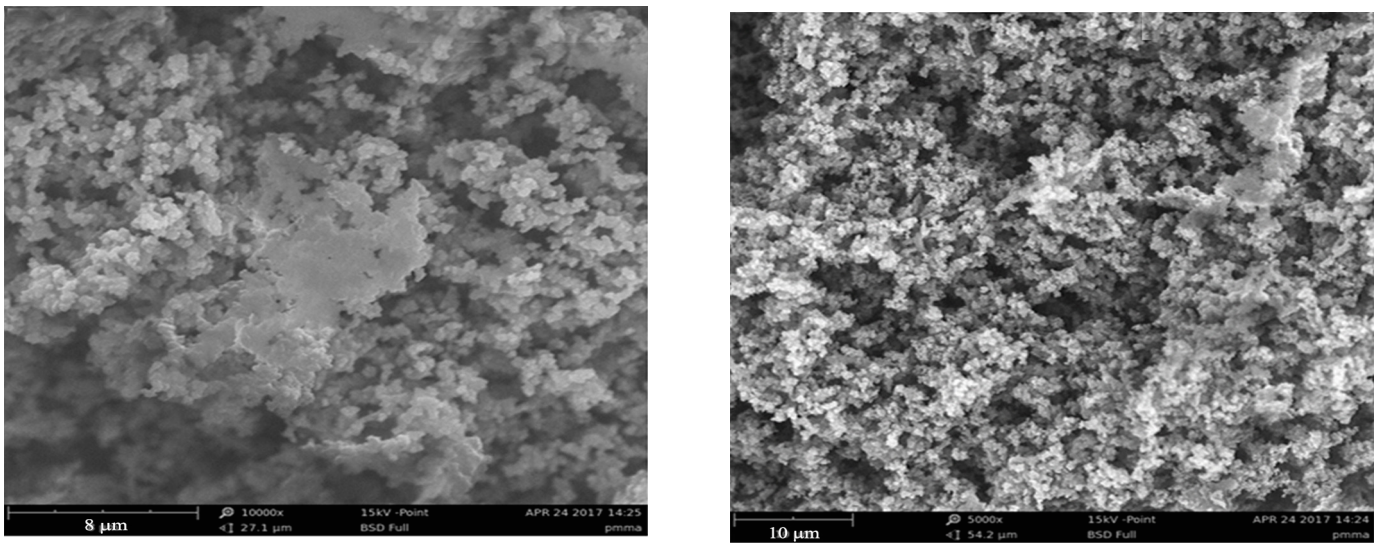
سنجش عبور کربن دی‌اکسید

پس از بررسی شکل‌شناسی، کارایی نمونه‌های ایروژل ساخته‌شده به‌عنوان جداساز جاذب گاز کربن دی‌اکسید به‌صورت عملی ارزیابی شد. بدین منظور، سامانه‌ای طراحی و در آن برای هر جداساز



شکل ۸ – تصاویر SEM نمونه گرماکافت‌شده در ۶۰۰°C دارای ۰/۷۵٪ وزنی گرافیت انبساط‌یافته با مقیاس‌های مختلف: (a) ۸ µm و (b) ۱۰ µm.

Fig. 8. SEM images of the pyrolized sample at 600°C containing 0.75 wt% of expanded graphite in different scales: (a) 8 µm and (b) 10 µm.

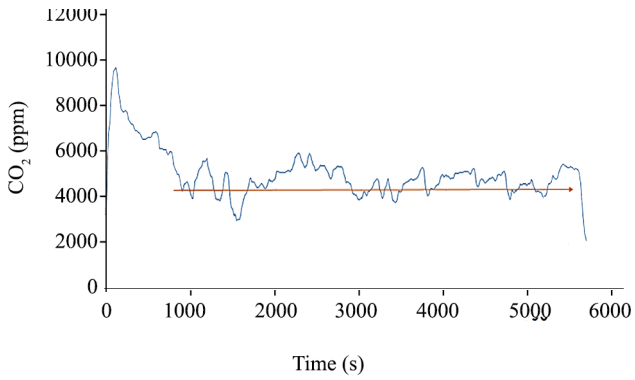


(a) (b)

شکل ۹- تصاویر SEM نمونه گرماکافت‌شده در دمای ۱۲۰۰°C دارای ۰/۷۵٪ وزنی گرافیت انبساط‌یافته با مقیاس‌های مختلف: (a) ۸ µm (b) ۱۰ µm.

