



اثر تلفیقی پلاسمای غیر حرارتی و نانوکمپوزیت کربن فعال-اکسید روی بر حذف هیدروکربن‌های آلی فرار هوا

فرشید قربانی شهنا^۱، عبدالرحمن بهرامی^۲، حسین ابراهیمی^۳، کمال‌الدین عابدی^{۴*}

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۱۲

تاریخ ویرایش: ۹۵/۰۸/۱۴

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۱/۰۴

چکیده

زمینه و هدف: با توجه به انتشار فراوان هیدروکربن‌های آلی فرار در اتمسفر توسط منابع مختلف صنعتی و حمل و نقل و اثرات زیان آور آن‌ها روی سلامت انسان و محیط زیست، لزوم حذف این ترکیبات از جریان‌های گازی با استفاده از فناوری‌های نوین با مصرف انرژی پایین و کارایی بالا بیش از پیش آشکار شده است. در این مطالعه، اثر کاتالیستی AC-ZnO روی حذف این ترکیبات (تولوئن) و توزیع محصولات آن‌ها در یک سیستم تلفیقی پلاسما-کاتالیست بررسی گردید. **روش بررسی:** کاتالیست AC-ZnO با استفاده از روش سل-ژل تهیه شد. پلاسمای غیرحرارتی با استفاده از یک منبع برق ولتاژ بالا و یک راکتور تخلیه مانع دی‌الکتریک تولید شد. سپس پلاسما و کاتالیست به صورت دو مرحله‌ای با هم تلفیق شدند. تجزیه نمونه‌های هوای ورودی و خروجی راکتورها با استفاده از GC-MS و دستگاه‌های آنلاین پایش گاز انجام گردید.

یافته‌ها: یافته‌ها نشان داد که اثر سینرژیستی بالایی بین پلاسما و کاتالیست برقرار می‌گردد به نحوی که در انرژی ورودی ویژه برابر با ۱۰۰۰ ژول بر لیتر، تقریباً کل تولوئن حذف گردید، درحالی که با استفاده از پلاسمای تنها درصد حذف با به کار بردن همین مقدار انرژی برابر ۸۸ درصد بود. در حضور کاتالیست همچنین انتخاب پذیری به CO₂ نیز افزایش پیدا کرد و بعضی از محصولات فرعی همچون NO و NO₂ به طور کامل حذف گردیدند و مقدار O₃ خروجی بسیار ناچیز بود.

نتیجه‌گیری: می‌توان نتیجه‌گیری کرد که روش هیبریدی پلاسما-کاتالیست یک روش نوین و امیدبخش در راستای حذف ترکیبات آلی فرار می‌باشد که باعث افزایش کارایی حذف، کاهش محصولات خطرناک و کاهش انرژی مصرفی می‌گردد.

کلیدواژه‌ها: پلاسمای غیر حرارتی، کاتالیست، هیدروکربن‌های آلی فرار، AC-ZnO.

مقدمه

مواد از جریان‌های هوای خروجی بسیار ضروری می‌باشد. روش‌های سنتی همچون سوزاندن و اکسیداسیون کاتالیستی روش‌های مؤثری برای حذف آلاینده‌های فرار هستند، اما با توجه به مصرف بالای انرژی و راندمان پایین به‌ویژه در غلظت‌های کم، امروزه کمتر مورد توجه می‌باشند [۴]. پلاسمای غیرحرارتی (NTP) (Non-thermal plasma) یک روش به‌صرفه و مؤثر است که در سال‌های اخیر به نحو گسترده‌ای مورد توجه و استفاده قرار گرفته است، اما با توجه به تشکیل محصولات فرعی، استفاده از این روش نیز با محدودیت‌هایی همراه است. استفاده از روش هیبریدی پلاسما-کاتالیست می‌تواند این محدودیت‌ها را برطرف سازد [۵]. ترکیب این دو تکنیک سبب می‌شود که

امروزه انتشار هیدروکربن‌های آلی فرار (VOC) (Volatile organic compounds) در اتمسفر توسط منابع مختلف صنعتی و حمل و نقل از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است، زیرا برخی از این ترکیبات سرطان‌زا، تراژون و جهش‌زا هستند و بعضی از آن‌ها باعث مشکلات و بیماری‌های تنفسی می‌شوند و در کل برای موجودات زنده مضرند [۱، ۲]. همچنین، بسیاری از VOCها ماندگاری طولانی در محیط زیست دارند [۲]. شاخص ۱۰۰ ساله پتانسیل گرم نمودن کره زمین (Global warming potential index) GWP برای این مواد بین ۱۰ تا ۱۸۰۰ (این شاخص برای CO₂ برابر با ۱ است) می‌باشد [۲، ۳]. بنابراین حذف این

۱- دانشیار، قطب علمی آموزشی بهداشت حرفه‌ای و مرکز تحقیقات بهداشت و ایمنی شغلی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

۲- استاد، قطب علمی آموزشی بهداشت حرفه‌ای و مرکز تحقیقات بهداشت و ایمنی شغلی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

۳- استادیار، مهندسی بهداشت حرفه‌ای، مرکز تحقیقات بهداشت کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

۴- نویسنده مسئول (استادیار، مهندسی بهداشت حرفه‌ای، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران و گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران. kamal.abedi@gmail.com

تجزیه تولوئن در سیستم هیبریدی پلاسم-کاتالیست و همچنین توزیع محصولات آن با استفاده از دستگاه GC/MS و چندین دستگاه قرائت مستقیم بود.

