



بررسی کاربردپذیری روش تخلیه پلاسمای سرد در حذف کربن مونوکساید هوا با استفاده از گاز پروپان

رسول یاراحمدی^۱، علی اصغر فرشاد^۲، علی اسرافیلی^۳، سمیه سلیمانی علیار^{۴*}

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۹/۱۷

تاریخ ویرایش: ۹۶/۰۶/۱۸

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۱/۱۸

چکیده

زمینه و هدف: در سال‌های اخیر، فناوری پلاسمای سرد علی‌رغم برخی چالش‌ها و محدودیت‌ها توانسته است نتایج مطلوب و موفقیت‌آمیزی در کنترل انتشارات منابع ساکن و متحرک کسب کند. آلاینده CO به عنوان یکی از گازهای سمی ناشی از انتشارات منابع متعدد بوده و مواجهه شاغلین با آن در محیط‌های داخلی و بیرونی از دغدغه‌های اصلی جهان امروزی می‌باشد. مطالعه‌ی حاضر با هدف حذف آلاینده CO بوسیله فناوری پلاسمای سرد با رویکرد بررسی نقش عوامل مهم مطرح در کارایی حذف آلاینده CO با در نظر گرفتن ملاحظات فنی و اقتصادی در طراحی راکتور انجام گرفته است.

روش بررسی: یک راکتور هم محور DBD متشکل از دو لوله‌ی متحدالمرکز درونی و بیرونی به‌عنوان ماده‌ی الکتریک و الکتروتدنگستن به‌عنوان کاتد (در مرکز) و ورقه فویل مسی در نقش آند (در بیرون) مورد استفاده قرار گرفت. عوامل مورد بررسی در این مطالعه، تأثیر دما، زمان ماند، گاز احیاء کننده و شدت جریان ناشی از ولتاژ منبع تغذیه بر روی کارایی حذف آلاینده بوده است. تعداد نمونه مورد بررسی بر اساس طراحی آزمایش و روش نمونه‌برداری برپایه‌ی روش استاندارد ASTM D5835 تعیین گردید. آزمایش‌ها در دو سطح و چهار سطح انجام گرفت و آنالیز داده‌ها و نتایج با استفاده از نرم‌افزار SPSS ویرایش ۲۲ انجام گرفت.

یافته‌ها: شرایط بهینه‌ی میانگین حذف کربن مونوکساید با کارایی حدود ۲۹-۲۸٪ برای ترکیب گازی با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت پروپان به کربن مونوکساید ۰/۰۵، زمان ماند ۰/۷۱ ثانیه و انرژی ورودی ویژه معادل ۱۴۰۰-۱۰۰۰ J/l از مهم‌ترین نتایج بدست آمده در تحقیق حاضر و از گزینه‌های مطلوب اولیه در تحقیقات آتی برای کاربردپذیری فناوری پلاسمای سرد می‌باشند.

نتیجه‌گیری: از بین عوامل مهم مورد بررسی، زمان ماند و دما تأثیر معنی‌داری بر کارایی حذف آلاینده نشان دادند درحالی‌که، به‌دلیل ساختار مولکولی-شیمیایی گاز CO و پیچیدگی شرکت طی واکنش‌های اکسیداسیون-احیاء در راکتور پلاسمای سرد حضور و غلظت گاز احیاءکننده پروپان در کارایی حذف نقش و تأثیر بسزایی را نشان نداده است. لذا، در نظر گرفتن عوامل مربوط به افزایش دانسته‌ی الکترون، ترکیب مخلوط گازی و ویژگی‌های هندسی در فاز طراحی می‌تواند نقش کلیدی در بهینه‌سازی شرایط دمایی و زمان ماند آلاینده ایفا کند.

کلیدواژه‌ها: آلودگی هوا، کربن مونوکساید، پلاسمای سرد، حذف، انتشار.

مقدمه

هیدروکربن‌ها (H.C) هستند و در میان آن‌ها CO، H.C و NO_x به دلیل اثرات مخرب بر سلامت شاغلین و محیط زیست باید حذف گردند [۳]. حذف مؤثر و کارآی گازهای خروجی از نقطه نظر هزینه و انرژی به کمک روش‌های مرسوم از جمله کاهش کاتالیتیک انتخابی (Reduction Selective Catalytic) (SCR) و فرایندهای اکسیداسیون و احیاء در راکتورهای مرسوم سخت و دشوار است. در سال‌های اخیر، تکنیک‌های کنترل آلودگی با استفاده از پلاسمای سرد به‌طور

کربن مونوکساید یکی از آلاینده‌های سمی هوا که به‌طور عمده در نتیجه احتراق ناقص سوخت‌های فسیلی منتشر می‌شود [۱] و یک پیش ماده‌ی ازون سطح زمین است که می‌تواند مشکلات تنفسی جدی را به دنبال داشته باشد [۲]. اجزای اصلی گاز خروجی وسایل نقلیه موتورهای بنزین سوز شامل؛ دی‌اکسید کربن (CO₂)، بخار آب (H₂O)، اکسیژن (O₂)، نیتروژن (N₂)، اکسیدهای نیتروژن (NO_x)، کربن مونوکساید (CO) و

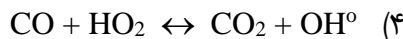
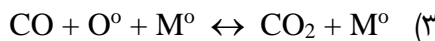
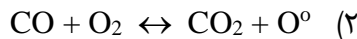
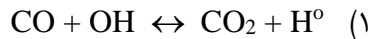
۱- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، مرکز تحقیقات آلودگی هوا، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

۲- استاد، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، مرکز تحقیقات بهداشت کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

۳- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

۴- نویسنده مسئول) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

برهمکنش مثبت پارامترهای فیزیکی، شیمیایی، دیمانسینیونی با هدف کاربردپذیری این فناوری نو برای واکنش‌های با مکانیسم ردوکس انجام گرفته است. واکنش‌های اکسیداسیون کربن مونوکساید: کربن مونوکساید مطابق واکنش‌های زیر اکسیداز می‌شود [۹]:



درک ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی پلاسمای تخلیه‌های مانع دی الکتریک (DBD_s^1) در تخریب آلاینده‌ها بسیار مفید و پراهمیت است. پلاσμα حالت بسیار معمول ماده در جهان است (حدود ۹۹٪ ماده قابل رؤیت در جهان متشکل از پلاσμα است) که به صورت یک گاز یونیزه کامل یا نسبی، متشکل از ذرات متعدد از قبیل الکترون‌ها، یون‌ها، رادیکال‌ها، اتم‌ها و مولکول‌ها است. معمولاً از حالت پلاσμα به‌عنوان حالت چهارم ماده یاد می‌شود [۱۰-۱۷]. مزیت عمده‌ی پلاسماهای غیرحرارتی نسبت به پلاسمای حرارتی کارایی شیمیایی بالای آن‌ها است. به این دلیل که عدم تولید گرما و یا تولید اندک گرما در پلاسماهای غیرحرارتی باعث می‌شود تا تقریباً تمام انرژی ورودی تبدیل به الکترون‌های پرانرژی گردد [۱۲]. از آنجایی که الکترون‌های حاضر در پلاسماهای غیرحرارتی بسیار پرانرژی می‌باشند (۱-۱۰ الکترون ولت) پلاسماهای غیرحرارتی منبع عالی رادیکال‌های آزاد فاز- گاز (رادیکال‌های اکسیژن، هیدروکسیل و هیدروژن) و سایر گونه‌های فعال می‌باشند که برای تخریب آلاینده‌ها سودمند هستند. پلاسمای تخلیه آرام اشاره به تخلیه‌هایی دارد که در فضای باز بین دو الکترود عایق شده که به یک منبع تغذیه ولتاژ بالا با جریان متناوب هستند وصل می‌شوند [۱۸]. موانع دی الکتریک در تخلیه‌های مانع دی الکتریک با کاهش دانسیته جریان و الکترون دمای گاز تخلیه را پایین نگه می‌دارند [۱۲].

گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته و یکی از فناوری‌های امید بخش برای کنترل آلودگی با کارایی انرژی بالاتر محسوب می‌شود. پلاσμα برای حذف گاز از سال ۱۹۸۰ مورد مطالعه قرار گرفته است. کاربردهای اولیه‌ی آن به واحدهای نیرو اختصاص داده شده بود. تحقیقات در زمینه تصفیه گاز خروجی خودروهای حمل و نقل نیز در اواسط دهه‌ی ۱۹۹۰ آغاز گردید و امروزه گسترش کاربرد فنی این فناوری با سرعت زیاد ارتباط نزدیکی با خصوصیات ویژه‌ی فناوری پلاσμα دارد. زیرا پلاسمای غیرتعادلی تولید شده در تخلیه‌های الکتریکی تحت فشار اتمسفری و دمای اتاق می‌تواند در تخریب دامنه‌ی وسیعی از آلاینده‌های هوا موفق باشد [۴].

در مطالعه‌ای که آقای یاراحمدی و همکاران با موضوع ملاحظات و کاربرد پلاسمای سرد به‌منظور حذف آلودگی هوا در سال ۸۸ بر روی احیاء و تبدیل اکسیدهای نیتروژن انجام دادند، عوامل دما، اختلاف ولتاژ، نسبت گاز احیاکننده به اکسیدهای نیتروژن بر روی کارایی تبدیل دارای تأثیر معنی‌دار بوده و زمان ماند تأثیر معنی‌داری را نشان نداد [۵]. در مطالعه‌ی خاسف و همکاران پلاσμα برای فرایند پردازش خروجی دیزلی به‌ویژه برای اکسیدهای نیتروژن در دمای پایین کارآتر معرفی گردید [۶]. برای حذف NO غلظت‌های اولیه پایین‌تر NO به دلیل هزینه انرژی پایین‌تر و کارایی حذفی بالاتر پیشنهاد شده است. زیرا در غلظت‌های اولیه بالاتر، دستیابی به حذف کامل آلاینده حتی در انرژی ورودی بالاتر به دلیل واکنش‌های برگشتی غیرممکن است. همچنین افزودن برخی افزودنی‌ها از قبیل آمونیاک و خانواده‌ی n-اکتان در راستای کاهش انرژی مصرفی و بالابردن کارایی حذف توصیه شده است [۷]. برهانی جبلی و همکاران در سال ۹۵ برهمکنش چهار عامل دما، ولتاژ، زمان ماند و غلظت ورودی CO را در دو سامانه گاز آرگون و هوای خشک مورد مطالعه قرار داده بودند که سامانه هوای خشک نتایج بهتری را نسبت به سامانه گاز آرگون به‌منظور حذف کربن مونوکساید نشان داده است [۸]. لذا، تحقیق حاضر با هدف شناسایی و تعیین عوامل مؤثر در

¹ Dielectric Barrier Discharges

مولکول آلاینده حذف شده بیان می‌شود. این هزینه به‌طور قابل ملاحظه‌ای به ترکیب مخلوط گازی بستگی دارد. زیرا ترکیب گازی نوع و مقدار رادیکال‌ها و واکنش‌های غالب حذف آلاینده را تعیین می‌کند [۷].

در مطالعات انجام گرفته برای حذف کربن مونوکساید توسط برخی محققین حذف بهینه و مطلوب کربن مونوکساید را تنها در صورت تلفیق با کاتالیست ذکر کرده‌اند. در مطالعه‌ی برهانی جلی و همکاران نیز حذف کربن مونوکساید با استفاده از NTP-DBD در سامانه هوای خشک گزارش شده است ولی در هیچ یک از مطالعات فوق صحبت از ملاحظات فنی-اقتصادی که در مرحله کاربرپذیری این فناوری می‌باشد به‌طور ویژه صحبت نشده است. لذا، رویکرد این مطالعه در نظر گرفتن عوامل کاربرپذیری این فناوری در مرحله طراحی با استناد به ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی محیط پلاسمای فعال در راستای افزایش نرخ واکنش و تعادل نسبی است که حذف بهینه و مطلوب CO را متأثر می‌سازد.

از جمله ملاحظات در نظر گرفته شده در این مطالعه، که جزء ویژگی‌های خاص و نوآوری تحقیق در اکسیداسیون CO می‌باشد عبارتند از:

در نظر گرفتن ویژگی‌های ترکیب مخلوط گازی می‌باشد که در تعیین نوع و مقدار رادیکال‌ها و واکنش‌های غالب در اکسیداسیون نقش حائز اهمیتی را از لحاظ هزینه انرژی دارند. به عبارتی می‌توان گفت، همان‌گونه که محیط پلاسمای فعال نقش اساسی در انجام واکنش‌های شیمیایی، افزایش برخوردهای غیرالاستیک و در نتیجه حذف ترکیب گازی دارند، مشخصات ترکیب گازی نیز در تأمین محیط پلاسمای فعال نقش کلیدی و مهمی دارد. از این‌رو، این مورد جزء ملاحظات طراحی راکتور تشکیل انتخابی رادیکال‌های هیدروکسیل بوده است. به عبارتی دیگر واکنش‌های شیمیایی مطلوب و مورد نظر از طریق واکنش‌دهنده‌های ورودی^۲ به سامانه قابل کنترل می‌باشند.

