



پالایش بخارات کلروفرم با استفاده از راکتور پلاسمای غیرحرارتی جدید در سال ۱۳۹۴

حسین ابراهیمی^۱، عبدالرحمن بهرامی^۲، محمود نصرالله زاده^۳، ایرج علیمحمدی^۴، بابک ژاله^۵، کمال الدین عابدی^۶، سید حسین طباطبائی^۷، فرشید قربانی شهنا^۸

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۱۰

تاریخ ویرایش: ۹۵/۰۹/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۳/۰۵

چکیده

زمینه و هدف: یکی از فناوری‌های نوین جهت کنترل آلاینده‌ای هوا روش پلاسمای غیرحرارتی می‌باشد. یکی از راکتورهای مورد استفاده در فناوری پلاسمای غیرحرارتی جهت کنترل آلودگی هوا، راکتور تخلیه مانع دی‌الکتریک است. در راکتور تخلیه مانع دی‌الکتریک فاصله بین الکترودها جهت تخلیه الکتریکی و ایجاد پلاسمای کم می‌باشد که منجر به افزایش سرعت فضایی آلاینده در ناحیه تخلیه می‌گردد. این افزایش سرعت فضایی آلاینده منجر به کاهش احتمال برخورد عنصر افعال ایجادشده در پلاسما و در نتیجه کاهش کارایی تخریب آلاینده می‌گردد. هدف از این مطالعه طراحی یک راکتور تخلیه مانع دی‌الکتریک نوین جهت افزایش ناحیه گپ تخلیه الکتریکی بود.

روش بررسی: راکتور پلاسمای غیرحرارتی مورد استفاده در این مطالعه به شکل مکعب مستطیل از جنس کوارتز ساخته گردید. در این راکتور از گرافیت منبسط شده به عنوان الکترود تخلیه استفاده گردید که در کف سطح راکتور به طور یکنواخت ریخته شده بود و یک صفحه مسی که بر روی سطح خارجی راکتور قرار داشت که نقش الکترود زمین را ایفا می‌نمود. کارایی حذف کلروفرم به روش پلاسما به عنوان تابعی از دبی جریان، غلظت ورودی آلاینده و ولتاژ کاربردی در این راکتور مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان دادند که تخلیه الکتریکی در گپ تخلیه بزرگ‌تری (۱۵ میلی‌متر) ایجاد می‌گردد. نتایج نشان دادند که با افزایش ولتاژ از ۱۵ به ۲۰ کیلوولت و غلظت کلروفرم از ppm ۸۵ به ۵۰۰ کارایی تخریب به ترتیب ۲۵/۳۳ و ۱۰/۱۶ درصد افزایش می‌یابد. همچنین افزایش دبی جریان از ۰/۲ به ۱/۲ لیتر در دقیقه باعث کاهش کارایی حدود ۲۰ درصد می‌گردد. علاوه بر این مشاهده گردید که گاز خروجی از راکتور حاوی اکسیدهای نیتروژن، کلر، اسید کلریدریک، فسژن، تری کلروفنز آلاینده و تری کلرواستالدینید می‌باشد.

نتیجه‌گیری: نتایج مطالعه نشان دادند که در راکتور جدید تخلیه الکتریکی در گپ تخلیه بزرگ‌تری ایجاد می‌گردد که منجر به کاهش سرعت فضایی آلاینده‌ها در این ناحیه شده و باعث افزایش تخریب کلروفرم می‌گردد. همچنین افزایش دبی جریان اثر کمی بر کاهش تخریب کلروفرم می‌گذارد که علت آن را می‌توان در خاصیت جذبی گرافیت منبسط شده و افزایش ناحیه تخلیه الکتریکی دانست.

کلیدواژه‌ها: گرافیت منبسط شده، پلاسمای غیرحرارتی، راکتور تخلیه مانع دی‌الکتریک، کلروفرم.

انتشار ترکیبات آلی فرار از منابع مختلف (صنایع، حمل و نقل، فعالیت‌های خانگی و غیره) متنضم روش‌های

جدید و مؤثر حذف این آلودگی‌ها می‌باشد [۱-۵]. در سال‌های اخیر برخی تکنیکهای جدید از قبیل فرایندهای بیولوژیکی، فوتونکاتالیز و پلاسما توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در این میان فرایند پلاسمای

مقدمه

انتشار ترکیبات آلی فرار از منابع مختلف به اتمسفر باعث مشکلات جدی آلودگی هوا گشته است. به علت اثرات مضر ترکیبات آلی فرار بر روی سلامتی انسان و محیط، در چند دهه اخیر مقررات سخت‌گیرانه‌ای برای انتشار ترکیبات آلی فرار تصویب شده است. کاهش

- استادیار، مرکز تحقیقات بهداشت کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.
- استاد، قطب علمی آموزشی بهداشت حرفا‌ی و مرکز تحقیقات بهداشت و اینمنی شغلی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران.
- دانشیار، مرکز تحقیقات بهداشت کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.
- استاد، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران.
- استادیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران، همدان، ایران.
- کارشناس، مرکز تحقیقات بهداشت کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.
- (نویسنده مسئول) دانشیار، قطب علمی آموزشی بهداشت حرفا‌ی و مرکز تحقیقات بهداشت و اینمنی شغلی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
fghorbani@umsha.ac.ir



آلینده منجر به کاهش احتمال برخورد عناصر فعال ایجاد شده در پلاسما و در نتیجه کاهش کارایی تخریب آلینده می‌گردد. هدف از انجام این مطالعه طراحی و ساخت یک راکتور جدید تخلیه مانع دی الکتریک جهت افزایش گپ تخلیه الکتریکی است. برای این منظور به جای الکتروود تخلیه در راکتور پلاسما از گرافیت توسعه داده شده که همزمان نقش الکتروود تخلیه و جاذب را دارد استفاده گردید. جهت بررسی کارائی این راکتور تجزیه بخارات کلروفرم را در سه سطح دبی و غلظت متفاوت مورد بررسی قرار گرفت.