روش بررسی

این مطالعه در چند مرحله و با تغییر عواملی همچون غلظت آلاینده و ولتاژ انجام گردید. راکتور استفاده شده در این مطالعه از نوع دومرحله‌ای بوده که کاتالیست مورد استفاده بلافاصله بعد از محیط پلاسمایی و در داخل همان راکتور تولید پلاسمای قرار گرفت (شکل ۱). هوای مورد نیاز برای آزمایشات توسط یک کمپرسور ایجاد گردیده و توسط شیر کنترل و روتامتر دبی مورد نیاز تأمین شد. دبی ایجاد شده وارد یک محفظه تنظیم دما گردیده و دمای هوا به بالای نقطه تبخیر تولوئن رسانده شد. بلافاصله بعد از اتاقک تنظیم دما، تولوئن توسط پمپ سرنگی با نرخ مشخص به جریان هوا تزریق گردید. هوای حاوی آلاینده وارد یک اتاقک جهت اختلاط بهینه آلاینده با هوا گردیده و بعد از آن وارد راکتور پلاسم-کاتالیست گردید. سپتوم‌هایی جهت نمونه‌برداری از هوا قبل و بعد از راکتور تعبیه شد و توسط سرنگ‌های مخصوص نمونه‌برداری گازها^۲، نمونه‌برداری انجام شد. شکل ۱ شماتیک مجموعه آزمایشی مورد نظر را نشان می‌دهد.

در این مطالعه برای ایجاد پلاسمای راکتور تخلیه مانع دی‌الکتریک (DBD)^۴ استفاده گردید. راکتور مورد استفاده از جنس کوارتز بود. الکتروود داخلی که متصل به جریان ولتاژ بالا بود، میله‌ای از جنس فولاد ضدزنگ با قطر ۲ سانتی‌متر و طول ۱۵ سانتی‌متر بود. الکتروود خارجی فویل مسی با قطر ۲ میلی‌متر و عرض ۳ سانتی‌متر متصل به زمین شده بود. پلاسمای غیرحرارتی در فشار نرمال ایجاد گردید. جریان الکتریکی به کار رفته متناوب بوده و توسط یک ترانسفورماتور با توانایی تولید حداکثر دامنه ولتاژ ۲۰ کیلو ولت ایجاد می‌گردید. شکل ۲ راکتور مورد استفاده را نشان می‌دهد. کاتالیست

محصولات پایدارتر و کم‌خطرتری ایجاد شوند. بر اساس مطالعات گذشته، مواد نانوذره نیمه‌رسانا خصوصیات کاتالیستی بالایی دارند و استفاده از آن‌ها به صورت ترکیب با پلاسمای می‌تواند راندمان حذف و میزان واکنش‌ها را بالا ببرد [۶]. با این وجود، به دلیل خاصیت قطبی اکثر این مواد، ترکیبات آلی به راحتی جذب آن‌ها نمی‌گردند بنابراین استفاده از یک جاذب در کنار آن‌ها می‌تواند بسیار مؤثر باشد.

از پژوهش‌های انجام شده اخیر در این زمینه می‌توان به مطالعه کیم و همکاران اشاره نمود که در سال ۲۰۰۷ انجام گرفت. نتایج نشان داد که غلظت ورودی آلاینده، نقش و تأثیر کمی در میزان تجزیه دارد و نقش انرژی ورودی ویژه (SIE^۱) بسیار مهم‌تر است [۷]. در مطالعه ژوو و همکاران در سال ۲۰۰۹، مشخص گردید که در غلظت ورودی بنزن ۶۰۰ میلی‌گرم بر مترمکعب و قدرت میدان الکتریکی ۱۰ کیلوولت بر سانتی‌متر و در حضور کاتالیست نانوتیتانیا آنتاز، کارایی حذف به ۹۶ درصد می‌رسد و انتخاب پذیری دی‌اکسید کربن نیز مطلوب می‌باشد [۸]. گزارش هوانگ و همکاران، در سال ۲۰۱۰، نشان داد که پلاسم-کاتالیست کارایی و طول عمر بالاتری نسبت به فوتوکاتالیست با تابش UV^۲ دارد. در پلاسم-کاتالیست، حذف تولوئن متناسب با مصرف اوزون بود که در آن اوزون نقش حیاتی در قسمت کاتالیست دارد اما مکانیسم حذف در فرایند فوتوکاتالیست متفاوت است [۹].