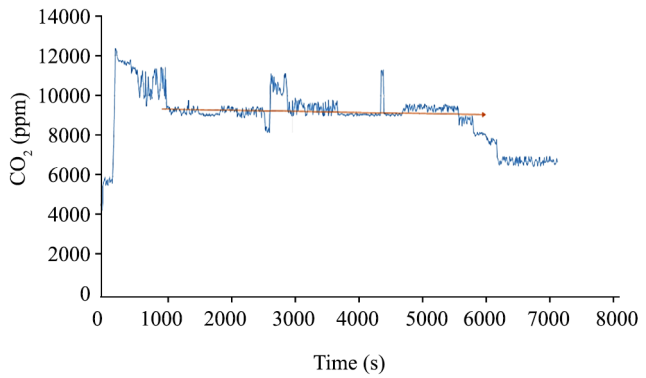
Fig.9. SEM images of the pyrolized sample at 1200°C containing 0.75%wt of expanded graphite in different scales: (a) 8 µm and (b) 10 µm.

شرایطی فراهم شد تا در معرض عبور گاز کربن دی‌اکسید قرار گرفته و در سمت دیگر جداساز، حسگری برای ثبت مقدار کربن دی‌اکسید عبوری قرار داده شد. همان‌طور که در شکل ۱۰ دیده می‌شود، اندازه‌گیری اولیه در مقابل منبع تولید کربن دی‌اکسید بدون جداساز، حدود ۴۵۰۰ ppm از گاز بود (گاز کربن دی‌اکسید موجود در گازهای ناشی از سوختن پارافین). در ادامه اثر جداساز بر عبور گاز بررسی شد. عبور گاز کربن دی‌اکسید برای هر چهار سطح درصد گرافیت انبساط‌یافته اندازه‌گیری شد. به‌عنوان نمونه فقط نمونه‌های با ۰/۷۵٪ وزنی گرافیت انبساط‌یافته و گرماکافت‌شده در دو دمای مختلف در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ نشان داده شده است. در بحث بهره‌وری جداسازها دو متغیر اهمیت ویژه‌ای دارند. در جداسازها بحث زمان گرفتگی و مقدار گاز کربن دی‌اکسید عبوری از جداساز نسبت به کربن دی‌اکسید تولیدشده از منبع گاز از مؤلفه‌هایی هستند که می‌توان با بررسی آن‌ها کارایی جداسازها را مقایسه کرد. در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ مقایسه این دو متغیر نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، نمونه دارای ۰/۷۵٪ وزنی گرافیت انبساط‌یافته و گرماکافت‌شده در هر دو دما، دیرتر از سایر نمونه‌ها دچار گرفتگی می‌شود. بنابراین می‌توان گفت، نمونه‌ای که بیشترین مقدار گرافیت انبساط‌یافته را دارد، برخلاف تصور اولیه، زودتر دچار گرفتگی شده است. این پدیده می‌تواند به زیادبودن صفحه‌های گرافیتی و تجمع آن‌ها درون ساختار جداساز مرتبط باشد. درباره مقدار گاز کربن دی‌اکسید عبوری نیز تقریباً همین روند برقرار است، با این تفاوت که در این حالت نمونه دارای ۰/۵٪ وزنی گرافیت انبساط‌یافته به‌عنوان بهترین نمونه در دمای ۶۰۰°C شناخته شد. زیرا مقدار گاز عبوری در آن کمتر از سایر نمونه‌ها بود. اما نمونه دارای ۰/۷۵٪ گرافیت انبساط‌یافته و گرماکافت‌شده در دمای ۱۲۰۰°C، کمترین مقدار عبور گاز کربن دی‌اکسید را نشان داد. به‌طور کلی نانوگرافیت انبساط‌یافته در مقدار ۰/۷۵٪ وزنی در دمای ۶۰۰°C موجب بهبود ۲۷٪ در زمان گرفتگی جداساز شد. همچنین این نانوذره در مقدار ۰/۵٪وزنی باعث



شکل ۱۰- مقدار کربن دی‌اکسید عبوری از شعله مستقیم بدون جداساز.