خصوصیات ویژه‌ی DBD^s، از قبیل شکل ساده، مصرف انرژی پایین، عمر طولانی، عملکرد آسان تحت دما و فشار محیط، گسترده‌ی وسیعی از کاربردهای تجزیه‌ای را پیشنهاد می‌دهد [۱۹]. بزرگ‌ترین مزایای DBD این است که آن‌ها نیازی به خلاء نداشته و در فشار اتمسفری عمل می‌کنند، همچنین نیازی به منبع تغذیه‌ی پیچیده ندارند و به آسانی ساخته می‌شوند [۱۳]. مبنای اصلی عملکرد در راکتور DBD-NTP به-کارگیری میدان الکتریکی پرانرژی بین دو الکترود است که توسط یک مانع برای تولید الکترون‌های اولیه با انرژی جنبشی بالا از یکدیگر جدا شده‌اند. هزینه‌ی انرژی عمدتاً بستگی به انتقال انرژی از یک منبع تغذیه به راکتور پلاسمای شکل الکترودها و کارایی واکنش‌های شیمیایی دارد [۲۰]. به‌طور کل، به‌کارگیری دی‌الکتریک دو مزیت عمده دارد: اول اینکه بار انتقالی توسط یک میکروتخلیه منفرد را محدود می‌کند و بنابراین از تشکیل قوس الکتریکی ممانعت می‌کند و ثانیاً میکروتخلیه را در سرتاسر سطح الکترود پخش می‌کند که احتمال برخورد بین الکترون و یون‌ها و مولکول‌های گاز را افزایش می‌دهد.

با توجه به توضیحات فوق توجه به یکسری ملاحظات فنی-اقتصادی در طراحی مهم می‌باشد. از جمله توجه به این حقایق که:

- ویژگی‌های تخلیه می‌تواند توسط دستگاه آزمایشگاهی به‌ویژه شکاف تخلیه، نوع و ترکیب ماده‌ی دی‌الکتریک تحت تأثیر قرار گیرد. پیوست الکترون^۱ با تشکیل گونه‌های متعدد یون منفی از قبیل O^- ، O_2^- ، یا O_3^- ، تخلیه را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲۱].

- دمای فاز گازی و دانسته‌ی الکترون به عوامل ورودی و ویژگی‌های الکتریکی بستگی دارد برای مثال افزایش غلظت گونه‌های هیدروکربن باعث کاهش دمای فاز گازی و نتیجتاً کاهش مقاومت الکتریکی فاز گاز یونیزه شده می‌گردد [۲۱].

- هزینه انرژی برحسب الکترون ولت به ازای هر

² Feeding

¹ Electron attachment

جدول ۱- ملاحظات طراحی مطالعه شرایط حذف کربن مونوکساید

| ردیف | متغیرها (واحد) | مقدار (گستره) | وسیله ی پایش و اندازه گیری |
|------|-------------------------------|------------------|----------------------------|
| ۱ | دما (°K) | ۲۹۸- ۳۸۳ | ترموکوپل |
| | فشار (torr) | ۷۶۹ | مانومتر U شکل |
| | زمان ماند (s) | ۰/۷۱، ۰/۲۸، ۰/۱۳ | محاسبه ی ریاضیاتی |
| | کربن مونوکساید (ppm) | ۲۰۰- ۲۵۰ | Testo 350 |
| | پروپان (ppm) | - ۲۵ | Testo 350 |
| | اکسیژن (%) | ۱۵ | Testo 350 |
| | رطوبت نسبی (%) | ۷ | Tenmars تایوان |
| | نیتروژن | تعادل | مانومتر و روماتر |
| | فرکانس (هرتز) | ۵۰ تا ۶۰ | مولتی متر Ziegler |
| ۲ | ولتاژ (کیلوولت) | ۱۰ تا ۱۳ | مولتی متر Ziegler |
| | جریان (میلی آمپر) | ۲۰ | مولتی متر |
| | طول مفید راکتور (cm) | ۱۷/۲ | کولیس |
| ۳ | قطر درونی کوارتز و پیرکس (cm) | ۰/۸ و ۰/۲ | کولیس |
| | قطر کاتد (cm) | ۰/۱۵ | کولیس |

گرفته است. حضور گاز احیاکننده پروپان به عنوان یک عامل در سرعت بخشیدن به واکنش های شیمیایی و کاهش مصرف انرژی نیز علاوه بر عامل دما جزء ملاحظات تحقیق حاضر است.

در واقع می توان گفت که تأثیر زمان ماند بر روی میزان انرژی مصرفی مستقیم و تأثیر دو عامل دما و گاز احیاکننده بر روی انرژی مصرفی غیر مستقیم و در نتیجه تأثیر بر روی واکنش های شیمیایی واکنش دهنده ها در ترکیب مخلوط گازی می باشد.

روش بررسی

در ابتدا محاسبات مربوط به راکتور پلاسمای با توجه به ملاحظات انرژی در کارایی حذف آلاینده CO و عوامل فیزیکی شیمیایی پلاسمای صورت گرفت. به طوری که پس از انجام محاسبات اولیه از جمله زمان ماند، حجم تخلیه، قطر و طول راکتور، تعیین مواد اولیه، راکتور مورد هدف طراحی و ساخته شد. جزئیات انجام کار به شرح زیر می باشد:

جهت ساخت راکتور مانع دی الکتریک، از دو لوله ی درونی (کوارتز) و بیرونی (پیرکس) در نقش ماده دی الکتریک، از سیم تنگستن به عنوان الکتروود درونی

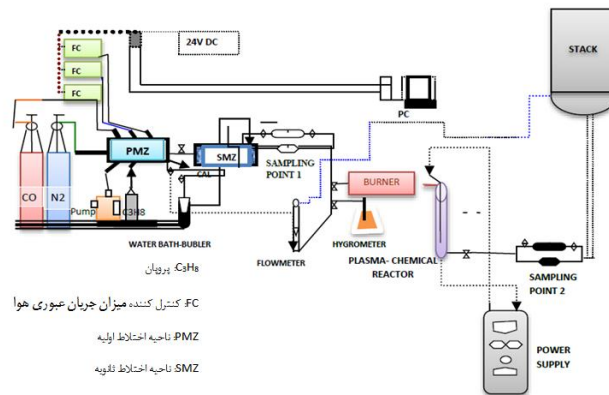
مؤلفه مهم دیگر، تأمین میدان الکتریک پرنرژی است. توجه به ویژگی های هندسی راکتور پلاسمای جمله انتخاب شکاف تخلیه^۱ مناسب و حجم مؤثر تخلیه در طراحی راکتور به عنوان عامل اصلی و کلیدی در کارایی بالای انتقال انرژی از منبع تغذیه به راکتور ملاحظه فنی - اقتصادی دیگر در طراحی بوده است.