روش بررسی

دیاگرام مجموعه آزمایشی مورد استفاده در این مطالعه به صورت شماتیک در شکل ۱ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، هوای مورد استفاده با استفاده از یک کمپرسور تهیه گردیده و آلودگی‌های احتمالی آن به وسیله فیلتراسیون (فیلتر) و جاذب سطحی (سرامیک و ذغال فعال) گرفته می‌شود. هوای تصفیه شده به وسیله فلومتر در ۳ سطح دبی مختلف ($0/۰۳$ ، $۰/۰۶$ و $۱/۲$ لیتر بر دقیقه) تنظیم گردیده و به وسیله یک گرم‌کن الکتریکی گرما داده می‌شد تا دمای آن به حدود ۴۰ درجه سانتی‌گراد برسد (دمای بالای نقطه‌جوش کلروفرم). آلینده کلروفرم با استفاده از سرنگ و پمپ در رنج‌های مختلف به دبی ۸۵ ppm، ۲۵۰ و ۵۰۰ از آلینده موردنظر در هوای مورد آزمایش ایجاد گردد. هوای حاوی آلینده جهت اختلاط بهینه به محفظه اختلاط وارد می‌گردد. هوای این محفظه توسط مگنت مغناطیسی به هم زده می‌شود و همزمان توسط هیتر تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده می‌شد (دما و رطوبت این اتاقک توسط دما‌سنج و رطوبت سنج دیجیتال پایش می‌گردد). بعد از اتاقک اختلاط یک سپتوم جهت نمونه‌برداری از غلظت آلیندها قبل از راکتور پلاسما تعییه گردیده بود. سپس هوای حاوی آلینده وارد راکتور شده و آزمایشات در ۳ سطح دبی و ۳ سطح غلظت متفاوت در دما و فشار اتاق انجام گرفت. گاز ورودی و خروجی به راکتورها توسط سرنگ

غیرحرارتی به علت ویژگی‌های منحصر به فرد خود از قبیل عملکرد آسان، واکنش سریع در دمای محیط و زمان ماند کوتاه از محبوبیت بیشتری برخوردار می‌باشد [۶].

پلاسمای غیرحرارتی منبع رادیکال‌های آزاد فاز گازی هیدروکسیل، اکسیژن و هیدروژن و دیگر گونه‌های اکتیو می‌باشد که برای تخریب آلینده مفید می‌باشند. عناصر فعال در پلاسمای غیرحرارتی از قبیل رادیکال‌های هیدروکسیل، مولکول‌های ازن و اتم‌های اکسیژن می‌توانند با بو و گازهای سمی واکنش داده و آن‌ها را به مواد بی‌بو و غیر سمی تبدیل نمایند. پلاسما می‌تواند در فضای بین دو الکتروود جدا از هم با ولتاژ بالا ($۱۰-۳۰$ کیلوولت) ایجاد گردد [۷].

راکتورهای پلاسمایی در طرح‌ها و مدل‌های مختلفی ساخته و ارائه شده‌اند. یکی از راکتورهای مورد استفاده در فناوری پلاسمای غیرحرارتی، تخلیه مانع دی الکتریک (DBD) است. در این نوع راکتور، مانع دی الکتریک باعث می‌گردد که میکروتخلیه‌هایی ایجاد گردد که در کل فضا و حجم راکتور توزیع گردند [۸]. به علاوه، به دلیل قرارگیری مانع دی الکتریک در بین الکتروودهای تخلیه و زمین، جرقه دیرتر ایجاد می‌شود و لذا می‌توان ولتاژ را بالاتر برده و قدرت میدان و درنتیجه شدت پلاسما را افزایش داد. در این نوع راکتور همچنین هدر رفتن انرژی به شکل گرما به حداقل می‌رسد [۹-۱۳].

فن‌آوری پلاسما غیرحرارتی دارای برخی مزایای منحصر به فرد از قبیل راندمان بالا، قابلیت کاربرد برای طیف گستردگی از مواد، قابلیت کاربرد برای غلظت‌های پائین آلینده و دبی‌های زیاد جربان هوا می‌باشد. با این وجود این تکنولوژی دارای برخی معایب از قبیل مصرف انرژی بالا، تخریب ناکامل آلینده، ایجاد ازن و کترول سخت فرایند می‌باشد [۱۱].

یکی از معایب راکتور تخلیه مانع دی الکتریک که در تحقیقات به آن پرداخته نشده است فاصله کم بین الکتروودها جهت تخلیه الکتریکی و ایجاد پلاسما می‌باشد که منجر به افزایش سرعت فضایی آلینده در ناحیه تخلیه الکتریکی می‌گردد. این افزایش سرعت فضایی

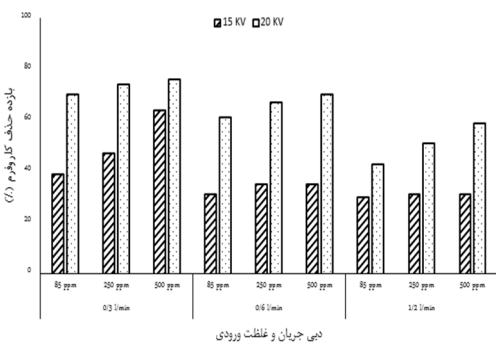
گرافیت منبسط شده در کف سطح راکتور به طول ۵۰، عرض ۱۰ و ارتفاع ۵ میلی‌متر به طور یکنواخت ریخته شده و توسط یک سیم کابل ولتاژ بالا به منبع جریان ولتاژ بالا متصل می‌گردید (شکل ۲).

یافته‌ها

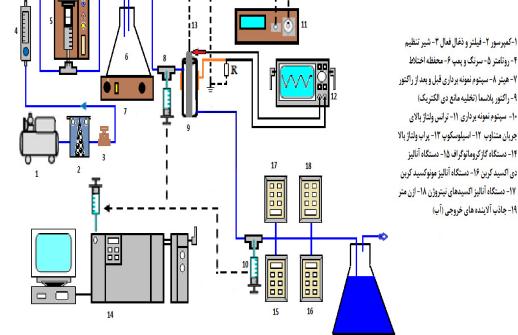
کارآیی حذف کلروفرم توسط روش پلاسما در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که پیداست کارآیی حذف تابعی از دبی جریان گاز، غلظت ورودی آلاینده و ولتاژ کاربردی می‌باشد. دبی هوا در محدوده ۰/۳-۱/۲ lit/min تغییر داده شد تا اثر زمان‌های ماند متفاوت روی میزان تبدیل آلاینده‌ها مشخص گردد. اثر منفی افزایش دبی بر کاهش میزان حذف را در این شکل به راحتی می‌توان دید. در جدول ۱ نتایج مربوط به میانگین بازده حذف آلاینده‌ها به عنوان تابعی از دبی و تحلیل آماری آن آمده است.