Fig.10. The amount of carbon dioxide passing through a direct flame without a filter.

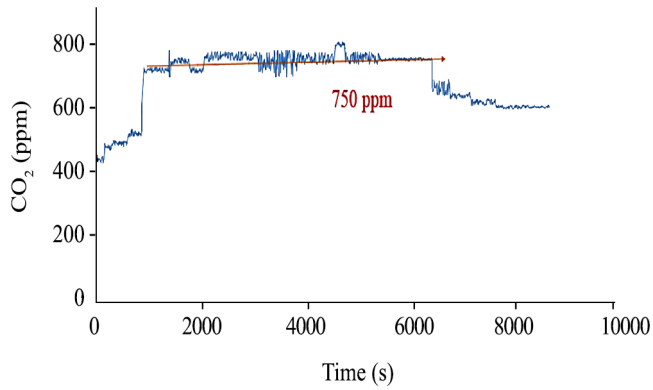


شکل ۱۱- مقدار کربن دی‌اکسید عبوری در نمونه گرماکافت‌شده در دمای ۶۰۰°C و مقدار ۰/۷۵٪ وزنی گرافیت انبساط‌یافته.

Fig.11. The amount of carbon dioxide passing in of the pyrolized sample at 600°C containing 0.75%wt of expanded graphite.

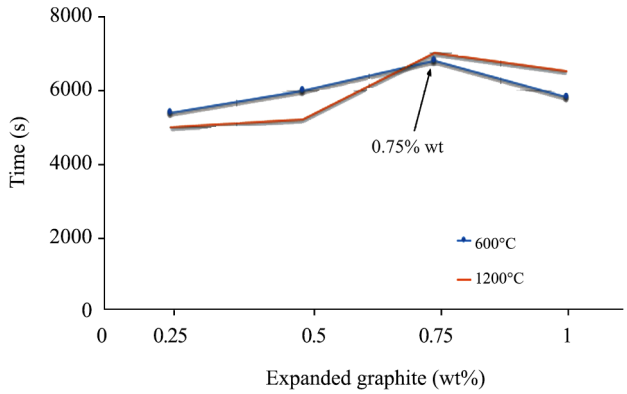
بهبود ۲۹٪ کاهش عبور گاز کربن دی‌اکسید شد. همچنین در دمای ۱۲۰۰°C، افزودن ۰/۷۵٪ وزنی نانوذرات گرافیت انبساط‌یافته، زمان گرفتگی جداساز و جذب کربن دی‌اکسید را به‌ترتیب به مقدار ۴۰ و ۲۱٪ بهبود بخشید. در مقایسه این دو دما نیز دیده می‌شود، نمونه‌های گرماکافت‌شده در دمای ۱۲۰۰°C زمان گرفتگی بیشتر و مقدار گاز عبوری کمتری دارند که این پدیده می‌تواند به تفاوت در نظم نمونه‌ها مرتبط باشد.

برای بررسی اثر چیدمان ساختار جداساز بر کارایی و جذب



شکل ۱۲- مقدار کربن دی‌اکسید عبوری در نمونه گرماکافت‌شده در دمای ۱۲۰۰°C دارای ۰/۷۵٪ وزنی گرافیت انبساط‌یافته.

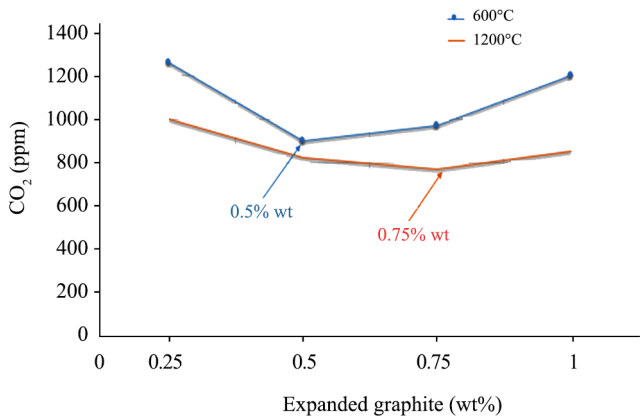
Fig.12. The amount of carbon dioxide passing in pyrolized sample at 1200°C and containing 0.75% wt of expanded graphite.



