



Investigating the effect of the shape and materials used in the non-thermal plasma reactor with the combined process of Tio₂ and ZnO nanophotocatalysts in the removal of sulfur dioxide

Dariush Shahbazi, PhD candidate, Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

• **Seyed Alireza Hajiseyed Mirzahosseini**, (*Corresponding author), Associate Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. Mirzahosseini@gmail.com

Shahrooz Saviz, Professor, Department of Physics, Plasma Physics Research Center, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Homayon Ahmadpanahi, Professor, Department of Chemistry, College of Basic Sciences, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract

Background and aims: The removal of sulfur dioxide from industries and the environment to reduce occupational exposure is one of the important issues in pollutant control. This study aims to improve the performance of sulfur dioxide removal in the combined process of non-thermal plasma and nano photocatalysts.

Methods: Two different reactor shapes were used in the experiments: rectangular with steel as the cathode and metal mesh as the anode, and cylindrical with copper and steel materials as the cathode. Photocatalysts were loaded as IPC and in the second reactor. The measurement of SO₂ was done with the Testo 350 device, and the analytical method was done with the NIOSH 6004 standard method. The collected information and data were analyzed with SPSS and R software.

Results: SO₂ removal has an inverse relationship with increasing flow rate and a direct relationship with increasing voltage. Increasing the residence time to 1.1 seconds increased the removal efficiency. Among all tested compounds, the highest average efficiency of SO₂ removal was observed in the Series+TiO₂ (97.3%) and Series+ZnO (94.3%) methods.

Conclusion: Among the important and investigated factors, voltage and residence time had a significant effect on improving the removal efficiency. Due to the removal of pollutants in a short period, the low cost of small-scale reactor construction, and the use of cheap, simple, and readily available photocatalysts, the present method is efficient in the field of SO₂ removal.

Conflicts of interest: None

Funding: None

Keywords

Sulfur dioxide

NonThermal plasma

Nano photocatalyst

Air pollution

Occupational exposure

Received: 2024/09/16

Accepted: 2024/12/8

INTRODUCTION

Sulfur dioxide is a colorless and poisonous gas with a pungent smell. It is known as one of the main air pollutants in the world, and exposure to it has serious effects on human health. As a result of the direct release of sulfur dioxide in the work environment and ambient air, and as a result of the occupational and environmental exposure of workers, a large number of them are facing the risk of adverse effects of sulfur dioxide on health. According to the latest review, OSHA has declared the SO₂ exposure limit to be 5 PPM and the environmental exposure limit to be 0.14 PPM. The creation of acid rains, photochemical smog, effects on human and animal health, and other harmful environmental effects have made sulfur dioxide (SO₂) known as one of the most dangerous environmental problems in the world today. Considering the importance of the mentioned cases, the removal of sulfur dioxide from industries and the environment to reduce the occupational and general exposure of workers and the general public is one of the important issues in controlling pollutants, and many researchers have conducted research in this field.

One of the new and efficient technologies used in recent decades to remove air pollutants is non-thermal plasma technology. The advantages of a non-thermal plasma system with dielectric barrier discharge (DBD) are that there is no need for a vacuum, no need for complex energy sources, high chemical activity, short reaction time, low operating costs, and an easy design method. On the other hand, using nano photocatalysts is a suitable method to remove pollutants, including sulfur dioxide. In the meantime, TiO₂ and ZnO nano photocatalysts are two suitable nano photocatalysts for removing pollutants that have been used in many types of research. Despite the great advantages of both mentioned methods, each of these methods alone

has disadvantages, so researchers have proposed the combined method of photocatalysts and cold plasma to solve these disadvantages. In the current study, the effects of materials used as dielectric as well as the shape and geometry of the reactor in SO₂ removal with and without the presence of nanophotocatalysts have been investigated to determine the best removal efficiency.

METHODOLOGY

The schematic view of the cold plasma device (DBD) setup is shown in Figure (1). This system includes a cold plasma device, high voltage energy supply source, gas feeding system, and measuring device.