همان‌طور که از شکل ۳ پیداست، افزایش غلظت از کارآیی حذف می‌گردد. در جدول ۱ نتایج مربوط به میانگین بازده حذف آلاینده‌ها به عنوان تابعی از غلظت و تحلیل آماری آن آمده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، اثر افزایش غلظت در همه موارد از نظر آماری معنی دار نمی‌باشد.

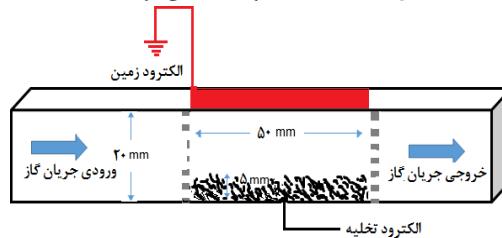
افزایش ولتاژ کاربردی از ۱۵ کیلوولت به ۲۰ کیلوولت باعث افزایش کارآیی حذف در همه حالت‌ها می‌گردد. در



شکل ۳- کارآیی حذف کلروفرم به روش پلاسما به عنوان تابعی از دبی جریان، غلظت ورودی آلاینده و ولتاژ کاربردی



شکل ۱- شماتیک مجموعه آزمایشی مورد استفاده



شکل ۲- شماتیک راکتور پلاسما

برای آنالیز نمونه‌برداری می‌گردد و نمونه‌ها Gastight توسط دستگاه GC و GC/MS آنالیز می‌گردیدند. غلظت محصولات واکنشی دیگری همچون CO₂, NO, O₃, CO₂, NO₂ به صورت آنلاین در محلهای تعیین شده توسط دستگاه اندازه‌گیری مونوکسید کربن (SGA91, U.K), دی‌اکسید کربن G750 (Kimo-AQ100), اکسیدهای نیتروژن (USA EST-1510, polytector, Germany) و ازن (polytector, Germany) سنجش می‌گردیدند.

راکتور پلاسمای غیرحرارتی مورد استفاده در این مطالعه از نوع تخلیه مانع دی‌کتریک (DBD) بود که از جنس کوارتز با ضخامت ۲ میلی‌متر به شکل مکعب مستطیل (بعضی از آن در ۲۰ در ۱۵۰ میلی‌متر) ساخته گردید. یک صفحه مسی به طول ۵۰ میلی‌متر و عرض ۱۰ میلی‌متر که بر روی سطح خارجی راکتور داشت نقش الکترود زمین را ایفا می‌نمود. در این راکتور از گرافیت منبسط شده که به صورت پودری می‌باشد به عنوان الکترود تخلیه استفاده گردید. مقدار $\frac{1}{3}$ گرم از

جدول ۱- میانگین بازده حذف آلاینده‌ها به عنوان تابعی از دبی جریان و تحلیل آماری آن

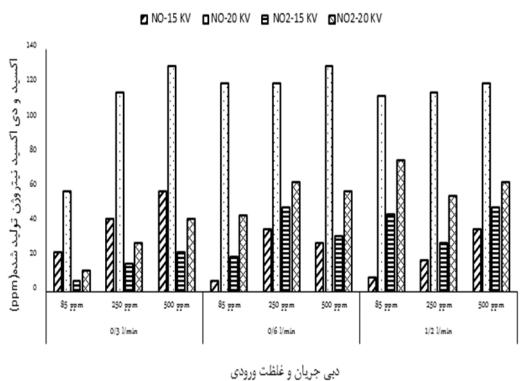
متغیر مورد آزمایش	دامنه تغییر	میانگین (%)	انحراف معیار	مقدار P
دبی جریان (لیتر بر دقیقه)	۰/۳	۶۱/۶۷	۱۵/۲۴	۰/۰۹
	۰/۶	۴۹/۸۳	۱۸/۰۰	
	۱/۲	۴۰/۸۳	۱۲/۲۳	
	۸۵	۴۵/۶۷	۶/۳۶	
	۲۵۰	۵۰/۸۳	۷/۰۶	۰/۶۱
	۵۰۰	۵۵/۸۳	۸/۶۲	
غلظت آلاینده (PPM)	۱۵	۳۸/۱۱	۱۱/۱۰	
	۲۰	۶۳/۴۴	۱۰/۹۹	<۰/۰۱
ولتاژ کاربردی (ولت)				

کاربردی از ۱۵ کیلوولت به ۲۰ کیلوولت باعث افزایش انتخاب پذیری دی‌اکسید کربن در همه حالت‌ها می‌گردد. شکل ۵ غلظت NO و NO₂ ایجاد شده در حذف کلروفرم توسط روش پلاسمای غیر حرارتی با نشان می‌دهد. همان‌طور

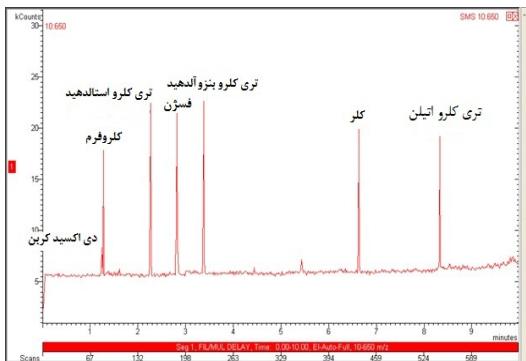
جدول ۱ نتایج مربوط به میانگین بازده حذف آلاینده‌ها به عنوان تابعی از ولتاژ کاربردی و تحلیل آماری آن آمده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، اثر افزایش ولتاژ در همه موارد از نظر آماری معنی‌دار می‌باشد.

شکل ۴ انتخاب پذیری دی‌اکسید کربن در حذف کلروفرم توسط روش پلاسما را نشان می‌دهند. همان‌طور که از شکل پیداست انتخاب پذیری دی‌اکسید کربن تابع دبی جریان گاز، غلظت ورودی آلاینده و ولتاژ کاربردی می‌باشد. اثر منفی افزایش دبی بر کاهش میزان انتخاب پذیری دی‌اکسید کربن را در این شکل به راحتی می‌توان دید.