شکل ۱۳- مقایسه زمان گرفتگی دو نمونه‌های گرماکافت‌شده در دماهای ۶۰۰ و ۱۲۰۰°C.

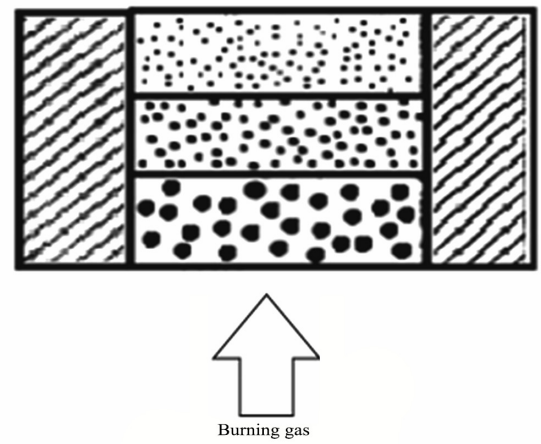
Fig.13. Comparison of clogging time of the pyrolized samples at 600 and 1200°C.

گاز کربن دی‌اکسید، چینش شکل ۱۵ طراحی شد. در این هندسه جداساز، ترکیب ایروژل‌های تهیه‌شده از سل با ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ وزنی نووالاک در سل اولیه (گرماکافت‌شده در دمای ۱۲۰۰°C) به‌ترتیب از کلوئیدهای درشت به ریز از پایین به بالا تهیه شد. همان‌طور که شکل ۱۵ نشان می‌دهد، گاز حاصل از سوختن از پایین به بالا جریان می‌یابد و سطح مجاور گاز در اولین زمان‌های گرفتگی جداساز، دچار گرفتگی نمی‌شود. با این تحلیل انتظار می‌رود، زمان گرفتگی جداساز افزایش یابد. نتایج حاصل از آزمون سنجش مقدار عبور کربن دی‌اکسید این سامانه مرکب در شکل ۱۶ نشان داده شده است.



شکل ۱۴- مقایسه گاز CO_2 عبوری از نمونه‌های گرماکافت‌شده در ۶۰۰ و ۱۲۰۰°C.

Fig.14. Comparison of CO_2 gas passing through the pyrolized samples at 600 and 1200°C.



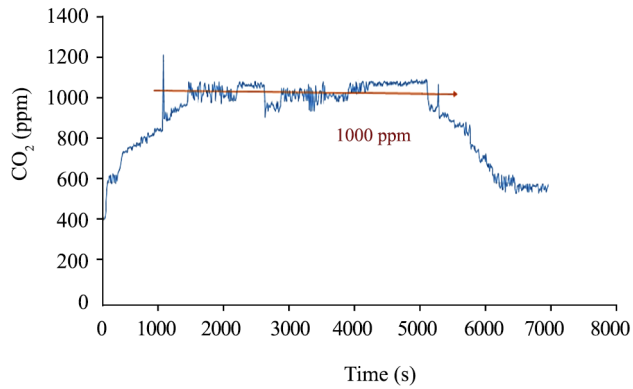
شکل ۱۵- چینش جداساز ذرات از درشت به ریز.

Fig. 15. Ordering of the filter from coarse to fine particles.

مطابق این شکل و مقایسه نتایج گفته‌شده و بهترین و بدترین جداساز در نمودارهای قبل، دیده شد، مقدار عبور گاز کربن دی‌اکسید حدود ٪۲۰ و زمان گرفتگی جداساز نیز حدود ٪۳۰ افزایش یافت. افزایش زمان گرفتگی (افزایش زمان قابل کاربرد) می‌تواند حاکی از اثر مهم چینش ذرات در جداسازها باشد.