یکنواخت سازی و یکپارچگی تخلیه ها به منظور حداکثر کارایی تخلیه و حداقل اتلاف تعداد میکروتخلیه ها و در نتیجه افزایش واکنش های شیمیایی مطرح در اکسیداسیون و حذف آلاینده از دیگر ملاحظات مهم و مطرح در تحقیق حاضر می باشد.

باتوجه به اینکه با افزایش زمان ماند به دلیل تأمین انرژی مصرفی جهت انجام واکنش های شیمیایی انرژی ورودی ویژه (SIE^۲) افزایش می یابد دما به عنوان یک عامل کمکی در بهینه سازی مصرف انرژی و بنابراین به عنوان یک عامل تعیین کننده کینتیک واکنش های درگیر در تعادل هیدروکسیل به ویژه برای برخورد های غیرالاستیک انتخاب گردید که نتیجه ی این ملاحظه نیز در تحقیق حاضر مورد بررسی و هدف کاربردی قرار

^۱ Gap discharge

^۲ Specific Input Energy



شکل ۱- نمای سامانه تولید مونوکسید کربن

به ترتیب سه فلوی ۳، ۱/۳ و ۰/۵ لیتر بر دقیقه بود استفاده گردید. برای پایش جریان گازی از فلومتر و روتامتر کالیبره شده استفاده گردید.

برای گازهای غنی از اکسیژن تولید رادیکال N اغلب در طی فرایند پلاسمای کرونا قابل چشم پوشی است؛ رادیکال‌های آغازین عمده O، OH، و H هستند که به‌طور عمده به O₂ برای تشکیل HO₂ از طریق واکنش می‌پیوندند.

محاسبه انرژی ورودی ویژه SIE^۲ یکی از مشکلات خیلی مهم در به‌کارگیری پلاسمای سرد برای کاربردهای کنترل انتشارات صنعتی و گازهای خروجی اتومبیل به حداقل رسانیدن مصرف انرژی در مقایسه با سایر فن‌آوری‌های رقیب است [۱۲]. از این رو، SIE یک عوامل مهم و کلیدی در برآورد انرژی مصرفی می‌باشد. SIE به صورت ترسیب انرژی تخلیه مورد بررسی است که می‌تواند به صورت انرژی ته‌نشین شده در واحد حجم گاز راکتور پلازما در شرایط استاندارد (25°C and 1 atm) تعریف شود [۲۲] و با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌گردد [۲۰، ۲۲-۲۷].

$$SIE (J/L) = \frac{P (\text{discharge power } (W))}{Q (\text{gas flow rate } (L/s))}$$

محاسبه درصد حذف آلاینده: بر اساس فرمول زیر کارایی تبدیل CO محاسبه گردید [۲۸].

(کاتد) و از فویل مسی در نقش آند استفاده گردید. در ورودی و خروجی راکتور از نگه‌دارنده‌های جنس PTFE استفاده گردید. گپ تخلیه بهینه در مطالعه برابر ۲ cm محاسبه و در طراحی مدنظر قرار گرفت. منبع تأمین انرژی مورد استفاده در این سامانه، از نوع منبع با ولتاژ بالا (H.V) متناوب بوده که خصوصیات جریان-ولتاژ آن در جدول ۱ ذکر شده است. سنجش و ارزیابی آلاینده هدف (CO) با کمک دستگاه Testo 350 در ورودی و خروجی راکتور بر اساس استاندارد ASTM D5835 به‌طور آنلاین صورت گرفت. ویژگی‌های منبع تغذیه، ابعاد هندسی راکتور و ویژگی‌های ترکیب گازی برای آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی در جدول ۱ بیان شده است و نمای سامانه تولید مونوکسید کربن که الگو گرفته از چیدمان آزمایش‌های مطالعه‌ی آقای یاراحمدی برای تصفیه‌ی اکسیدهای نیتروژن از هوا با استفاده از روش پلازما-شیمی می‌باشد در شکل ۱ آمده است.

همان‌گونه که از شکل ۱ مشاهده می‌شود، از سامانه نمونه‌برداری دینامیک برای انجام آزمایش‌ها استفاده گردید. از کپسول‌های تحت فشار کربن مونوکساید (با خلوص ۹۹/۹۹٪)، نیتروژن (با خلوص ۹۹/۹۹۹٪)، کپسول پروپان (با خلوص بالا) و پمپ نمونه بردی هوا (SKC) برای تأمین جریان گازی که در تحقیق حاضر

² Specific Input Energy

¹ High Voltage power supply

جدول ۲- نتایج اثرات اصلی فاکتورهای مورد مطالعه بر تبدیل کربن مونوکساید (راکتور پلاسما^{2k})

| متغیر مستقل | آزمون تبدیل کربن مونوکساید (CO- Conversion) | | | | |
|-----------------------------------|---|-----------------------|--------------|----------------|------------|
| | محدوده آزمایش | میانگین اثر تبدیل (%) | انحراف معیار | خطای استاندارد | درجه آزادی |
| دما (°C) | ۲۳ | ۵/۷۴ | ۰/۰۸ | ۰/۰۴۳ | ۷ |
| | ۸۰ | ۷/۹۶ | ۰/۰۵۷ | ۰/۰۲۳ | ۷ |
| زمان ماند (s) | ۰/۷۱ | ۱۰ | ۰/۰۷ | ۰/۰۳۵ | ۷ |
| | ۰/۱۳ | ۳/۷ | ۰/۰۶ | ۰/۰۳ | ۷ |
| C ₃ H ₈ /CO | ۰ | ۱۱/۱۷ | ۰/۰۷۱ | ۰/۰۳۵ | ۷ |
| | ۰/۱ | ۲/۵۳ | ۰/۰۲۸ | ۰/۰۱۴ | ۷ |

نتایج مربوط به آزمایش‌ها در سطح دوپایه (جدول ۲) نشان داده شده است، متغیرهای دما و نسبت گاز پروپان به CO با ضریب تأثیر مهم بالاتری در دو نوع سطح (دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و عدم حضور پروپان) و زمان ماند که تأثیرگذار بوده ولی سطح منتخب معنی‌داری تبدیل را در یک سطح نشان نمی‌دهد. لذا، آزمایشات در ۴^k بر این اساس انتخاب و طراحی شد.

بر اساس نتایج آزمایش‌های مربوط به بررسی عوامل مؤثر در حذف CO در چهار پایه تأثیر زمان ماند و دما بر روی کارایی حذف معنی‌دار می‌باشد. نتایج تحلیل داده‌های تحقیق حاضر به شیوه مقایسه زوجی متغیرها با سطح اطمینان ۹۵ درصد، اختلاف میانگین کارایی حذف CO را تحت تأثیر زمان ماند و دما نشان می‌دهد (به ترتیب دارای $p=0/004$ و $p=0/006$). حداکثر میانگین حذف گاز CO در زمان ماند ۰/۷۱ ثانیه و دمای ۱۱۰ °C به ترتیب معادل ۱۶/۶۴ و ۱۹ درصد می‌باشد (جدول ۳).