The SO₂ output from the reactor was measured with a continuous analyzer Testo 350 made in Germany with a measurement range of 0-5000 ppm and an accuracy of 10 ppm. The measuring instrument was calibrated before performing all of the tests. The required voltage was provided by the direct power supply system, whose voltage ranged from 1-30 kV. The temperature of the reactor was between 20-50 °C. A variac (OMGV 15kV) was applied to control the voltage. The frequency employed in all of the experiments was 50-60 Hz. TiO₂ nanophotocatalyst was prepared from anatase type with 99% purity and ZnO nanophotocatalyst with 99% purity and 10-30 nm size. Based on BET analysis (Asap2020, Micrometrics, USA), TiO₂ and ZnO benefited from specific surface areas of 200-240 and 20-60 m²/g, respectively. The characteristics of the catalysts were determined by applying the X-ray diffraction (XRD) method (P1W730, Philips, Holland) and scanning electron microscope (SEM) (Vega3, Tescan, CZECH) (Fig. 1). The XRD results included Nb (82), S (128), Ca (75), Si (116), Mg (67), and Al (19) for TiO₂, as well as Pb (9), Mn (5), and Cu (3) for ZnO.

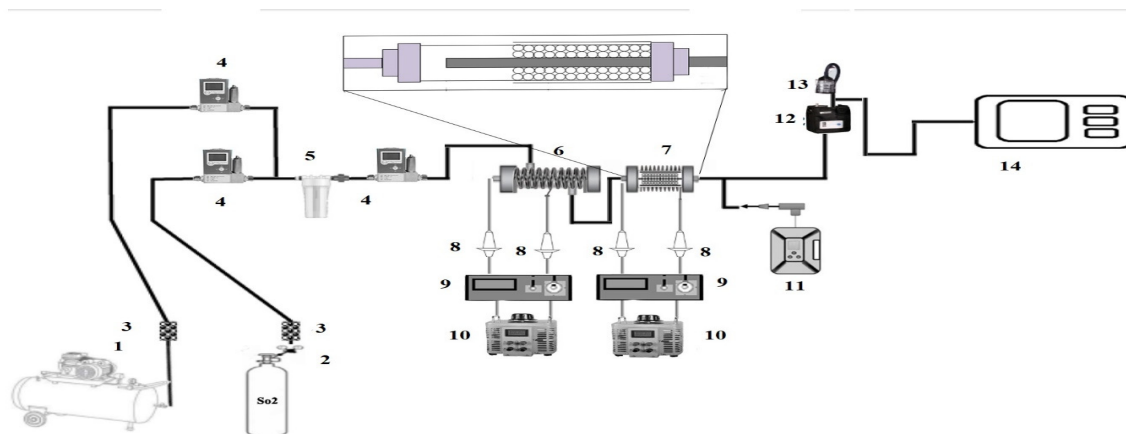


Fig. 1. 1. Compressor 2. SO₂ Cylinder 3. Silica Gel 4. Mass Flow Controller (MFC) 5. Mix Chamber 6. Reactor 1 7. Reactor 2 8. High Voltage Probe 9. High Voltage Power Supply 10. Variac 11. Testo 350 12. Personal Sampling Pump 13. Cassette and filter 14. Ion chromatography