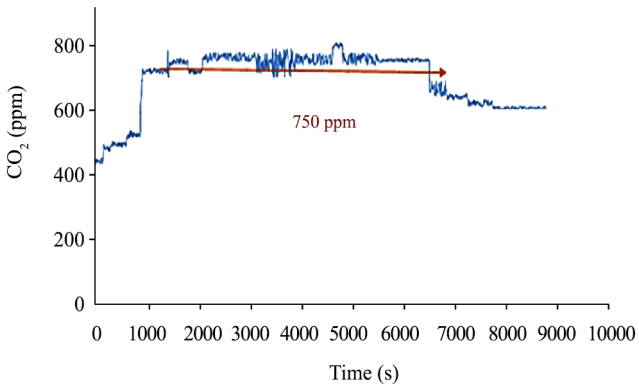
اثر شست‌شوی جداساز بر کارایی مجدد

برای بررسی اثر شست‌شوی ذرات و گازهای نشسته بر سطوح ایروژل در جداسازها، نمونه دارای کارایی بهتر نسبت به سایر نمونه‌ها، بررسی شد. برای این کار، از نمونه گرماکافت‌شده در دمای ۱۲۰۰°C با مقدار ٪۰/۷۵ وزنی گرافیت انبساط‌یافته استفاده شد. برای شست‌شوی پس از استفاده، جداسازها در کلریدریک اسید ٪۲۰ به‌مدت ۴۵ min غوطه‌ورشدند [۱۷]. پس از شست‌شو و خشک‌شدن جداسازها در



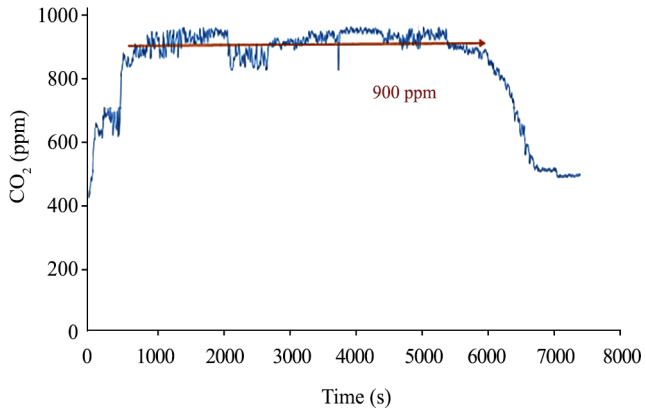
شکل ۱۶- مقدار CO_2 عبوری از نمونه با سه ترکیب درصد.

Fig. 16. The amount of CO_2 passing through the sample with of three percent combination.



شکل ۱۷- مقدار CO_2 عبوری از نمونه پیش از شست‌وشو.

Fig. 17. The amount of CO_2 passing through the sample before washing.



شکل ۱۸- مقدار CO_2 عبوری از نمونه پس از شست‌وشو.

Fig. 18. The amount of CO_2 passing through the sample after washing.

هوای آزاد، دوباره از آن‌ها در آزمون سنجش مقدار کربن دی‌اکسید عبوری استفاده شد. نتایج این بررسی در شکل‌های ۱۷ و ۱۸ نشان داده شده است. افزایش حدود ٪۱۵ دو متغیر زمان گرفتگی و مقدار عبور گاز از جداساز پس از شست‌وشو دیده شد. این افزایش نسبی می‌تواند نشانگر اثر شست‌شو بر کارایی جداساز باشد.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، کاربرد جدیدی درباره استفاده از ایروژل‌ها در جداسازی گازهای حاصل از سوخت‌های فسیلی به‌عنوان مواد متخلخل و سبک‌وزن معرفی شد. با مطالعه در پژوهش‌های گذشته و

نیز انجام آزمایش‌های مرتبط، اثر بلورینگی کربن و مقدار نانوذرات گرافیت انبساط‌یافته بر ساختار و کارایی جداسازها بررسی شد. نتیجه آنکه، بلورینگی در دمای ۱۲۰۰°C در مقایسه با دمای ۶۰۰°C به مقدار ٪۳۰ خواص را بهبود بخشید. همچنین، مقدار ٪۰/۷۵ وزنی گرافیت انبساط‌یافته حدود ٪۲۱ جذب گاز را افزایش داد و ٪۴۰ زمان گرفتگی جداساز را بهبود بخشید. اثر چینش درشت به ریز ذرات در ساختار درونی ایروژل برای جداسازی گازها نیز مطالعه شد که در نهایت کارایی (جذب گاز و زمان گرفتگی) به‌طور کلی ٪۲۵ بهبود یافت. در نهایت، اثر شست‌وشوی جداسازها بررسی و حدود ٪۱۵ کارایی جذب جداساز پس از استفاده مجدد و شست‌وشو کاهش یافت.