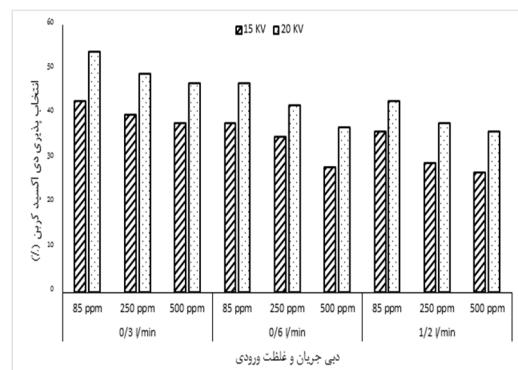
همان‌طور که از شکل پیداست، افزایش غلظت از ۸۵ ppm به ۲۵۰ و ۵۰۰ در همه موارد باعث کاهش انتخاب پذیری دی‌اکسید کربن می‌گردد. افزایش ولتاژ



شکل ۵- غلظت اکسیدهای نیتروژن ایجاد شده در حذف کلروفرم به روش پلاسما به عنوان تابعی از دبی جریان، غلظت ورودی آلاینده و ولتاژ کاربردی



شکل ۶- محصولات فرعی ناشی از حذف کلروفرم به روش پلاسما پایش شده توسط دستگاه GC/MS



شکل ۶- انتخاب پذیری دی‌اکسید کربن در حذف کلروفرم به روش پلاسما به عنوان تابعی از دبی جریان، غلظت ورودی آلاینده و ولتاژ کاربردی

گپ تخلیه الکتریکی بسیار بزرگتر می‌باشد [۱۲-۱۵] که باعث کاهش سرعت فضایی و افزایش زمان ماند می‌گردد که احتمال برخورد گونه‌های فعال ایجاد شده با آلاینده افزایش می‌یابد. علاوه بر این به علت خاصیت جذبی گرافیت منبسط شده، آلاینده جذب گرافیت منبسط شده گردیده و زمان ماند آلاینده در ناحیه تخلیه الکتریکی به مراتب افزایش می‌یابد.

جهت مقایسه راکتور طراحی شده با راکتورهای معمول تخلیه مانع دی‌الکتریک که در مطالعات به آن اشاره شده است به جای گرافیت منبسط شده از یک ورق مسی به ضخامت ۲ میلی‌متر، طول و عرض ۱۰۰ و ۱۰ میلی‌متر به عنوان الکترود تخلیه استفاده کردیم. این الکترود را در فواصل ۱۵، ۱۰، ۵ و حتی ۳ میلی‌متری الکترود زمین قرار داده و ولتاژ دستگاه را تا آخرین حد ممکن (۳۰ کیلوولت) بالا بردیم ولی قادر به ایجاد پلاسمای قابل روئیت در هیچ‌کدام از حالت‌ها نشدیم.

نتایج نشان دادند که کارآیی تخریب کلروفرم تابع ولتاژ کاربردی، دبی جریان گاز و غلظت ورودی آلاینده می‌باشد. نتایج نشان دادند که با افزایش ولتاژ از ۱۵ کیلوولت به ۲۰ کیلوولت کارآیی تخریب افزایش می‌یابد. نتایج مشابه در مطالعات قبلی مشاهده شده بود [۱۶-۱۹، ۷]. افزایش کارآیی حذف با افزایش ولتاژ به علت افزایش قدرت میدان الکتریکی و به تبع آن افزایش تولید الکترون‌های پر انرژی می‌باشد که منجر به افزایش ایجاد گونه‌های فعال و برخورد الکترون‌ها و گونه‌های فعال ایجاد شده با آلاینده می‌گردد که در نهایت منجر به افزایش تخریب ساختار آلاینده می‌گردد.

نتایج مطالعه نشان دادند که با افزایش غلظت، کارآیی حذف نیز افزایش می‌یابد. کاروپیا گزارش کرد که تخریب نیتروبنزن با افزایش غلظت ورودی از ۱۵۰ ppm به ۸۰۰ ppm به طور معنی‌داری کاهش می‌یابد [۲۰]. در این مطالعه گپ تخلیه الکتریکی نسبت به مطالعات قبلی خیلی بزرگتر بوده ولی طول راکتور در مقایسه با مطالعات مشابه کوچکتر می‌باشد لذا در غلظت‌های پائین به علت فاصله زیاد مولکولهای آلاینده از هم دیگر در منطقه تخلیه، احتمال برخورد الکترون‌های پر انرژی با آلاینده

که از این شکل پیداست غلظت NO و NO₂ ایجاد شده تابع دبی جریان گاز، غلظت ورودی آلاینده و ولتاژ کاربردی می‌باشد. افزایش دبی از ۱/۳ به ۲۵۰ و ۵۰۰ ppm به ۸۵ غلظت از NO و NO₂ ایجاد شده می‌گردد. افزایش ولتاژ کاربردی از ۱۵ کیلوولت به ۲۰ کیلوولت نیز باعث افزایش غلظت NO و NO₂ ایجاد شده در همه حالت‌ها می‌گردد.

مهم‌ترین محصولات کلردار تشخیص داده شده در این مطالعه عبارت‌اند از کلر، هیدروژن کلراید، تری کلورو اتیلن، تری کلرو بنزآلدئید، تری کلرو استالدئید و فسژن. شکل ۶ نمونه‌ای از پیک‌های دستگاه GC/MS را هنگام تزریق کلروفرم را نشان می‌دهد. در این شکل می‌توان مهم‌ترین محصولات فرعی پایش شده هنگام استفاده از فرآیند پلاسما را مشاهده نمود.

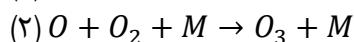
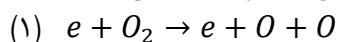
بحث و نتیجه‌گیری

راکتور پلاسمای مورد استفاده در این مطالعه از نوع تخلیه مانع دی‌الکتریک بود. در این مطالعه از گرافیت منبسط شده که به صورت پودری و پرز مانند می‌باشد به جای الکترود تخلیه استفاده نمودیم. گرافیت منبسط شده یک نوع گرافیت اصلاح شده با دانسیته پائین می‌باشد که دارای مساحت سطح خوب، خاصیت هدایت الکتریکی و مقاومت دمایی بالا می‌باشد [۱۱]. گرافیت منبسط شده به مقدار ۳/۰ گرم در کف راکتور ریخته شد. با اتصال راکتور به منبع جریان ولتاژ بالا، در محدوده ولتاژ ۴ کیلوولت برخی رشته‌های گرافیت از حالت خواهد شد و با حالت ایستاده در راستای عمودی راکتور درآمدند و با افزایش ولتاژ در اطراف این رشته‌های کوچک گرافیت که در برخی نقاط راکتور به دنبال هم قرار می‌گرفتند هاله بنفس رنگ ایجاد می‌گردید. علاوه بر هاله بنفس رنگ متناوب در اطراف این رشته‌های گرافیت که به صورت ایستاده در راستای عمودی راکتور بودند، در سطح بالایی راکتور (محدوده الکترود زمین) نیز هاله بنفس رنگ یکنواخت ایجاد می‌گردید. فاصله بین الکترود تخلیه و زمین ۱۵ میلی‌متر بود که در مقایسه با مطالعات قبلی