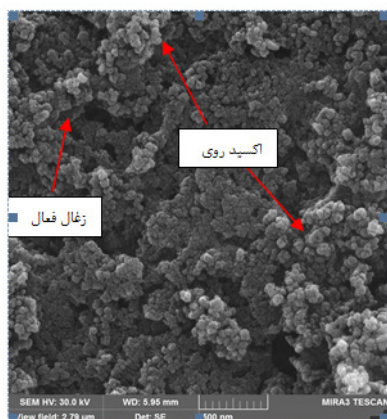
در مطالعه حاضر، تولوئن که یک ماده هیدروکربنی آلی فرار است و استفاده زیادی در محیط‌های کاری دارد، مورد آزمایش قرار گرفت. در این مطالعه، حذف تولوئن به کمک پلاسم-کاتالیست به شکل دومرحله‌ای مورد بررسی قرار گرفته است که در مطالعات گذشته به ندرت صورت پذیرفته است. همچنین بررسی اثر کاتالیستی AC-ZnO به صورت هیبرید با پلاسمای نیز در مطالعات گذشته یافت نگردید؛ بنابراین هدف از این مطالعه بررسی اثر میزان انرژی و غلظت ورودی روی

³ Gas tight

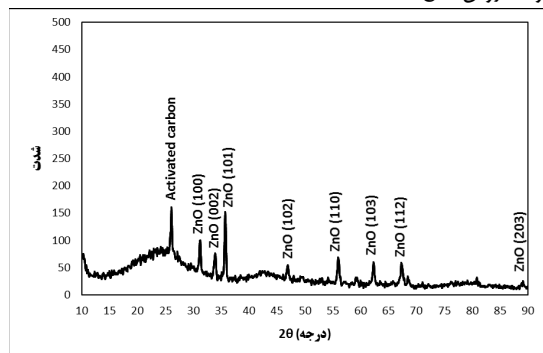
⁴ Dielectric barrier discharge

¹ Specific input energy

² Ultra violet



شکل ۳- عکس SEM گرفته شده از نمونه های کاتالیست آماده شده توسط روش Sol-gel.

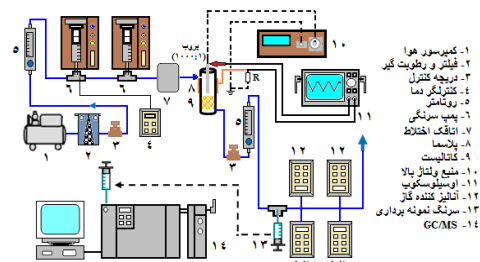


شکل ۴- کریستالوگرام XRD گرفته شده در محدوده زاویه ای $2\theta=10-90^\circ$.

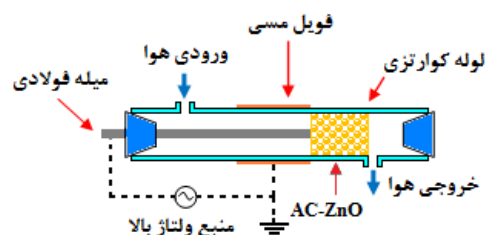
داده‌ها از نرم‌افزار Minitab نسخه ۱۵ استفاده گردید. برای تجزیه و تحلیل (EPA^۸ 2000) سنجش گردید. برای تجزیه و تحلیل

یافته‌ها

نمونه‌های کاتالیست توسط روش‌های XRD و SEM مورد آنالیز قرار گرفتند. شکل ۳ عکس SEM کاتالیست مورد نظر را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، ذرات نانوی ZnO به شکل گسترده‌ای روی گرانول‌های زغال فعال نشسته‌اند و پوشش خوبی ایجاد شده است. بعضی از ذرات ZnO نسبتاً ذرات بزرگی را تشکیل داده‌اند که به نظر می‌رسد حاصل به هم چسبیدن بعضی از گرانول‌ها باشد. این یافته‌ها توسط کریستالوگرام‌های XRD تایید گردید و



شکل ۱- شماتیک سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده برای حذف تولوئن



شکل ۲- شماتیک راکتور تخلیه مانع دی الکتریک به همراه کاتالیست AC-ZnO

مورد استفاده در این مطالعه کاتالیست ZnO می‌باشد که به روش غوطه‌وری^۵ و با تکنیک سل-ژل بر روی کربن فعال پوشش داده شد. برای این کار، در ابتدا با استفاده از ماده زینک استات دی هیدرات سل ZnO ساخته شد و بعد از تهیه محلول سل، مقادیر معین کربن فعال به سل‌های آماده شده اضافه و به مدت معین در حمام التراسونیک قرار گرفتند تا نانوذرات ZnO توسط کربن فعال جذب شوند. سپس نمونه‌ها فیلتر شده و خشک گردیدند و در نهایت با استفاده از روش‌های XRD^۶ و SEM^۷ مشخصات کاتالیست‌های به دست آمده تعیین گردید.