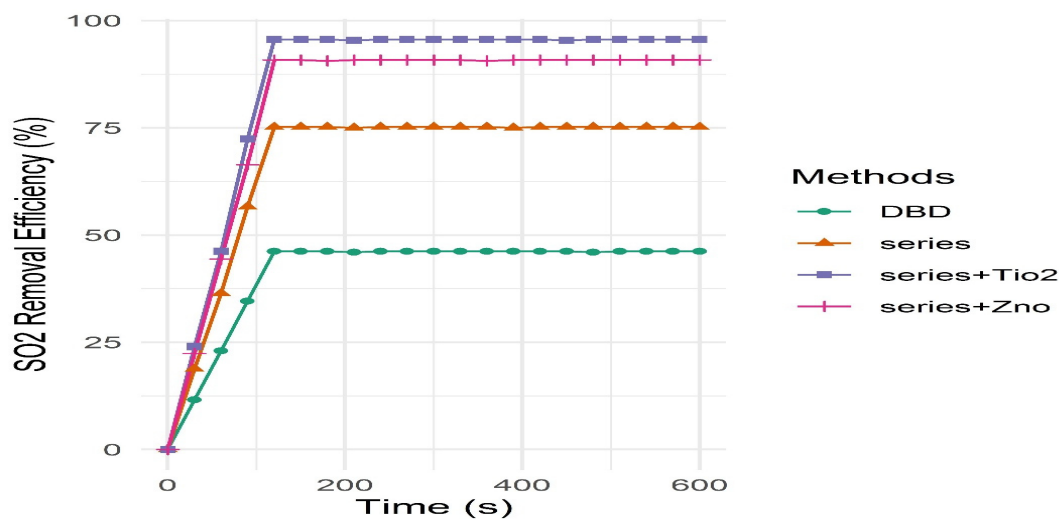


Fig. 2. Sulfur dioxide removal efficiency over time by different types of methods in special conditions including inlet concentration of 500 ppm, flow rate of 3 liters per minute, and voltage of 15 kV

In this study, the effect of dielectric barrier discharge (DBD) methods on research outcomes, including sulfur dioxide (SO₂) removal efficiency, output concentration, energy efficiency, and specific energy density (SED), was investigated. These studies were done based on input concentration, flow rate, voltage, and residence time on 45 final data points. The collected information and data were analyzed with the help of SPSS and R software. Removal efficiency (η_{SO_2} , %), specific input density (SED, j/l), and energy efficiency (EY, gr/kWh) were calculated according to the following formulas:

1. $\eta_{SO_2} = (C_{in} - C_{out}) / C_{in} \times 100$
2. $SED (j/l) = P (w) \times 60 / Q (lpm)$
3. $EY (g/kWh) = (C_{in} - C_{out}) / SED (j/l)$

In these formulas, C_{in} is the input concentration when the reactor is off in ppm, C_{out} is the output concentration when the reactor is on in ppm, P is the discharge power in watts, and Q is the airflow rate inside the reactor in liters per minute. Experiments were performed at ambient temperature and pressure. The maximum recorded temperature was 32 degrees Celsius. The residence time of air-containing pollutants in the reactor was related to different factors such as reactor length and flow rate, which ranged from 0.45 to 1.1 seconds.

The plasma reactors used in this study were four reactors in two cylindrical and rectangular shapes as described below. Two cylindrical reactors were used in series in item 5.

1. Rectangular reactor: Length 49 cm and width 33 cm. The external electrode material is steel mesh with dimensions of 35 cm and 26 cm. The internal electrode material is stainless steel with a thickness of 3 mm and dimensions of 49 cm and 33 cm. The external dielectric material is Pyrex.

2. Cylindrical reactor with Pyrex dielectric:

Outer tube with a length of 36 cm, a diameter of 44 mm, and a thickness of 1.6 mm. Inner tube with a length of 40 cm, a diameter of 34 mm, and a thickness of 1.4 mm. Pyrex dielectric material, steel central electrode material (stainless steel with a diameter of 1 mm), and external electrode material is copper wire.

3. Cylindrical reactor with copper inner tube:

Outer tube length 36 cm, diameter 44 mm, and thickness 1.6 mm. Inner tube with a length of 40 cm, a diameter of 35 mm, and a thickness of 1.2 mm.

4. Cylindrical reactor with steel inner tube:

Outer tube with a length of 38 cm, a diameter of 40 mm, and a thickness of 3 mm. Inner tube with a length of 47 cm, a diameter of 30 mm, and a thickness of 5 mm.

5. Series configuration:

Item 2 and item 4 were used in series, and the photocatalysts were loaded separately in the second reactor.