تأثیر مثبت دما بر نرخ تبدیل و حذف گاز CO را می‌توان به خاطر بهبود تجزیه ثانویه‌ی هیدروکربن‌ها در کنار افزایش سطح برخورد مولکول‌های فعال (رادیکال-ها) ناشی از دمای مناسب و کاهش ویسکوزیته جریان هوا در فضای راکتور بیان نمود [۲۹]. بهبود نرخ حذف گاز CO در نتیجه تأثیر مثبت زمان ماند را می‌توان به دلیل افزایش توان متوسط تخلیه‌ها در نتیجه افزایش زمان ماند تفسیر کرد به طوری که، توان متوسط، میانگین دانسته‌ی الکترون را تعیین می‌کند و دانسته‌ی الکترون

$$CO\ conversion = \frac{CO_{inlet} - CO_{outlet}}{CO_{inlet}} \times 100\%$$

حجم نمونه در تحقیق حاضر، بر اساس طراحی آزمایش (DOE¹) است. بدین منظور ابتدا اثر سه متغیر تحقیق (دما، زمان ماند و نسبت C₃H₈/CO) بر روی راندمان حذف کربن مونوکساید در دوپایه و سپس دو متغیر دما و نسبت C₃H₈/CO در ۴ پایه و متغیر زمان ماند در ۳ پایه مورد بررسی قرار گرفت. برای تحلیل داده‌ها از آنالیزهای آماری چندمتغیره (GLM²) و F-Test در نرم‌افزار SPSS ویرایش ۲۲ استفاده گردید.

یافته‌ها

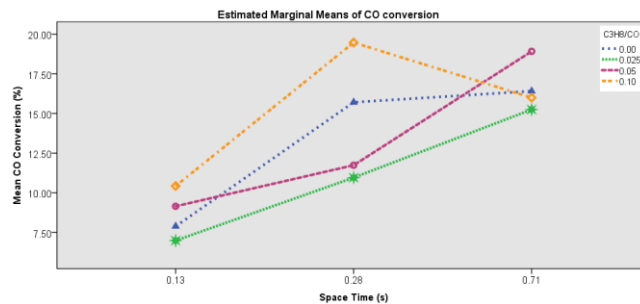
در این مطالعه، چینش‌های^۳ مختلفی از آزمایش‌ها را در مقیاس آزمایشگاهی، به منظور ارزشیابی تأثیر تخلیه‌های کارآی پلاسمای سرد بر روی تبدیل کربن مونوکساید انجام دادیم. تبدیل کربن مونوکساید در زمان‌های ماند مختلف، نسبت‌های متفاوت گاز احیاکننده به کربن مونوکساید در گستره دمایی متفاوت مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

نظر به تعیین محدوده آزمایش فاکتورهای اصلی تحقیق و همچنین انتخاب یا رد عوامل مؤثر بر تبدیل آلودگی CO در راکتور پلاسما، همان‌طور که در جدول

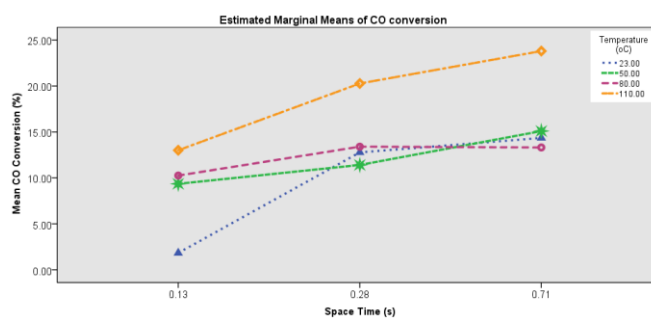
¹ Design Of Eperimental

² General Linear Model

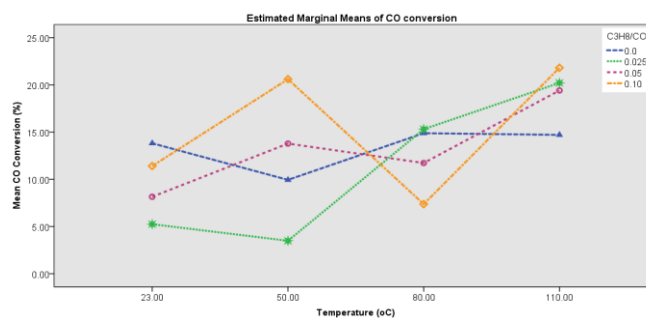
³ Set up



شکل ۲- نتایج برهمکنش زمان ماند و نسبت گاز احیا کننده به کربن مونوکساید بر میانگین کارایی حذف کربن مونوکساید



شکل ۳- نتایج برهمکنش زمان ماند و دما بر میانگین کارایی حذف کربن مونوکساید



شکل ۴- نتایج برهمکنش دما و نسبت گاز احیا کننده به کربن مونوکساید بر میانگین کارایی حذف کربن مونوکساید

آن نشان می‌دهد. اما با افزایش دما حضور پروپان با نسبت‌های مختلف بر کارایی حذف اثربخش می‌باشد. که علت این مورد نیز همان‌گونه که از شکل ۶ قابل استنباط است تجزیه پروپان در دمای نسبی بالا، ایجاد یون‌ها و رادیکال‌های واکنش‌پذیر و در نتیجه سرعت بخشیدن به انجام واکنش‌های شیمیایی تبدیل CO می‌باشد به طوری که بالاترین کارایی مربوط به دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد و با نسبت ۰/۱ پروپان به کربن مونوکساید می‌باشد که نشان‌دهنده نقش تجزیه هیدروکربن‌ها و رادیکال‌های مربوطه در واکنش تجزیه

نرخ‌های برانگیختگی و تفکیک مولکول‌ها در گاز را تعیین می‌کند [۳۰].

بر اساس نتایج تحلیل داده‌ها، اختلاف میانگین کارایی حذف CO متأثر از نسبت گاز احیا کننده به کربن مونوکساید می‌باشد ولی این تأثیر معنی‌دار نمی‌باشد ($P > 0.05$). حداکثر میانگین حذف گاز CO در نسبت گاز احیا کننده به کربن مونوکساید ۰/۱ معادل ۱۵/۳۰ درصد می‌باشد (جدول ۲).