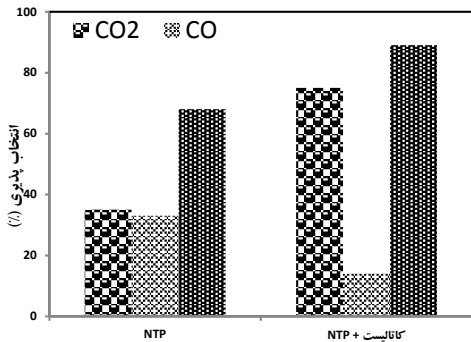
نمونه‌های گرفته شده توسط سرنگ مخصوص نمونه‌برداری هوا با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی طیف بین جرمی (GC-MS) مورد تجزیه کمی و کیفی قرار گرفت. همچنین غلظت محصولات دیگری همچون CO، CO₂، O₃، NO و NO₂ به صورت آنلاین در محل‌های تعیین شده توسط دستگاه‌های قرائت مستقیم مخصوص این مواد (روش E7 و 10A،

⁵ Dip-Coating

⁶ X-ray diffraction

⁷ Scanning electron microscopy

⁸ Environmental protection agency

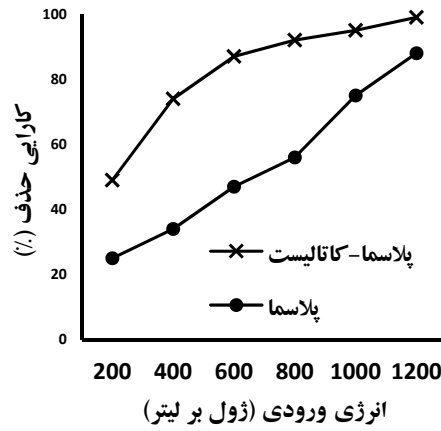


شکل ۷- انتخاب پذیری روش پلاسمای تنها و روش هیبریدی به CO₂ و CO در انرژی ورودی ویژه ۱۰۰۰ ژول بر لیتر (غلظت آلاینده ها ۳۰۰ ppm).

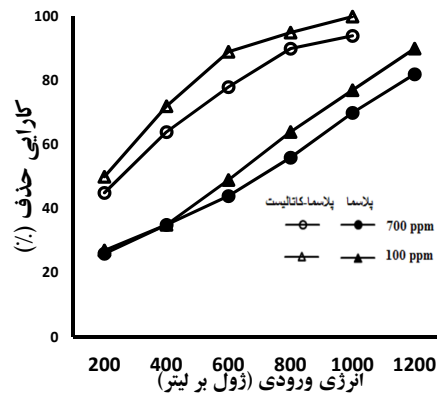
پلاسمای تنها با افزایش انرژی ورودی، کارایی حذف نیز بالا می‌رود و از ۲۵ درصد حذف در ۲۰۰ ژول بر لیتر به ۸۸ درصد در ۱۲۰۰ ژول بر لیتر می‌رسد. همین روند در مورد روش هیبریدی نیز صادق است با این تفاوت که در روش هیبریدی با مصرف مقدار مشابه انرژی، کارایی حذف بسیار بالاتر می‌باشد (در ۲۰۰ ژول بر لیتر ۴۹ درصد و در ۱۲۰۰ ژول بر لیتر ۹۹ درصد).

اثر غلظت بر راندمان حذف را می‌توان در شکل ۶ مشاهده نمود. همان‌طور که در شکل ۶ ملاحظه می‌گردد غلظت اثر منفی بر راندمان حذف دارد و غلظت ورودی ۷۰۰ ppm به‌طور متوسط ۵ تا ۱۰ درصد کمتر از غلظت ۱۰۰ ppm تجزیه می‌گردد. در مورد روش هیبریدی نیز همین روند مشاهده می‌گردد. به‌عنوان مثال، غلظت ۱۰۰ ppm در انرژی ورودی ۱۰۰۰ ژول بر لیتر به‌طور کامل تجزیه می‌گردد درحالی‌که کارایی حذف برای غلظت ورودی ۷۰۰ ppm با صرف همین مقدار انرژی به حدود ۹۴ درصد می‌رسد.

شکل ۷ انتخاب پذیری به دی‌اکسید و مونواکسید کربن را نشان می‌دهد. انتخاب پذیری به یک ماده نشان می‌دهد که چند درصد از ماده اولیه به ماده مورد نظر تبدیل شده است. همان‌طور که شکل ۷ نشان می‌دهد در حضور پلاسمای ۳۵ درصد از کربن‌های تولوئن به دی‌اکسید کربن و ۳۳ درصد آن‌ها به مونواکسید کربن تبدیل می‌شوند. مجموع این دو ۶۸ درصد را تشکیل می‌دهد؛ بنابراین در بالاترین انرژی ورودی به کار رفته



شکل ۵- کارایی حذف روش پلاسمای تنها و روش هیبریدی برای حذف تولوئن (غلظت 300 ppm) به صورت تابعی از انرژی ورودی.



شکل ۶- اثر غلظت ورودی آلاینده بر روی میزان حذف تولوئن به عنوان تابعی از انرژی ورودی ویژه.

همان‌طور که شکل ۴ نشان می‌دهد، پیک‌های مربوط به ذرات ZnO مطابق با کریستالوگرام استاندارد ZnO، به‌خوبی دیده می‌شوند. پیک مربوط به زاویه 2θ حدوداً برابر با ۲۵ مربوط به ذرات زغال فعال می‌باشد. ولتاژ دستگاه تأمین‌کننده انرژی بین ۱ تا ۲۰ کیلوولت متغیر بود و انرژی ورودی ویژه متناسب با این ولتاژ بین ۴۰ تا ۲۰۰۰ ژول بر لیتر محاسبه گردید. در حالت هیبریدی و بعد از پلاسمای ۵,۱ گرم کاتالیست مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۵ کارایی حذف آلاینده‌ها را در محدوده انرژی ورودی ۲۰۰ تا ۱۲۰۰ ژول بر لیتر توسط پلاسمای تنها و پلاسمای-کاتالیست نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، با استفاده از