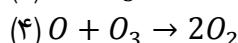
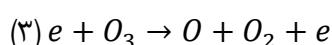


تابعی از ولتاژ کاربردی، غلظت ورودی و دبی جریان ورودی می‌باشد. همان‌طور که نتایج نشان دادند انتخاب پذیری دی‌اکسیدکربن با افزایش ولتاژ کاربردی افزایش می‌یابد. ولی جریان ورودی و غلظت ورودی اثر معکوس بر روی انتخاب پذیری دی‌اکسیدکربن دارند. نسبت مونوکسیدکربن ایجاد شده به دی‌اکسیدکربن در مقایسه با برخی مطالعات مشابه نسبتاً کم می‌باشد [۲۱] که علت آن را می‌توان به اکسیداسیون مونوکسیدکربن به دی‌اکسیدکربن بر روی گرافیت منبسط شده در حضور مولکولها و رادیکال‌های اکسیژن نسبت داد.

یکی از معایب کاربرد پلاسمای غیرحرارتی ایجاد محصولات جانبی از جمله ازن و اکسیدهای نیتروژن می‌باشد که ترکیب پلاسمای غیرحرارتی با کاتالیست باعث کاهش ایجاد این ترکیبات جانبی می‌گردد [۱۸]. مقدار ازن تولیدی در این مطالعه تقریباً ثابت بود و تابع متغیرهای مطالعه از قبیل ولتاژ کاربردی، دبی و غلظت آلاینده نبود. در اثر برخورد الکترون‌های پرشتاب با اکسیژن مولکولی، اکسیژن مولکولی شکسته شده و ایجاد رادیکال‌های اکسیژن می‌نماید. این اکسیژن‌های اتمی اکسیدان‌های قوی می‌باشند ولی دارای پایداری محدودی می‌باشند. با توجه به فرآیندهای نوتრکیبی سریع، اکسیژن اتمی با اکسیژن مولکولی واکنش داده و ایجاد ازن می‌نماید که روابط آن به صورت زیر می‌باشد.



جزء M برای جذب انرژی اضافی لازم می‌باشد که در هوا این جزء، مولکولهای اکسیژن یا نیتروژن می‌باشد. در ولتاژهای بالای ۱۵ کیلوولت به علت ایجاد الکترون‌های پر انرژی بیشتر، ازن ایجاد شده به وسیله برخورد با این الکترون‌های پرانرژی مازاد شکسته شده و ایجاد اکسیژن مولکولی و اتمی می‌نماید که روابط آن به صورت زیر می‌باشد [۸]:



با توجه به ولتاژهای کاربردی در این مطالعه، می‌توان نتیجه گرفت که عدم واپستگی تولید ازن به افزایش ولتاژ

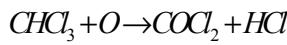
کمتر بوده و با افزایش غلظت احتمال برخورد عناصر فعال ایجاد شده در اثر تخلیه الکتریکی بیشتر می‌گردد و نرخ تخریب آلاینده نیز افزایش می‌یابد. از طرف دیگر گرافیت منبسط شده دارای خاصیت جذبی می‌باشد که در غلظت‌های بالا مقدار بیشتری از آلاینده و ازن تولید شده در اثر تخلیه الکتریکی را به خود جذب کرده و باعث اکسیداسیون کاتالیستی آلاینده می‌گردد.

همان‌طور که نتایج نشان دادند، با افزایش دبی کارآیی حذف کاهش می‌یابد. این کاهش در مقایسه با نتایج مطالعات مشابه [۲۰] خیلی کم می‌باشد که علت آن را می‌توان در گپ تخلیه الکتریکی بزرگتر و سرعت فضایی نسبتاً پائین‌تر آلاینده در این مطالعه نسبت به مطالعات قبلی دانست [۲۱] که این سرعت فضایی پائین آلاینده فرصت مناسب و کافی جهت واکنش عناصر فعال ایجاد شده با آلاینده و تخریب آن را ایجاد می‌کند. از طرف دیگر گرافیت منبسط شده که خاصیت جذبی دارد می‌تواند در حضور ازن نقش کاتالیست بازی کرده و علاوه بر واکنش‌های پلاسمما، واکنش‌های ازن زنی کاتالیستی نیز در حذف آلاینده نقش داشته باشند.

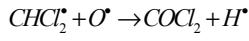
سرعت واکنش ازن با اکثر ترکیبات آلی فرار در محیط داخلی به علت زمان ماند خیلی کوتاه بین ازن و آلاینده کم می‌باشد. با این وجود، ازن دارای قدرت اکسید کنندگی بالایی است و زئولیت و بسیاری از مواد متخلف در حضور ازن به علت تبادل یون و دیگر ویژگی‌های شیمیایی ممکن است به عنوان کاتالیست عمل نمایند [۱۷]. نتایج مطالعات نشان می‌دهند که با افزایش دبی و ولتاژ، غلظت ازن خروجی افزایش می‌یابد [۲۱] با این حال در این مطالعه غلظت ازن خروجی در تمام حالتها در حد ۴۰–۵۰ ppm متغیر بوده و تعییر محسوسی ایجاد نمی‌گردید. با توجه به عدم افزایش غلظت ازن خروجی می‌توان این طور استنباط نمود که گرافیت منبسط شده نقش کاتالیست را بازی کرده و باعث تبدیل ازن به اکسیژن اتمی و رادیکال‌های هیدروکسیل می‌گردد که باعث افزایش کارآیی تخریب آلاینده می‌گردد.