RESULTS

The time trend of SO₂ removal efficiency over 10 minutes with the materials of a cylinder with copper interior, cylinder with steel interior, Pyrex cylinder, rectangular reactor, and series reactor, which includes an inlet concentration of 100 ppm, flow rate of 3 liters per minute, and voltage of 15 kV, has been determined. The series material has the greatest effect on the increasing process of SO₂ removal, with a difference compared to others; its removal efficiency increased up to 85% and then remained constant. The rectangular reactor has the least effect on the increasing process of SO₂ removal, with a difference compared to others; it increased to a maximum of 8% and then remained almost constant. Most of the materials go through an increasing trend up to 120 seconds and then settle down.

In a one-factor experimental design, significant relationships between SO₂ removal efficiency and other study factors, including flow rate (p-value ≤ 0.001), voltage (p-value ≤ 0.001), residence time (p-value < 0.001), and the method of two series reactors and photocatalyst (0.001 > p-value), were revealed. The only non-significant statistical relationship was seen in the input concentration (p-value = 0.799). Among all tested compounds, the highest average efficiency of SO₂ removal was observed in the Series+TiO₂ (97.3%) and Series+ZnO (94.3%) methods. On the other hand, the lowest average removal was related to the voltage of 9 kV (19.57%).

The time trend of SO₂ removal efficiency over 10 minutes with the materials of a cylinder with copper interior, cylinder with steel interior, Pyrex cylinder, rectangular reactor, and series can be seen in Figure 3. This special situation includes an inlet concentration of 100 ppm, a flow rate of 3 liters per minute, and a voltage of 15 kV. The series material has the greatest effect on the increasing process of SO₂ removal, with a difference compared to others; it increases up to 85% and then remains constant. The rectangular reactor has the least effect on the increasing process of SO₂ removal, with a difference compared to others; it increased to a maximum of 8% and then remained almost constant. Most of the materials go through an increasing trend up to 120 seconds and then settle down.

The time trend of SO₂ removal efficiency over 10 minutes with DBD, series, series + TiO₂, and series + ZnO methods showed that series + TiO₂ has the greatest effect on the increasing process of SO₂ removal, which rose to more than 90%. The series + TiO₂ method had a small difference with series + ZnO and the biggest difference with DBD. Sulfur dioxide removal efficiency over time by different types of methods in special conditions, including an inlet concentration of 500 ppm, flow rate of 3 liters per minute, and voltage of 15 kV.

DISCUSSION

Based on the two-pair t-test, the average removal efficiency was the same in the input concentrations. The flow rate of 3 liters per minute was the highest, and the voltage of 9 kV was the lowest and distinguished from the others. The residence time of 1.1 seconds had the highest average removal efficiency by far, which means that increasing the residence time of the pollutant in the reactor increases the collision rate between plasma molecules and the pollutant, consequently leading to an increase in the pollutant removal efficiency (Nanosava 2013, Abbas 2020, Damyar 2021). By performing principal component analysis (PCA) on 45 final data points with 64% variance coverage, it was found that the methods

belonging to each category tend to cluster separately with each other. In other words, the scores of the main component within each of the clusters are very similar to each other. More precisely, the TiO₂+ and ZnO+ series method had the highest PC1 score, while the series method had an average (and somewhat high) PC1 score, and the DBD method had the lowest PC1 score. Therefore, the DBD method was distinguished from other methods with less efficiency in SO₂ removal and low energy efficiency and had the lowest removal. On the other hand, TiO₂+ and ZnO+ series methods with low output concentration but high performance in SO₂ removal and higher energy efficiency were more efficient.

CONCLUSION

This study was conducted to compare SO₂ removal efficiency with the simultaneous use of a non-thermal plasma system and photocatalysts. The system used was IPC, and the catalysts used were TiO₂ and ZnO. In this study, it was found that the pollutant removal efficiency in the series method of two reactors is more than that of one reactor. At a concentration of 500 ppm, the removal efficiency of the series method of two reactors is 75.2%, while the DBD reactor alone is equal to 46.2%. In the optimal state, the highest removal rate is 97.32% at a concentration of 500 ppm in the non-thermal plasma system and TiO₂ photocatalyst. Although the amount of removal in both TiO₂+ and ZnO+ series systems has a small and negligible difference, the amount of removal in the simultaneous use of cold plasma and TiO₂ photocatalyst was slightly higher than in the other system. Due to the removal of pollutants in a short period, the low cost of small-scale reactor construction, the low-cost system, simple and available photocatalysts, which leads to the reduction of the costs of pollutant removal, as well as the improvement of the pollutant removal efficiency in the combination of two series reactors, cold plasma and photocatalyst compared to the efficiency of each of the methods alone, in general, the current method is very suitable and efficient in the field of SO₂ removal.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare that there are no conflicts of interest regarding the publication of this manuscript.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