در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد، عدم حضور پروپان در ترکیب گازی نتیجه بهتری را نسبت به شرایط حضور

جدول ۳- نتایج مقایسه زوجی متغیرها و F-test بر روی کارایی حذف کربن مونوکساید

| محدوده دما (°C) | میانگین اثر تبدیل (%) | P | زمان ماند (s) | میانگین اثر تبدیل | P | محدوده C ₃ H ₈ /CO | میانگین اثر تبدیل | P |
|-----------------|-----------------------|-------|---------------|-------------------|-------|--|-------------------|-------|
| ۲۵ | ۹/۷ | ۰/۰۰۳ | ۰/۷۱ | ۱۶/۶۴ | ۰/۰۰۳ | ۰ | ۱۳/۳۴ | ۰/۵۴۸ |
| ۵۰ | ۱۲ | ۰/۰۲۱ | ۰/۲۸ | ۱۴/۴۷ | ۰/۰۲۶ | ۰/۰۲۵ | ۱۱/۰۶ | ۰/۱۹۹ |
| ۸۰ | ۱۲/۳ | ۰/۰۲۸ | *۰/۱۳ | ۸/۶۱ | | ۰/۰۵ | ۱۳/۲۷ | ۰/۵۳۵ |
| ۱۱۰* | ۱۹ | | | | | ۰/۱* | ۱۵/۳ | |

* معیار مقایسه با سطوح دیگر: در مقایسه ی زوجی، مقدار یک سطح با مقادیر سایر سطوح آن فاکتور مقایسه می‌شود در نتیجه مقابل مقداری که خود به عنوان معیار مقایسه انتخاب گردیده است عددی درج نمی‌گردد برای مثال دمای سطح ۱۱۰ °C معیار مقایسه با سایر سطوح (به ترتیب، ۲۵، ۵۰ و ۸۰ درجه سانتی گراد) قرار گرفته است. به عبارتی دمای ۱۱۰ °C با دمای ۲۵ °C، دمای ۱۱۰ °C با دمای ۵۰ °C و دمای ۱۱۰ °C با دمای ۸۰ °C.

جدول ۴- تاثیر متغیرهای ثابت مطالعه بر کارایی کلی تبدیل کربن مونوکساید

| متغیر ثابت | نرخ تبدیل CO (%) | P | F | خطای استاندارد |
|---------------|------------------|-------|-------|----------------|
| دما (°C) | ۰/۱۳۲ | ۰/۰۰۶ | ۴/۸۲۸ | ۰/۰۲۱ |
| زمان ماند (S) | ۰/۱۳۲ | ۰/۰۰۳ | ۶/۶۱۷ | ۰/۰۲۵ |
| نسبت CH/CO | ۰/۱۳۲ | ۰/۴۶۶ | ۰/۸۶۷ | ۰/۰۳۲ |

مورد مطالعه در جدول ۴ آمده است. همان گونه که از جدول مذکور قابل استنباط است، خطای استاندارد نتایج به دست آمده حاکی از وجود خطای برآورد کمتر است و نشان دهنده همبستگی بیشتر بین متغیر وابسته (نرخ تبدیل CO) و متغیرهای مستقل است.

در مطالعات انجام گرفته توسط برخی محققین هدف نشان دادن اثر هم‌افزایی تلفیق پلاسمای کاتالیست در راستای اکسیداسیون کربن مونوکساید بوده است و کارایی حذف آلاینده با در نظر گرفتن شرایط بهینه و مطلوب از لحاظ مصرف انرژی که یکی از عوامل کلیدی و برجسته در انتخاب به کارگیری فناوری می‌باشد، مورد هدف مطالعه بوده است.

با توجه به اینکه هدف از تحقیق حاضر در نظر گرفتن ملاحظات فنی اقتصادی در حذف آلاینده بوده است لذا، با رویکرد به ملاحظات مصرف انرژی کارایی حذف آلاینده در ۵ منطقه (مجموع پیک‌های اولیه در هر منطقه) بر اساس میزان SIE مصرفی طبقه‌بندی گردید. در منطقه ۱، کارایی تبدیل کربن مونوکساید بین ۱۰-۰ درصد است که مطلوب و مورد هدف این تحقیق نمی‌باشد.

در منطقه ۲، کارایی تبدیل بین ۲۰-۱۰ درصد و با

می‌باشد.

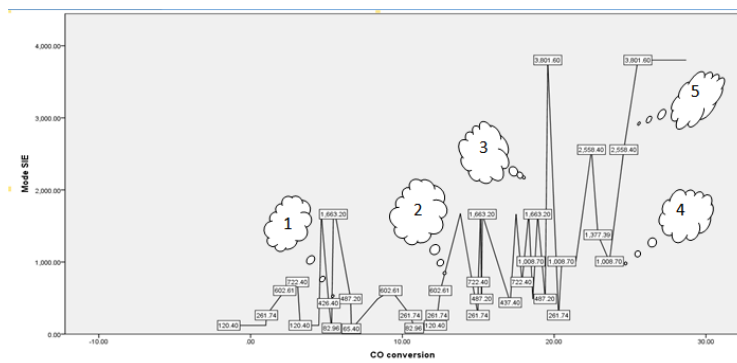
با افزایش زمان ماند میزان پروپان زیادی مصرف می‌شود. نتایج برهمکنش زمان ماند و نسبت گاز احیاکننده به کربن مونوکساید بر میانگین کارایی حذف کربن مونوکساید (شکل ۲) نیز تأثیر مثبت حضور گاز پروپان بر کارایی حذف را نشان می‌دهد.

نتایج برهمکنش زمان ماند و دما بر میانگین کارایی حذف کربن مونوکساید (شکل ۳) نیز تأثیر مثبت افزایش دما به‌ویژه در زمان‌های ماند کمتر را تأکید می‌کند.

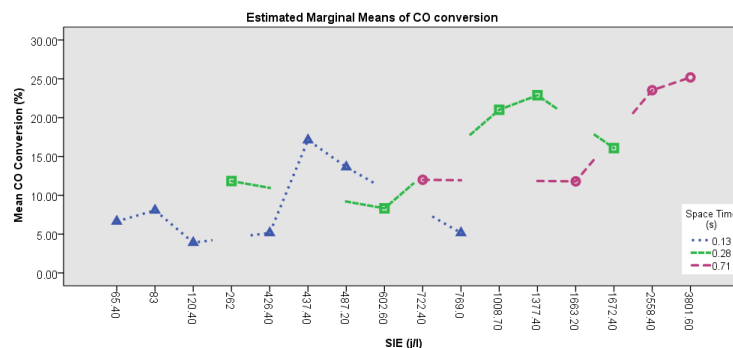
بحث و نتیجه‌گیری

در تحقیق خاسف و همکاران در محدوده ۲۴۰ °C - ۴۰ نیز افزایش کارایی متأثر از افزایش درجه حرارت تأکید شده است [۲۲]. در مطالعه‌ی Kirkpatrick و همکاران حداکثر تبدیل CO با استفاده از تکنیک پلاسمای تنها در شرایط دمای تحت کنترل ۲۳ °C معادل ۵ درصد گزارش شده است و در دمای ۲۳۰ °C معادل ۱۰ درصد گزارش شده است. شایان ذکر است که در مطالعه پاتریک دمای خروجی راکتور در این مطالعه اندازه‌گیری شده است (۳۱).