مانع دی‌الکتريک بیشتر مورد استفاده قرار گرفته اند. همچنین اکثر مطالعات قبلی به صورت یک مرحله ای بوده اند به این معنی که کاتالیست و پلاسما در داخل هم و در درون یک راکتور قرار گرفته اند در بین مطالعات انجام گرفته تخلیه هاله ای هیبرید شده با γ - Al_2O_3 بهترین کارایی حذف و تخلیه هاله ای ترکیب شده با TiO_2 کمترین کارایی حذف را داشته است. نتایج این مطالعه نیز که AC-ZnO هیبرید شده با پلاسمای تخلیه مانع دی‌الکتريک می‌باشد، در بین این دو قرار می‌گیرد. البته در غلظت‌های ورودی پایین راندمان‌های بالایی با استفاده از هیبرید تخلیه مانع با $\text{MnOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و $\text{CO}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$ به دست آمده است [۱۰ و ۱۱].

بر اساس شکل ۵، با افزایش انرژی مصرفی، کارایی حذف افزایش می‌یابد. این امر به این دلیل است که در انرژی ورودی بالاتر محیط واکنشی قویتری متشکل از رادیکال‌ها و گونه‌های فعال ایجاد می‌گردد؛ زیرا هرچه ولتاژ بالاتر رود الکترون‌های پراثرتری نیز رها می‌گردند. حاصل یک محیط واکنشی قویتر، شکسته شدن بیشتر مولکول‌های موجود و تولید بیشتر گونه‌های برانگیخته و فعال می‌باشد. همچنین بر اساس شکل ۵، در حضور کاتالیست انرژی مصرفی پایین آمده و در مقادیر انرژی پایین تر، کارایی حذف بالاتری به دست می‌آید. این امر اثر تقویتی بین پلاسما و کاتالیست را نشان می‌دهد. کاتالیست AC-ZnO که بلافاصله بعد از محیط پلاسمایی قرار گرفت، توسط گونه‌های واکنش‌زایی همچون ازن فعالسازی می‌شود [۶]. با توجه به این که در این مطالعه قسمت اعظم ازن تولید شده توسط پلاسما در خروجی کاتالیست حذف شد، به نظر می‌رسد که ازن نقش مهمی در فعالسازی کاتالیست به عهده داشته باشد. این فرایند علاوه بر پاکسازی مولکول‌های مضر (ازن) که توسط پلاسما تولید می‌شوند، در حذف بیشتر آلاینده‌ها نیز نقش مهمی دارد [۷]. غلظت بالاتر باعث می‌گردد که تعداد مولکول‌های بیشتری در زمان واحد در داخل راکتور حضور یابند و هر مولکول واحد انرژی کمتری برای تجزیه دریافت نماید. به علاوه،

حدود ۷۰ درصد از تولوئن تبدیل به اکسیدهای کربن می‌گردد. این در حالی است که هنگام استفاده از هیبرید پلاسما-کاتالیست این درصدها تغییر می‌کنند. در حضور کاتالیست میزان دی‌اکسید کربن به ۷۵ درصد می‌رسد که به تنهایی از مجموع اکسیدهای کربن ایجاد شده توسط پلاسما بیشتر است. همچنین نکته جالب توجه این است که مونوکسید کربن روی بستر کاتالیست بسیار کاهش می‌یابد (۱۴ درصد). مجموع اکسیدهای کربن تشخیص داده شده در حضور کاتالیست به ۸۹ درصد رسید که نشان دهنده این است که تنها حدود ۱۰ درصد از تولوئن تجزیه شده، به اکسیدهای کربن مبدل نمی‌گردد.

هنگام تجزیه مولکول‌های فراری همچون تولوئن، محصولات دلخواه دی‌اکسید کربن و آب می‌باشند. در محیط پلاسما با وجود انواع رادیکال‌ها، یونها و گونه‌های فعال تعدادی مولکول ناخواسته نیز تشکیل می‌گردد. از بین محصولات فرعی واکنش‌ها می‌توان به ازن، مونوکسید و دی‌اکسید نیتروژن اشاره نمود. در جدول شماره ۱ محصولات تشکیل شده در این مطالعه با استفاده از پلاسمای تنها و روش هیبریدی را می‌توان مشاهده کرد. همانگونه که ملاحظه می‌گردد، ازن و اکسیدهای نیتروژن از محصولات فرعی بارز هنگام استفاده از پلاسما می‌باشند، درحالی‌که با استفاده از روش هیبریدی مهمترین محصولات تولید شده اکسیدهای کربن و آب می‌باشند. تنها محصول ناخواسته که غلظت قابل توجهی را در خروجی به خود اختصاص داد، مونوکسید کربن بود. اکسیدهای نیتروژن به طور کامل حذف شدند. البته مقدار ناچیزی ازن در حدود کمتر از ۵ppm نیز در خروجی مشاهده گردید.