The study was conceptualized and designed by [Dariush Shahbazi], [Seyed Alireza Haji Seyed Mirzahosseini], and [Shahruz Saviz]. Data preparation, collection, and analysis were performed by [Dariush Shahbazi], [Seyed Alireza Haji Seyed Mirzahosseini], [Shahruz Saviz], and materials and nanophotocatalysts were prepared by [Dariush Shahbazi] and [Homayun Ahmadpanahi]. The first

draft of the manuscript was written by [Dariush Shahbazi], and all authors commented on earlier versions of the manuscript. All authors read and approved the final version.”

OPEN ACCESS

©2024 The author(s). This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third-party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a

credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit: <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

ETHICAL CONSIDERATION

Ethical issues including attention to plagiarism, informed consent, misconduct, falsification of data, publication, and repeated re-sending by the authors have been observed.

CODE OF ETHICS

There is not code of ethics.

How to cite this article:

Dariush Shahbazi, Seyed Alireza Hajiseyed Mirzahosseini, Shahrooz Saviz, Homayon Ahmadpanahi. Investigating the effect of the shape and materials used in the non-thermal plasma reactor with the combined process of Tio₂ and ZnO nanophotocatalysts in the removal of sulfur dioxide. *Iran Occupational Health*. 2025 (01 Jun);21:17.

***This work is published under CC BY-NC 4.0 licence**





بررسی تاثیر شکل و مواد به کار رفته در رآکتور پلاسمای غیر حرارتی با فرآیند ترکیبی نانوفتوکاتالیستهای TiO_2 و ZnO در حذف دی اکسید گوگرد

داریوش شهبازی: دانشجوی دکتری، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، شعبه علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی-تهران-ایران.
سید علیرضا حاجی سید میرزا حسینی: (* نویسنده مسئول) دانشیار، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، شعبه علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی-تهران-ایران. Mirzahooseini@gmail.com
شهرروز ساویز: استاد، گروه فیزیک، مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، شعبه علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
همایون احمدپناهی: استاد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، شعبه تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

چکیده

کلیدواژه‌ها

دی اکسید گوگرد
پلاسمای غیر حرارتی
نانو فتوکاتالیست
آلودگی هوا
مواجهه شغلی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۶/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۹/۱۸

زمینه و هدف: حذف دی اکسید گوگرد از صنایع و محیط زیست جهت کاهش مواجهات شغلی یکی از موضوعات مهم در کنترل آلاینده هاست. این مطالعه با هدف ارتقا عملکرد حذف دی اکسید گوگرد در فرآیند ترکیبی پلاسمای غیر حرارتی و نانوفتوکاتالیست ها صورت گرفته است.

روش بررسی: دو شکل متفاوت رآکتور به صورت مستطیلی با استیل به عنوان کاتد و مش فلزی به عنوان آند و سیلندری با مواد مس و استیل به عنوان کاتد در آزمایشات به کار گرفته شد. فتوکاتالیستها به صورت IPC و در رآکتور دوم بارگذاری شدند. اندازه گیری SO_2 با دستگاه تستو ۳۵۰ و روش آنالیز دستگاہی با استاندارد متد ناپوش ۶۰۰۴ انجام شد. اطلاعات و داده‌های جمع‌آوری شده با کمک نرم افزار SPSS و R تجزیه و تحلیل شد.