میانگین نرخ کلی تبدیل CO متأثر از متغیرهای ثابت



شکل ۵- حذف کربن مونوکساید متأثر از مصرف انرژی



شکل ۶- برهمکنش زمان ماند بر مصرف انرژی در کارایی حذف کربن مونوکساید

تأثیر زمان ماند بر روی SIE معنی‌دار ($p=0/000$) می‌باشد. به طوری که با افزایش زمان ماند (کاهش میزان جریان عبوری هوا) میزان SIE مصرفی به طور معناداری افزایش می‌یابد (شکل ۶). که این مشاهده در مطالعه‌ی آقای خاسف و همکاران نیز گزارش شده است [۲۲]. در حقیقت، با افزایش زمان ماند علاوه بر افزایش کارایی حذف میزان انرژی مصرفی نیز افزایش می‌یابد.

بررسی عوامل کلیدی در حذف کربن مونوکساید با استفاده از فناوری پلاسمای سرد در مقیاس آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفت. از اهداف اصلی این مطالعه حذف بهینه‌ی کربن مونوکساید با در نظر گرفتن ملاحظات طراحی راکتور به منظور کارایی بالای حذف در کنار مصرف انرژی و بررسی نقش گاز احیاکننده در افزایش کارایی تبدیل بوده است. شکاف تخلیه یکی از عواملی هست که می‌تواند در بهبود کارایی تبدیل و کاهش مصرف انرژی مهم باشد. همچنین انتخاب زمان

SIE بین ۱۵۰۰-۶۰۰ می‌باشد که از نظر مصرف انرژی خوب است ولی مطلوب تحقیق حاضر نیست زیرا کارایی هنوز به حد کافی نرسیده است (کارایی کمتر از ۲۰ درصد).

در منطقه ۳، کارایی همان ۲۰ درصد بوده ولی مصرف انرژی به صورت ناگهانی افزایش یافته است. به خاطر عدم ثبات و افزایش لحظه‌ای مصرف انرژی این محدوده نمی‌تواند منطقه بهینه برای تبدیل و مصرف انرژی باشد.

منطقه ۴، کارایی حدود ۲۵-۲۴٪ و مصرف SIE برابر ۱۴۰۰-۱۰۰۰ یکی از گزینه‌های مطلوب تا این مرحله است.

منطقه ۵، از لحاظ ثبات مصرف انرژی همانند منطقه ۳ ولی از نظر کارایی حذف ممکن است بالای ۳۰٪ را هم محقق نماید. این محدوده همان مرز یافته‌های تحقیق حاضر با اهداف تحقیقات آتی خواهد بود.

Three-way catalysts: past, present and future. 2012.

4. Yarahmadi R, Aliyar SS. Innovative technologies for control of air pollution with optimize energy use. 3 rd congress Innovative technologies in chemistry in Iran. http://www.civilica.com/Paper-TCPCO03-TCPCO03_178.html; 1395.

5. Yarahmadi R, Mortazavi SB, Omidkhan M, Asilian H, Khavanin A. Effective agents for refining of NO₂ in cold plasma reactor. *Sci Technol Environ*. 2009;11(4):25-40.

6. Khacef A, Cormier JM, Pouvesle JM, Van TL. Removal of Pollutants by Atmospheric Non Thermal Plasmas. arXiv preprint arXiv:08105432. 2008.

7. Penetrante B, Vogtlin G, Bardsley J, Vitello P, Wallman P, editors. Application of non-thermal plasmas to pollution control. Proc 2nd Int Plasma Symp World Progress in Plasma Appl, Palo Alto, California; 1993.

8. Borhani Jebeli B, Golbabaei F, Ghorbanzadeh A, Yarahmadi R. Elimination of carbon monoxide using non _ thermal plasma technique. *Iran Occup Health*. 2016;13(3):1-11 [Persian].

9. Flagan RC, Seinfeld JH. Fundamentals of air pollution engineering: Courier Corporation; 2013.

10. Yarahmadi R, Mortazavi S, Moridi P. Development of Air Treatment Technology Using Plasma Method. *Int J Occup Hyg*. 2015;4(1):27-35.

11. Sourabh Bisht BN, Upendra Mohan Bhatt, Pankaj Joshi. Plasma Applications for Environmental Protection. *Int J Engin Adv Technol*. 2014;3(5).

12. Părvulescu VI, Magureanu M, Lukes P. Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids: John Wiley & Sons; 2012.

13. Ikaunieks J, Mezmale L, Zandekis A, Pubule J, Blumberga A, Veidenbergs I. Non-thermal plasma for VOC treatment in flue gases. *Sci J Riga Technic Uni Environ Climate Technol*. 2011;6(1):31-7.

14. Yarahmadi R, Mortazavi SB, Omidkhan MR, Asilyan H, Moridi P. Examination of the Optimized Conditions for the Conversion of NO_x Pollution in DBD Plasma Reactor. *Iran J Chem Chem Eng Vol*. 2010;29(1).

15. Subrahmanyam C. Catalytic non-thermal plasma reactor for total oxidation of volatile organic compounds. *Ind J Chem*. 2009;48(8):1062.

16. Kim HH. Nonthermal plasma processing for air pollution control: a historical review, current issues, and future prospects. *Plasma Proc Polymer*. 2004;1(2):91-110.

ماند مناسب با توجه به خصوصیات فیزیکی شیمیایی ترکیب گازی مورد مطالعه و واکنش‌های دخیل در محیط پلاسما عامل کلیدی دیگر به شمار می‌آید. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که عوامل کلیدی مطرح، عملکرد بالای راکتور و کارایی حذف آلاینده نسبی بوده و متأثر از ملاحظات طراحی راکتور، هندسی، ویژگی‌های جریان گازی می‌باشد. بر اساس تحلیل آماری مقایسه زوجی و F-Test، از بین عوامل مهم مورد بررسی، زمان ماند و دما تأثیر معنی‌داری بر کارایی حذف آلاینده نشان دادند ($p < 0.05$) در حالی که نتایج ناشی از تأثیر نسبت گاز احیاء کننده به CO معنی‌دار نمی‌باشد ($p > 0.05$).