بحث و نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر روش پلاسما-کاتالیست برای حذف آلاینده‌های هوا بسیار مورد توجه قرار گرفته است. جدول ۲ نتایج برخی از این مطالعات را که روی حذف تولوئن صورت گرفته اند، نشان می‌دهد. بر اساس جدول ۲ می‌توان گفت که پلاسماهای هاله ای پالسی و تخلیه

درصد رسید. هنگام استفاده از پلاسما به تنهایی COx پایین تر و در حدود ۷۰ درصد بود. بقیه کربن‌های تبدیل نشده به COx را می‌توان در ساختار بعضی از محصولات فرعی که به شکل ذرات دوده شکل در تریپ ایمپینجری قرار گرفته در خروجی مشاهده گردید، جستجو کرد [۱۵]. به علاوه، به نظر می‌رسد که مقداری از COx توسط جاذب زغال فعال نگه داشته می‌شود و این ماده به‌عنوان جاذب نقش مهمی در نگه‌داشتن آلاینده‌ها در نزدیکی کاتالیست برای واکنش‌های بیشتر دارد. این امر را می‌توان با توجه به گم شدن حدود ۱۰ درصد از کربن‌ها حدس زد. البته بدون حضور کاتالیست نیز COx پایین است و تعادل کربن برقرار نیست. می‌توان گفت که هنگام استفاده از پلاسمای تنها کربن‌های گم‌شده در ساختار بعضی از محصولات فرعی قرار می‌گیرند. نوع و مقدار این گونه محصولات تعیین

زمانی که مولکول‌های بیشتری در داخل راکتور وجود داشته باشند، گونه‌های فعالی همچون ازن نیز کمتر تولید می‌شوند زیرا انرژی کمتری به آن‌ها نیز می‌رسد. در نتیجه بازده حذف کمتر می‌گردد. این نتایج را یافته‌های بعضی از مطالعات قبلی نیز تایید می‌نمایند [۱۲، ۱۳]. هرچند در مطالعات کمی خلاف این موضوع تایید شده است و استدلال آن‌ها این است که گونه‌های فعال حاصل از شکسته شدن مولکول‌های اولیه منجر به تجزیه بیشتر مولکول‌ها می‌گردند و در نتیجه راندمان حذف بالا می‌رود [۱۴].

انتخاب پذیری COx معیار خوبی برای تعادل کربن در دو طرف یک واکنش تجزیه‌ای باشد. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود، COx که حاصل جمع CO و CO₂ می‌باشد، در هیچ موردی به ۱۰۰ درصد نمی‌رسد. در حضور کاتالیست و هنگام ورود تولوئن COx به ۸۹

جدول ۱- محصولات تولید شده توسط روش پلاسما و روش هیبریدی

پلاسما-کاتالیست	پلاسما	
-	✓	ازن
-	✓	مونوکسید نیتروژن
-	✓	دی اکسید نیتروژن
✓	✓	دی اکسید کربن
✓	✓	مونوکسید کربن
✓	✓	آب

جدول ۲- نتایج چندین مطالعه مشابه و مقایسه یافته‌های آنها با مطالعه حاضر

منبع	نوع پلاسما	کاتالیست	نوع هیبرید	آلاینده	غلظت (قسمت در میلیون)	انرژی ورودی (ژول بر لیتر)	بازده حذف (%)
(۱)	تخلیه مانع	MnOx	یک مرحله ای	تولوئن	۱۰۰	۱۶۰	۷۸
(۱۶)	تخلیه هاله ای	-Al ₂ O ₃ γ	"	"	۵۰۰	۶۰	۷۰
(۱۷)	تخلیه هاله ای	TiO ₂	"	"	۵۰۰	۶۰	۱۹
(۶۸)		Ag/TiO ₂					
(۱۸)	تخلیه هاله ای	TiO ₂	"	"	۹۰	۱۵۶	۷۵
(۱۹)	تخلیه مانع	TiO ₂ /glass bead	"	"	۱۰۰۰	-	۷۰
(۲۰)	تخلیه مانع	MnOx/Al ₂ O ₃	"	"	۵۰	۷۵۰	۹۷
(۱۰)	تخلیه مانع	BaTiO ₃	"	"	۲۶۵	۱۰۰۰	۸۰
(۱۱)	تخلیه مانع	CO ₃ O ₄ /MCM-41	"	"	۱۰۰	۳۰۰	۱۰۰
مطالعه حاضر	تخلیه مانع	AC-ZnO	دو مرحله ای	"	۳۰۰	۱۲۰۰	۹۹

به‌طور قطع نتیجه‌گیری نمود که از بین روش یک مرحله‌ای و دومرحله‌ای کدام یک بهتر می‌باشد اما با توجه به یافته‌های مطالعات گذشته و مطالعه حاضر می‌توان گفت که در روش دومرحله‌ای محصولات پایدارتر و کم‌خطرتری به وجود می‌آیند. همچنین نمی‌توان نتیجه‌گیری نمود که کدام کاتالیست برای هیبرید شدن با پلاسما مناسب‌تر است. بنابراین، مطالعات بیشتری در این زمینه برای یافتن شرایط بهینه و بهترین کاتالیست ممکن مورد نیاز می‌باشد.