نتایج نشان دادند که انتخاب پذیری دی‌اکسیدکربن

تشکیل رادیکال‌های کلر اجتناب ناپذیر است. بر این اساس، بعضی محققان این مسأله را به عنوان مانع اصلی حذف ترکیبات آلی فرار کلردار توسط پلاسمما در نظر گرفته‌اند، زیرا تجزیه این ترکیبات در یک محیط پراکسیژن همچون هوا منجر به تشکیل محصولاتی همانند فسژن می‌شود که از خود ترکیبات اولیه سمی‌تر و خطرناک‌تر می‌باشند [۲۸، ۲۹]. براساس مطالعه ایندارتو^۱ و همکاران و همچنین فوگلین^۲ و همکاران، فسژن می‌تواند براساس واکنش بین مولکولهای دارای کلر و اکسیژن یا رادیکال اکسیژن به صورت زیر ایجاد شود:



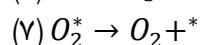
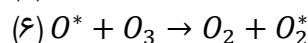
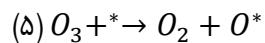
(۱۳)



(۱۴)

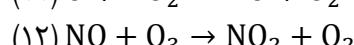
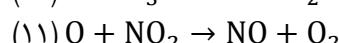
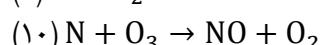
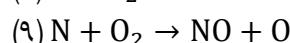
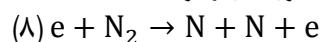
فسژن، ترکیب بسیار سمی‌می باشد و براساس حدود مجاز شغلی و محیطی خروج آن از راکتورها قابل قبول نیست. براساس مطالعات گذشته، علاوه بر فسژن چندین محصول فرعی دیگر نیز در جریان تجزیه ترکیبات آلی فرار کلردار می‌توانند تولید گردند. اسید کلریدریک، تراکلریدکربن، مولکول کلر، دی‌کلرو استیل کلراید، تری-کلرو استالدھید و همچنین فسژن محصولات فرعی غالب در تصفیه ترکیبات آلی فرار کلردار توسط پلاسمما می‌باشند. بعضی ترکیبات دیگر نیز توسط فوتامورا^۳ و همکاران و ایوانس^۴ و همکاران ذکر گردیده‌اند. دو محصول در مطالعه حاضر مشاهده گردید که در مطالعات پیشین گزارش نشده‌اند (تری کلرو بنزآلدهید و تری کلرو اتیلن). ترکیب اول یک آلدهید سنگین است و اگر چه آلدهیدها به طور کلی در آب قابل حل هستند اما حلایلت تری کلرو-بنزآلدهید به طور دقیق معلوم نیست. ترکیب دوم یک آلاندیه معروف هوا است و خود این ترکیب موضوع تجزیه توسط پلاسمما در بسیاری از موارد بوده است [۳۱، ۳۲]. برخلاف مطالعات پیشین، تراکلریدکربن، دی‌کلرو

ممکن است به علت تخریب ازن ایجاد شده به وسیله الکترون‌های پرانرژی مازاد باشد. از طرف دیگر عدم تعییر این پارامتر را می‌توان به خاصیت کاتالیستی گرافیت منبسط شده نسبت داد که ممکن است باعث جذب ازن ایجاد شده و تجزیه آن به اکسیژن اتمی و رادیکال‌های هیدروکسیل گردد. نتایج مطالعاتی که به بررسی اثر ترکیبی پلاسمای غیرحرارتی و کاتالیست پرداخته‌اند نشان می‌دهد که ازن تولیدی در سیستم ترکیبی پلاسمما-کاتالیست نسبت به پلاسمای تنها خیلی کمتر بوده و در اکثر موقع با افزایش ولتاژ و دبی هوا این مقدار حالت یکنواخت داشته و تغییرات آن خیلی کم بوده است [۲۱-۲۵]. فوتامورا گزارش کرده است که تخریب ازن توسط کاتالیست به صورت زیر رخ می‌دهد:



در اینجا * نشان دهنده سایت فعال کاتالیست می‌باشد. اکسیژن اتمی ایجاد شده یک اکسیدان قوی بوده و نقش مهمی در تخریب آلاندینه بازی می‌کند [۲۶].

در پلاسمای غیرحرارتی، در حضور O₂ و N₂ ایجاد NO اجتناب ناپذیر می‌باشد و هنگامی که NO ایجاد گردید می‌تواند توسط رادیکال‌های پروکسی یا ازن به راحتی به NO₂ اکسید گردد [۱۸]. ایجاد NO₂ و تبدیل آن به NO₂ را می‌توان به صورت زیر نوشت [۲۷]:



همان‌طور که نتایج نشان دادند، غلظت NO و NO₂ با افزایش ولتاژ و افزایش دبی جریان هوا افزایش می‌یابد. علت این افزایش غلظت را می‌توان به افزایش تعداد الکترون‌های آزاد و مولکولهای N₂, O₂ و O₃ نسبت داد که باعث افزایش برخورد و ایجاد NO و NO₂ می‌گردد. تولید محصولات فرعی کلردار در طی تجزیه هیدروکربن‌های کلردار در راکتور پلاسمما به دلیل

¹- Indarto

²- Foglein

³- Futamora

⁴- Evans



نمود. اضافه نمودن ترکیبات پرهیدروژن ممکن است پیشنهاد گردد تا واکنش‌ها را به سمت کلر و اسید هیدروکلریک سوق دهد. تلفیق یک کاتالیست مناسب برای تجزیه بیشتر تری کلرو بنزآلدهید و بعضی دیگر از محصولات سنگین نیز ممکن است موضوع مطالعات آینده باشد.

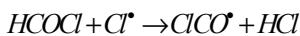
در این مطالعه از گرافیت توسعه داده شده به صورت پودری و پرمانند به عنوان الکترون تخلیه راکتور پلاسما استفاده گردید و مشاهده گردید که تخلیه الکتریکی در گپ تخلیه بزرگتری ایجاد می‌گردد که منجر به کاهش سرعت فضایی آلاینده‌ها در این ناحیه شده و باعث افزایش تخریب کلروفرم با افزایش غلظت می‌گردد. همچنین افزایش دبی جریان تاثیر کمی بر کاهش تخریب کلرو فرم می‌گذارد که علت آن را می‌توان در خاصیت جذبی گرافیت توسعه داده شده و افزایش ناحیه تخلیه اکتریکی دانست. با افزایش ولتاژ کارائی تخریب کلروفرم و انتخاب پذیری CO_2 و CO افزایش می‌یافتد. نرخ ایجاد ازن به عنوان یک محصول جانبی در حد یکنواخت بوده و با افزایش ولتاژ مقدار آن تغییر نمی‌کرد که علت آن را می‌توان تخریب ازن با افزایش ولتاژ توسط الکترون‌های پرانرژی مازاد و نقش کاتالیستی گرافیت توسعه داده شده دانست. محصولات جانبی ایجاد شده در اثر تخریب کلروفرم توسط این راکتور شامل اکسیدهای نیتروژن، کلر، اسید کلریدریک، فسژن، تری کلرو اتیلن، تری کلرو بنزآلدئید و تری کلرو استالدئید بود.