پیشنهادها: در راستای افزایش انتخاب پذیری واکنش‌های شیمیایی دخیل در پلاسمای فعال و بهینه‌سازی بیشتر مصرف انرژی پلاسمای سرد ترکیب تخلیه‌های پلاسما با یک کاتالیست جهت تبدیل آلاینده‌های سمی از جمله کربن مونوکساید به محصولات مطلوب‌تر می‌تواند بسیار مفید در نظر گرفته شود. به‌ویژه اگر هدف تبدیل به کربن دی اکساید باشد. احیای اکسیدهای نیتروژن و حذف مواد ذره‌ای در نتیجه‌ی اکسیداسیون کربن مونوکساید و هیدروکربن‌های نسوخته با استفاده از این راکتور طراحی شده برای دمای بالای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد توصیه می‌گردد. چرا که در مراحل طراحی راکتور این موارد نیز در نظر گرفته شده است.

مطالعه و بررسی بیشتر نقش حضور گاز احیاءکننده‌ی پروپان در انتخاب پذیری بیشتر به سمت محصول خاص پیشنهاد می‌شود.

منابع

1. Kim H, Tsubota S, Daté M, Ogata A, Futamura S. Catalyst regeneration and activity enhancement of Au/TiO₂ by atmospheric pressure nonthermal plasma. *Appl Catalysis*. 2007;329:93-8.
2. Royer S, Duprez D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides. *Chem Cat Chem*. 2011;3(1):24-65.
3. Guillén Hurtado N, Rico Pérez V, García García A, Lozano Castelló D, Bueno López A.

- CuO/CeO₂-Co₃O₄. *Adv Chem Engin Sci*. 2013;3(04):15.
29. Zou JJ, Liu CJ. Utilization of Carbon Dioxide through Nonthermal Plasma Approaches. *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*. 2010:267-90.
30. Wang Z. Reaction mechanism of NO_x destruction by non-thermal plasma discharge. 1999.
31. Kirkpatrick MJ, Odic E, Leininger JP, Blanchard G, Rousseau S, Glipa X. Plasma assisted heterogeneous catalytic oxidation of carbon monoxide and unburned hydrocarbons: Laboratory-scale investigations. *Appl Catalysis B: Environ*. 2011;106(1):160-6.
17. Stamate E. Plasma-Based Depollution of Exhausts: Principles, State of the Art and Future Prospects. 2011.
18. Cal MP, Schluep M. Destruction of vocs using non-thermal plasmas. 2000.
19. Li C, Liu R, Lü Y, Hou X, Wu P. Exploration of nano-surface chemistry for spectral analysis. *Chin Sci Bull*. 2013;58(17):2017-26.
20. Raju BR, Reddy EL, Karupiah J, Reddy PMK, Subrahmanyam C. Catalytic non-thermal plasma reactor for the decomposition of a mixture of volatile organic compounds. *J Chem Sci*. 2013;125(3):673-8.
21. Aubry O, Met C, Khacef A, Cormier J. On the use of a non-thermal plasma reactor for ethanol steam reforming. *Chem Engin J*. 2005;106(3):241-7.
22. Leray A, Guy A, Makarov M, Lombaert K, Cormier JM, Khacef A. Plasma-Assisted Diesel Oxidation Catalyst on Bench Scale: Focus on Light-off Temperature and NO_x Behavior. *Top Catalysis*. 2013;56(1-8):222-6.
23. Opalinskaa T. Cold Plasma Reactor with dielectric barrier discharge. *Industrial Chemistry Research Institute, Rydygiera*. 2002;8(01):793.
24. 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. *J Environ Health Sci Eng*. 2014;12(1): 119.
25. Yu S, Liang Y, Sun S, Zhang K, Zhang J, Fang J. Vehicle Exhaust Gas Clearance by Low Temperature Plasma-Driven Nano-Titanium Dioxide Film Prepared by Radiofrequency Magnetron Sputtering. *PloS one*. 2013; 8(4):e59974.
26. Brandenburg R, Barankova H, Bardos L, Chmielewski AG, Dors M, Grosch H, et al. Plasma-based depollution of exhausts: principles, state of the art and future prospects. *Monitoring, control and effects of air pollution: In Tech*; 2011.
27. Sivachandiran L, Karupiah J, Subrahmanyam C. DBD plasma reactor for oxidative decomposition of Chlorobenzene. *Int J Chem Reactor Engin*. 2012;10(1).
28. Aunbamrung P, Wongkaew A. Effect of Cu Loading to Catalytic Selective CO Oxidation of

The utilization of non-thermal plasma technology in carbon monoxide removal using propane gas

Rasoul Yarahmadi¹, Aliasghar Farshad², Ali Esrafiy³, Somayeh Soleimani- Alyar*⁴

Received: 2017/04/07

Revised: 2017/09/09

Accepted: 2017/12/08

Abstract

Background and aims: Non-thermal plasma could have yielded desirable and successful results, in particular, in emission control of mobile and stationary sources. CO pollutant, which is emitted from various emission sources is a toxic gas and employee exposure at indoor and outdoor workplaces is one of the main world challenges. The approach of present study is to investigate the key performance parameters of non-thermal plasma in CO treatment efficiency by considering techno-economic considerations at reactor design.

Methods: A coaxial reactor composed of two inner (quartz) and outer (pyrex) tubes as dielectric material, tungsten electrode as cathode and copper foil as anode material has been used. In this study, we have investigated the parameters of temperature, space time, reductant gas, and current intensity of power supply voltage on removal efficiency of the pollutant. Sampling was based on an experimental design (i.e. in two and four levels) and ASTM D5835 standard method. Data were analyzed through SPSS software v. 22.

Results: The mean conversion of 28- 29% for carbon monoxide is achieved under optimum conditions by temperature of 110 °C, propane to carbon monoxide ratio of 0.05 and SIE of 1000- 1400 j/l. This is one of the main results of present research and suitable primary alternatives at future researches to utilize non-thermal plasma technology.

Conclusion: The key parameters of space, time and temperature have been shown to have significant effect on removal efficiency of pollutant. While, due to molecular-chemical structure of CO gas and complexity of participation during redox reactions in NTP reactor, the presence and concentration of propane gas had no significant effect on treatment efficiency. Thus, consideration of relevant parameters of electron density, gas mixture properties, and geometric characteristics in designing step could play key role in optimization of temperature conditions and pollutant space and time.

Keywords: Air pollution, Carbon monoxide, Non-thermal plasma, Removal, Emission.

1. Professor, Department of Occupational Safety and Health, Air Pollution Research Center, Iran University Medical Science, Hemmat Highway, Tehran, Iran.

2. Professor, Department of Occupational Safety and Health, Occupational Health Research Center (OHRC), Iran University Medical Science, Tehran, Iran.

3. Professor, Department of Environmental Health, Iran University Medical Science, Tehran, Iran.

4. (**Corresponding author**) MSc student, Department of Occupational Safety and Health, Iran University Medical Science, Tehran, Iran. somaieh_soleimani@yahoo.com