مراجع

1. Kazemi A., Naseri I., and Bahramian A.R., Thermal Protection Performance of Carbon Aerogels Filled with Magnesium Chloride Hexahydrate as a Phase Change Material, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 525-535, 2014.
2. Saliger R., Bock V., Petricevic R., Tillotson T., Geis S., and Fricke J., Carbon Aerogels from Dilute Catalysis of Resorcinol with Formaldehyde, *J. Non-Crystal. Solid*., **221**, 144-150, 1997.
3. Aegerter M.A., Leventis N., and Koebel M., *Aerogels Handbook (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies),* Springer, New York, 818-828, 2011.
4. Cazorla-Amorós D., Alcaniz-Monge J., and Linares-Solano A., Characterization of Activated Carbon Fibers by CO_2 Adsorption, *Langmuir.*, **12**, 2820-2824, 1996.
5. Franz M., Arafat H.A., and Pinto N.G., Effect of Chemical Surface Heterogeneity on the Adsorption Mechanism of Dissolved Aromatics on Activated carbon, *Carbon.*, **38**, 1807-1819, 2000.
6. Valer M., Mercedes M., Tang Z., and Zhang Y., CO_2 Capture by Activated and Impregnated Anthracites, *Fuel Proc. Technol*., **86**, 1487-1502, 2005.
7. Hongqun Y., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R.B., Bland A.E., and Wright I., Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture: A Review, *J. Environ. Sci*., **20**, 14-27, 2008.
8. Wickramaratne N.P. and Jaroniec M., Activated Carbon Spheres for CO_2 Adsorption, *ACS Appl. Mater. Interfaces*., **5**, 1849-1855, 2013.
9. Zulkurnai N.Z., Ali U.M., Ibrahim N., and Manan N.A., Carbon Dioxide (CO_2) Adsorption by Activated Carbon Functionalized with Deep Eutectic Solvent (DES)., *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.*, **206**, 2017. DOI:10.1088/1757-899X/206/1/012001
10. Standard Test Method for Solidification Point of BPA, Annual Book of ASTM Standard, **06.04**, D 2866-11, 2018.
11. Jeong S.M., Kang Y., Lim T., and Ju S., Chemically Reactive Polyurethane-Carbon Nanotube Fiber with Aerogel-Microsphere-Thin-Film Selective Filter, *Adv. Mater. Interfaces*, **5**, 2018. DOI.org/10.1002/admi.201800935
12. Lim Taekyung Y., Jeong S.M., and Ju S., Thermally Nonreactive and Chemically Reactive Metal-Oxide-Nanowire Transistor Covered with Aerogel-Microsphere-Thin-Film Based Selective Filter, *Mater. Res. Express*., **5**, 2018.
13. DeGregoria A.J. and Kaminski T.J.,. Integrated Heat Recovery Ventilator HEPA Filter Using a HEPA Filter Material Regenerative Heat Exchanger, *US Pat., 6,289,974,* 2001.
14. Pferrer R. and Jose A.Q., Aerogel-Based Filtration of Gas Phase Systems, *US Pat., 8,632,623*, 2014.
15. Naseri I., Kazemi A., Bahramian A.R., and Razzaghi-Kashani M., Polymerization of Phenol Formaldehyde in Solvent-Saturated Vapor and Study on the Microstructure and Mechanical Properties of Novolac Aerogel Product, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 427-435, 2014.
16. Naseri I., Kazemi A., Bahramian A.R., and Razzaghi-Kashani M., Preparation of Organic and Carbon Xerogels Using High Temperature-Pressure Sol-Gel Polymerization, *Mater. Design*, **61**, 35-40, 2014.
17. Kuboshima T., Okugawa S., Kinugawa M., and Sekiguchi M., Exhaust Gas Cleaning System Having Particulate Filter, *US Pat.,* 6,758,039, 2004.