منابع

- Assadi AA, Bouzaza A, Merabet S, Wolbert D. Modeling and simulation of VOCs removal by nonthermal plasma discharge with photocatalysis in a continuous reactor: Synergetic effect and mass transfer. *Chemical Engineering Journal*. 2014; 258: 119-127.
- Ghorbani Shahna F, Ebrahimi H, Jaleh B, Bahrami A. Decomposition of gas-phase chloroform using nanophotocatalyst downstream the novel non-thermal plasma reactor: by-products elimination. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2015; 12: 3489-98.

استیل کلراید و متیل کلراید در طی مطالعه حاضر مشاهده نشدند. به علاوه، محصولات تعیین شده توسط فوتامورا و همکاران نیز در طی این پژوهش دیده نشدند. همچنین به دلیل مشکلات تعیین اسید کلریدریک با استفاده از گاز کروماتوگرافی / طیف بینی جرمی در حضور مولکول های کلردار دیگر به دلیل تداخل با ترکیباتی همچون کلر، تری کلرو استالدھید، تری کلرواتیلن و حتی فسژن، اسید کلریدریک توسط این دستگاه تشخیص داده نشد و در عوض با استفاده از لوله گازیاب تعیین مقدار گردید. در طی تجزیه هیدروکربن‌های کلردار، اسید کلریدریک می‌تواند از طریق چندین مسیر واکنشی، همان‌طور که در واکنش ۱۵ آمده است و همچنین از طریق تجزیه میانجی‌ها، می‌تواند تولید گردد [۳۴، ۳۳]:

(۱۵)



نوع آلاینده ورودی به سیستم می‌تواند به نحو موثری روی توزیع محصولات تأثیر بگذارد. در مطالعه حاضر، مشاهده گردید که تزریق کلروفرم غلظت بالایی از فسژن را تولید نمود. به علاوه، غلظت کلر نیز هنگام تغذیه سیستم با کلروفرم چشمگیر بود. این یافته‌ها توسط نتایج ماروتا^۱ و همکاران کاملاً تأیید می‌گردند [۳۵]. این محققان گزارش نمودند که در بین گونه‌های منفی حاصل از تجزیه کلروفرم، یون‌های کلر به تنها یک و یا در ترکیب با مولکول‌های پایه همچون آب بر دیگر ترکیبات غلبه دارند.

در بین این محصولات کلر دار ایجاد شده، کلر و اسید کلریدریک محصولات دلخواه و به نسبت کم ضررتری هستند. این محصولات قابل حل در آب می‌باشند و با استفاده از یک اسکرابر آبی در پایین دست سیستم تلفیقی به طور کامل می‌توانند حذف گردند. به دلیل اینکه حلالیت تری کلرو استالدھید بالا است، این ترکیب نیز می‌تواند محصول دلخواهی باشد در حالی که تری کلرو بنزآلدھید را نمی‌توان محصول دلخواه تلقی

^۱- Marotta

- system. *Journal of Electrostatics*. 2015;73:80-88.
15. Guaitella O, Thevenet F, Guillard C, Rousseau A. Dynamic of the plasma current amplitude in a barrier discharge: influence of photocatalytic material. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2006;39(14):2964
 16. Tang X, Wang M, Feng W, Feng F, Yan K, editors. VOCs degradation with non-thermal plasma and Ag–MnO_x catalysis. International symposium on plasma chemistry; 2011.
 17. Kwong C, Chao CY, Hui K, Wan M. Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials. *Atmospheric Environment*. 2008;42(10):2300-11.
 18. Mista W, Kacprzyk R. Decomposition of toluene using non-thermal plasma reactor at room temperature. *Catalysis Today*. 2008;137(2):345-9.
 19. Oh JH, Mok YS, Lee SB, Chang MS. Destruction of HCFC-22 and distribution of byproducts in a nonthermal plasma reactor packed with dielectric pellets. *Journal of Korean Physical Society*. 2009;54:1539
 20. Hussain M, Russo N, Saracco G. Photocatalytic abatement of VOCs by novel optimized TiO₂ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 2011;166(1):138-49
 21. Sun Y, Zhou L, Zhang L, Sui H. Synergistic effects of non-thermal plasma-assisted catalyst and ultrasound on toluene removal. *Journal of Environmental Sciences*. 2012;24(5):891-6
 22. Encinas Á, Rivas FJ, Beltran FJ, Oropesa A. Combination of Black-Light Photo-catalysis and Ozonation for Emerging Contaminants Degradation in Secondary Effluents. *Chemical Engineering & Technology*. 2013;36(3):492-9.
 23. Feng F, Ye L, Liu J, Yan K. Non-thermal plasma generation by using back corona discharge on catalyst. *Journal of Electrostatics*. 2013;71(3):179-84.
 24. Dinh MN, Giraudon JM, Lamonié JF, Vandenbroucke A, De Geyter N, Leys C, et al. Plasma-catalysis of low TCE concentration in air using LaMnO 3+ δ as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;147:904-11.
 25. Tang X, Feng F, Ye L, Zhang X, Huang Y, Liu Z, et al. Removal of dilute VOCs in air by post-plasma catalysis over Ag-based composite oxide catalysts. *Catalysis Today*. 2013;211:39-43.
 26. Futamura S, Einaga H, Kabashima H, Hwan LY. Synergistic effect of silent discharge plasma and catalysts on benzene decomposition. *Catalysis Today*. 2004;89(1):89-95.
 27. Pekárek S. Non-thermal plasma ozone generation. *Acta Polytechnica*. 2003;43(6)
 3. Subrahmanyam C, Renken A, Kiwi-Minsker L. Novel catalytic non-thermal plasma reactor for the abatement of VOCs. *Chemical Engineering Journal*. 2007; 134: 78-83.
 4. Subrahmanyam C, Renken A, Kiwi-Minsker L. Catalytic non-thermal plasma reactor for abatement of toluene. *Chem. Eng. J.* 2010; 160: 677-682.
 5. Taghavirad SS, Davar H, Mohammadi MJ. The a study on concentration of BETX vapors during winter in the department of ports and shipping located in one of the southern cities of Iran. *Inte J Cur Life Sci*. 2014;4(9):5416-20.
 6. Ebrahimi H, Bahrami A, Jaleh B, Ghorbani Shahna F. Gaseous chlorobenzene degradation by a novel non-thermal plasma reactor. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2015; 24: 1871 -78.
 7. Preis S, Klauson D, Gregor A. Potential of electric discharge plasma methods in abatement of volatile organic compounds originating from the food industry. *Journal of Environmental Management*. 2013; 114: 125-138.
 8. Liang WJ, Ma L, Liu H, Li J. Toluene degradation by non-thermal plasma combined with a ferroelectric catalyst. *Chemosphere*. 2013; 92: 1390-1395.
 9. Subrahmanyam C, Renken A, Kiwi-Minsker L. Novel catalytic non-thermal plasma reactor for the abatement of VOCs. *Chemical Engineering Journal*. 2007; 134: 78-83.
 10. Chirokov A, Gutsol A, Fridman A. Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges. *Pure and Applied Chemistry*. 2005; 77: 487-495.
 11. Oh WC, Choi JG, Zhang FJ, Go YG, Chen ML. Synthesis of Expanded Graphite-Titanium Oxide Composite and its Photocatalytic Performance. *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2010;47(3):210-5.
 12. Karuppiah J, Reddy EL, Reddy PMK, Ramaraju B, Karvembu R, Subrahmanyam C. Abatement of mixture of volatile organic compounds (VOCs) in a catalytic non-thermal plasma reactor. *Journal of hazardous materials*. 2012;237:283-9.
 13. Karuppiah J, Karvembu R, Subrahmanyam C. The catalytic effect of MnO x and CoO x on the decomposition of nitrobenzene in a non-thermal plasma reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2012;180:39-45.
 14. Abedi K, Ghorbani-Shahna F, Jaleh B, Bahrami A, Yarahmadi R, Haddadi R. Decomposition of chlorinated volatile organic compounds (CVOCs) using NTP coupled with TiO₂/GAC, ZnO/GAC, and TiO₂-ZnO/GAC in a plasma-assisted catalysis