همان‌طور که در نتایج مشاهده گردید روش NTP یک روش مناسب جهت حذف ترکیبات آلی کلردار با غلظت پائین می‌باشد. با این وجود این روش متاسفانه دارای برخی ترکیبات تولیدی ناخواسته و مضر می‌باشد که با استفاده از روش هیبریدی پلاسما-کاتالیست علاوه بر حذف این ترکیبات مضر و ناخواسته می‌توان کارایی حذف ترکیبات آلی را نیز بالا برده و به یک اثر تقویتی دست یافت.

می‌توان گفت که روش هیبریدی پلاسما-کاتالیست یک روش نوین و امیدبخش در راستای حذف ترکیبات آلی فرار با غلظت پائین می‌باشد که باعث افزایش کارایی حذف، کاهش محصولات خطرناک و کاهش انرژی مصرفی می‌گردد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله از دانشگاه علوم پزشکی همدان و دانشگاه علوم پزشکی کردستان به خاطر پشتیبانی مالی، نهایت تشکر را دارند.

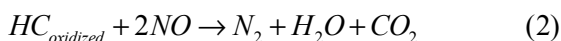
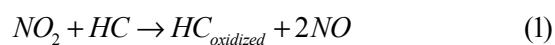
منابع

1. Subrahmanyam C, Renken A, Kiwi-Minsker L. Catalytic abatement of volatile organic compounds assisted by non-thermal plasma: Part II. Optimized catalytic electrode and operating conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006;65(1):157-62.
2. Ojala S, Pitkääho S, Laitinen T, Niskala Koivikko N, Brahmī R, Gaálová J, et al. Catalysis in VOC Abatement. *Topics in Catalysis*. 2011;54(16):1224-56.

نشد اما غلظت بالاتری از ذرات دوده شکل سبک هنگام استفاده از پلاسما تنها مشاهده گردید. نکته جالب توجه در شکل ۷ این است که در حضور کاتالیست CO₂ افزایش و CO کاهش می‌یابد. این یک مزیت بسیار خوب روش هیبریدی به حساب می‌آید که محصولات ناخواسته حاصل از پلاسما را کاهش و یا حذف می‌نماید.

همان‌طور که در جدول ۱ ملاحظه می‌گردد، محصولات هیبریدی همچون ازن، مونوکسید و دی‌اکسید نیتروژن که با استفاده از پلاسما تنها تولید شدند به کمک روش هیبریدی به‌طور نسبتاً مؤثری حذف گردیدند.

علاوه بر ازن، اکسیدهای نیتروژن نیز می‌توانند در تجزیه و تبدیل بیشتر آلاینده‌ها روی بستر کاتالیست مؤثر باشند؛ بنابراین تولید این اکسیدها نیز همچون ازن می‌تواند برای افزایش کارایی توسط کاتالیست مفید باشد [۲۱]:



مقایسه مطالعات مختلف گذشته و همچنین مقایسه نتایج آن‌ها با نتیجه این مطالعه مشکل است، زیرا که هر کدام از این مطالعات توسط راکتور خاصی با ویژگی‌های منحصر به فرد انجام شده‌اند. خصوصیات فیزیکی راکتور تاثیر به‌سزایی روی راندمان حذف آلاینده‌ها دارد [۲۲]. به علاوه، در مطالعات گذشته در اکثر موارد انجام کار به‌صورت یک مرحله‌ای بوده است. این در حالی است که مطالعه حاضر به روش دو مرحله‌ای صورت گرفته است. در روش یک مرحله‌ای کاتالیست مستقیماً در معرض انرژی پلاسما قرار می‌گیرد و توسط خود پلاسما فعال می‌گردد، در حالی که در روش دومرحله‌ای عبور پلاسما سرشار از گونه‌های فعال از بستر کاتالیست منجر به فعالسازی آن می‌گردد [۲۳]. بر اساس داده‌های جدول ۲ نمی‌توان