یافته‌ها: حذف SO_2 با افزایش دبی رابطه معکوس و با افزایش ولتاژ رابطه مستقیم دارد. افزایش زمان ماند به ۱/۱ ثانیه باعث افزایش راندمان حذف شد. در میان تمام ترکیبات آزمایش شده، بیشترین میانگین راندمان حذف SO_2 در روش‌های $Series+TiO_2$ (۹۷/۳ درصد) و $Series+ZnO$ (۹۴/۳ درصد) مشاهده شد.

نتیجه گیری: از بین عوامل مهم و مورد بررسی ولتاژ و زمان ماند تاثیر معنی داری بر ارتقا راندمان حذف داشتند. با توجه به حذف آلاینده ها در مدت زمان کم، هزینه پایین ساخت رآکتور در مقیاس کوچک و استفاده از فتوکاتالیستهای ارزان، ساده و در دسترس روش حاضر روش کارآمدی در زمینه حذف SO_2 است.

تعارض منافع: گزارش نشده است.

منبع حمایت کننده: ندارد.

شیوه استناد به این مقاله:

Dariush Shahbazi, Seyed Alireza Hajiseyed Mirzahosseini, Shahrooz Saviz, Homayon Ahmadpanahi. Investigating the effect of the shape and materials used in the non-thermal plasma reactor with the combined process of TiO_2 and ZnO nanophotocatalysts in the removal of sulfur dioxide. Iran Occupational Health. 2025 (01 Jun);21:17.

*انتشار این مقاله به صورت دسترسی آزاد مطابق با [CC BY-NC 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/) صورت گرفته است

مقدمه

دی اکسید گوگرد گازی بیرنگ و سمی با بوی نافذ است که به عنوان یکی از اصلی ترین آلاینده های هوا در جهان شناخته شده است و مواجهه با آن تاثیرات جدی بر سلامت انسان ها دارد. (۳-۱) بر اثر انتشار مستقیم دی اکسید گوگرد در محیط های شغلی و هوای محیط و به تبع آن مواجهه شغلی و زیست محیطی شاغلین، تعداد زیادی از آنها با ریسک تاثیرات نامطلوب دی اکسید گوگرد بر سلامت مواجه هستند. (۴) بر طبق آخرین بازبینی صورت پذیرفته ، OSHA حد مجاز مواجهه با SO_2 را ۵PPM و حد مجاز مواجهه زیست محیطی را $0.14 ppm$ اعلام نموده است. (۵) منابع اصلی تولید دی اکسید گوگرد فعالیت های صنعتی شامل زغال سنگ، پتروشیمی، مس ، صنایع سلولزی ، کاغذ سازی و ... و منابع طبیعی شامل آتش فشان ها، اقیانوس ها، آتش سوزی جنگل ها و ... است. (۶،۴) ایجاد بارانهای اسیدی ، مه دود فتوشیمیایی ، اثر بر سلامت انسان ها و حیوانات و اثرات مخرب دیگر بر محیط زیست باعث شناخته شدن دی اکسید گوگرد (SO_2) به عنوان یکی از مهمترین مشکلات زیست محیطی در دنیای حاضر شده است. (۸،۷) بر اساس پژوهش های انجام شده SO_2 یک محرک قوی تنفسی و منقبض کننده برونش است که می تواند التهاب سیستمیک و استرس اکسیداتیو را تحریک می کند. (۱۰،۹) مطالعات نشان داده است که افزایش کوتاه مدت غلظت SO_2 محیط با افزایش مرگ و میر قلبی تنفسی و عوارض مرتبط است. (۱۱،۴) قرار گرفتن در معرض O_3 و SO_2 ممکن است در بروز زودرس دیابت نوع ۲ بزرگسالان نقش داشته باشد. (۱۲)

با توجه به اهمیت موارد ذکر شده حذف دی اکسید گوگرد از صنایع و محیط زیست جهت کاهش مواجهات شغلی و عمومی شاغلین و عموم مردم یکی از موضوعات مهم در کنترل آلاینده هاست و محققین زیادی در این زمینه پژوهش کرده اند. (۱۴،۱۳،۸) روش های متفاوتی برای گوگرد زدایی از جریان گاز^۱ (FGD) بعد از فرآیند احتراق وجود دارد که شامل هفت روش ذیل است: استفاده از ماده قلیایی به همراه احیای مجدد آن ، استفاده از ماده قلیایی بدون احیای مجدد آن، تزریق ماده مستقیماً در داخل کوره، استفاده از کاتالیست برای تبدیل SO_2 به SO_3 و سپس تولید اسید سولفوریک، جذب قابل احیاء بر روی ماده جامد و جذب قابل احیاء بر روی ماده آلی و استفاده از سیستم های تر و خشک.