- ۹۳
28. Abedi K, Ghorbani-Shahna F, Jaleh B, Bahrami A, Yarahmadi R. Enhanced performance of non-thermal plasma coupled with TiO₂/GAC for decomposition of chlorinated organic compounds: influence of a hydrogen-rich substance. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2014;12(1):1-9.
 29. Lee WJ, Chen CY, Lin WC, Wang YT, Chin CJ. Phosgene formation from the decomposition of 1, 1-C₂H₂Cl₂ contained gas in an RF plasma reactor. *Journal of hazardous Materials*. 1996;48(1):51-67.
 30. Föglein KA, Szépvölgyi J, Szabó PT, Mészáros E, Pekker-Jakab E, Babievskaya IZ, et al. Comparative study on decomposition of CFCI₃ in thermal and cold plasma. *Plasma chemistry and plasma processing*. 2005;25(3):275-88.
 31. Vandenbroucke A, Morent R, De Geyter N, Leys C. Decomposition of Trichloroethylene with Plasma-catalysis: A review. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 2011;14(1):165-73.
 32. Nakagawa Y, Fujisawa H, Ono R, Oda T, editors. Dilute trichloroethylene decomposition by using high pressure non-thermal plasma: humidity effects. *Industry Applications Society Annual Meeting (IAS)*, 2010 IEEE.
 33. Iijima S, Nakamura M, Yokoi A, Kubota M, Huang L, Matsuda H. Decomposition of dichloromethane and in situ alkali absorption of resulting halogenated products by a packed-bed non-thermal plasma reactor. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2011;13(3):206-12.
 34. Mok Y, Lee SB, Oh JH, Ra KS, Sung BH. Abatement of trichloromethane by using nonthermal plasma reactors. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2008;28(6):663-76.
 35. Marotta E, Scorrano G, Paradisi C. Ionic reactions of chlorinated volatile organic compounds in air plasma at atmospheric pressure. *Plasma Processes and Polymers*. 2005;2(3):209-17.

The purification of chloroform vapors using a novel non-thermal plasma reactor in 2015

Hossein Ebrahimi¹, Abdulrahman Bahrami², Mahmoud Nasrollahzadeh³, Iraj Alimohammadi⁴, Babak Jaleh⁵, Kamal ad-Din Abedi⁶, Sayed hosein Tabatabaei⁷, Farshid Ghorbani Shahna*⁸

Received: 2016/05/25

Revised: 2016/12/16

Accepted: 2017/02/28

Abstract

Background and aims: One of the innovative technologies for air pollution control is non-thermal plasma. The dielectric barrier discharge reactor is one of the reactors that applied in non thermal plasma technology for air pollution control. In dielectric barrier discharge reactor, the distance between the electrodes for electric discharge is low and lead to increasing space velocity of the pollutant in the discharge zone. This increase in the velocity results in a decrease in the probability of collision of the produced active species with pollutant molecules, which consequently decreases the efficiency of pollutant degradation. The aim of this study was to design a new dielectric barrier discharge reactor for increase the dischrge gap zone.

Methods: The non-thermal plasma reactor employed in this study was made of quartz as a rectangular cube shape. In this reactor, the expanded graphite was used as the discharge electrode which was poured uniformly in the bottom of the reactor and a copper plate was on the outer surface of the reactor applied to play the role of the earth electrode. Chloroform removal efficiency as a function of flow rate, concentration of pollutants and applied voltage was investigated in this reactor. In addition, it was observed that the exhaust gas from the reactor contains nitrogen oxides, chlorine, hydrochloric acid, phosgene, trichlorobenzaldehyde and trichloroacetaldehyde.

Results: Results of the study showed that electrical discharge was created in larger discharge gap which resulted in space velocity decrease of pollutants in this region and caused to increase of chloroform degradation.

Conclusion: Flow rate increase lightly affected on the degradation which is owing to the adsorption property of the expanded graphite as well as an increase in discharge gap region.

Keywords: Expanded graphite, Non-thermal plasma, Dielectric barrier discharge reactor, Chloroform.

1. Assistant Professor, Occupational Health Research Center, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, 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, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Qom, Qom, Iran.
4. Associate Professor, Occupational Health Research Center, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences. Tehran, Iran.
5. Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.
6. 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
7. Master, Occupational Health Research Center, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
8. (**Corresponding auther**) 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.
fghorbani@umsha.ac.ir