14. Magureanu M, Mandache NB, Eloy P, Gaigneaux EM, Parvulescu VI. Plasma-assisted catalysis for volatile organic compounds abatement. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005;61(1):12-20.
15. Subrahmanyam C, Magureanu M, Renken A, Kiwi-Minsker L. Catalytic abatement of volatile organic compounds assisted by non-thermal plasma: Part 1. A novel dielectric barrier discharge reactor containing catalytic electrode. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006;65(1):150-6.
16. Topsøe NY. Catalysis for NO_x abatement. *Proceedings of CATTECH—Catalyst Technology*, Baltzar Science Publishers. 1997:125-33.
17. Kim HH. Nonthermal Plasma Processing for Air-Pollution Control: A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects. *Plasma Processes and Polymers*. 2004;1(2):91-110.
18. Urashima K, Chang JS. Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology. *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*. 2000;7(5):602-14.
19. Demidyuk V, Whitehead JC. Influence of temperature on gas-phase toluene decomposition in plasma-catalytic system. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2007;27(1):85-94.
20. Harling AM, Demidyuk V, Fischer SJ, Whitehead JC. Plasma-catalysis destruction of aromatics for environmental clean-up: Effect of temperature and configuration. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;82(3):180-9.
21. Li D, Yakushiji D, Kanazawa S, Ohkubo T, Nomoto Y. Decomposition of toluene by streamer corona discharge with catalyst. *Journal of Electrostatics*. 2002;55(3):311-9.
22. Kang M, Kim BJ, Cho SM, Chung CH, Kim BW, Han GY, et al. Decomposition of toluene using an atmospheric pressure plasma/TiO₂ catalytic system. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2002;180(1):125-32.
23. Guo YF, Ye DQ, Chen KF, He JC, Chen WL. Toluene decomposition using a wire-plate dielectric barrier discharge reactor with manganese oxide catalyst in situ. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006;245(1):93-100.
3. Oda T, Takahashi T, Yamaji K. TCE decomposition by the nonthermal plasma process concerning ozone effect. *Industry Applications, IEEE Transactions on*. 2004;40(5):1249-56.
4. Oda T, Takahashi T, Yamaji K. Nonthermal plasma processing for dilute VOCs decomposition. *Industry Applications, IEEE Transactions on*. 2002;38(3):873-8.
5. Agnihotri S, Cal MP, Prien J. Destruction of 1, 1, 1-trichloroethane using dielectric barrier discharge nonthermal plasma. *Journal of environmental engineering*. 2004;130(3):349-55.
6. Zhu T, Li J, Jin Y, Liang Y, Ma G. Decomposition of benzene by non-thermal plasma processing: Photocatalyst and ozone effect. *Int J Environ Sci Tech*. 2008;5(3):375-84.
7. Kim H, Ogata A, Futamura S. Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs) Using Plasma-Driven Catalysis and Oxygen Plasma. *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*. 2007;1:46-51.
8. Zhu T, Li J, Jin Y, Liang Y, Ma G. Gaseous phase benzene decomposition by non-thermal plasma coupled with nano titania catalyst. *Int J Environ Sci Tech*. 2009;6(1):141-8.
9. Huang H, Ye D, Leung DYC. Removal of Toluene Using UV-Irradiated and Nonthermal Plasma-Driven Photocatalyst System. *Journal of environmental engineering*. 2010;136(11):1231-6.
10. Liang W-J, Ma L, Liu H, Li J. Toluene degradation by non-thermal plasma combined with a ferroelectric catalyst. *Chemosphere*. 2013;92(10):1390-5.
11. Xu X, Wu J, Xu W, He M, Fu M, Chen L, et al. High-efficiency non-thermal plasma-catalysis of cobalt incorporated mesoporous MCM-41 for toluene removal. *Catalysis Today*. 2016;281(3):527-533.
12. Vitale S, Hadidi K, Cohn D, Falkos P. The effect of a carbon-carbon double bond on electron beam-generated plasma decomposition of trichloroethylene and 1, 1, 1-trichloroethane. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 1997;17(1):59-78.
13. Magureanu M, Mandache N, Parvulescu V, Subrahmanyam C, Renken A, Kiwi-Minsker L. Improved performance of non-thermal plasma reactor during decomposition of trichloroethylene: Optimization of the reactor geometry and introduction of catalytic electrode. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;74(3):270-7.

The hybrid effect of non-thermal plasma and activated carbon-zinc oxide nanocomposite on the removal of volatile organic compounds in air

Farshid Ghorbani-Shahna¹, Abdulrahman Bahrami², Hossein Ebrahimi³, Kamal ad-Din Abedi^{4*}

Received: 2016/01/24

Revised: 2016/11/04

Accepted: 2017/03/02

Abstract

Background and aims: Regarding high emission rates of volatile organic compounds in the atmosphere by different industrial and transportation sources and their adverse effects on human health and the environment, the need to remove these chemicals from gas streams using new technologies with low energy consumption and high efficiency has been more evident. In this study, the catalytic effect of AC-ZnO was investigated on the removal of these compounds (toluene) and their product distribution in a hybrid catalytic plasma system.

Methods: AC-ZnO catalyst was prepared using sol-gel method. Non-thermal plasma was generated utilizing a high voltage power supply and a dielectric barrier discharge reactor. Plasma and catalyst techniques were then combined in a two-stage configuration. Reactor influent and effluent air sample analysis was carried out using GC-MS and on-line gas monitoring devices.

Results: The results showed that there was a high synergistic effect between plasma and catalyst so that the total removal of toluene was obtained at specific input energy of 1000 J L⁻¹, while the removal percent was around 88% at the same energy delivery with plasma-alone system. The selectivity towards CO₂ was also increased over catalyst bed and some of the by-products such as NO, and NO₂ were totally removed and the effluent amount of O₃ was negligible.

Conclusion: It can be concluded that the plasma-catalyst hybrid technique is a new and promising method for the removal of volatile organic compounds causing the increase of removal efficiency, and the hazardous products and energy consumption reduction.

Keywords: Non-thermal plasma, Catalyst, Volatile organic compounds, AC-ZnO.

1. Associate Professor, Center of Excellence for Occupational Health, Occupational Health and Safety Research Center, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

2. Professor, Center of Excellence for Occupational Health, Occupational Health and Safety Research Center, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

3. Assistant Professor of Occupational Health Engineering, Occupational Health Research Center, Faculty of health, Iran University of medical sciences, Tehran, Iran.

4. (**Corresponding author**) Assistant Professor of Occupational Health Engineering, Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran, & Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Health, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran. kamal.abedi@gmail.com