(۱۶،۱۵) علی رغم راندمان حذف مناسب و مزایای بسیار روش های مورد اشاره، معایبی همچون نیاز به فضای فیزیکی زیاد، هزینه بالا، مصرف بالای انرژی ، تولید مواد جانبی خطرناک ، استفاده بالای آب ، تولید مواد جامد و لجن خیس ، احتمال آلودگی آب و همچنین نیاز به راندمان بالاتر حذف ، باعث تحقیق برای دستیابی به روش های جایگزین گردید. (۱۵) یکی از تکنولوژی های جدید که در دهه های اخیر برای حذف آلاینده های هوا و در راستای رفع موانع ذکر شده ، به کار گرفته شده تکنولوژی پلاسمای غیر حرارتی^۲ (NTP) است. (۱۹-۸،۱۷) از انواع روش های پلاسمای غیر حرارتی ، روشهای تخلیه کرونا و تخلیه مانع دی الکتریک دو روش مناسب برای حذف آلاینده ها در دما و فشار محیط هستند. (۲۰) اهمیت این موضوع در استفاده از مزایای سیستم پلاسمای غیرحرارتی با تخلیه مانع دی الکتریک^۳ (DBD) است . مزایای این روش عدم نیاز به خلاء، عدم نیاز به منبع انرژی پیچیده و روش ساخت آسان است. (۲۱) از محاسن دیگر این روش فعالیت شیمیایی بالا ، زمان واکنش کوتاه و همچنین کم بودن هزینه های عملیاتی و طراحی ساده است. (۲۰) مطالعات اکبرزاده و همکاران و جی و همکاران نشان داد که استفاده از نانو فتوکاتالیست ها نیز یک روش مناسب برای حذف آلاینده ها از جمله دی اکسید گوگرد است. (۲۷،۲۶) در این بین، نانو فتوکاتالیست TiO_2 یکی از نانو فتوکاتالیستهای مناسب جهت حذف آلاینده ها است که در تحقیقات زیادی که توسط کیم ، سوئی ، نانوساوا ، لیائو و همکارانشان انجام شد، مورد استفاده قرار گرفته است. (۲۹،۲۸،۱۹،۷) نمونه دیگر نانوفتوکاتالیست که در حذف آلاینده های هوا و آب به صورت گسترده استفاده شده است نانو فتوکاتالیست ZnO است که به عنوان یک نیمه رسانا، نزدیک ترین باند گپ به TiO_2 را دارد. (۲۹) (۳۴-۳۰) تحقیقات لیائو و همکاران ، لی کیانگ و همکاران و لی و همکاران نشان داده است که استفاده از این فتوکاتالیست ها به عنوان روشی مناسب برای حذف آلاینده های هوا است. (۳۶،۳۵،۲۹) بررسی نتایج مطالعات انجام شده توسط ابرادوویچ ، هان ، هوانگ و همکاران در خصوص حذف گاز دی اکسید گوگرد با روش NTP نشان می دهد که راندمان این روش به تنهایی زیاد نیست و برای رسیدن به درصد بالای حذف ، به مقادیر زیادی از ولتاژ برای دستیابی به انرژی کافی

2 Non-Thermal Plasma

3 Dielectric Barrier Discharge

1 Flue gas desulfurization

نیاز است. همچنین تکنولوژی پلاسمای غیر حرارتی در حذف آلاینده های گازی نسبت به محصول نهایی انتخاب پذیری ندارد. تولید محصولات جانبی ناخواسته و راندمان انرژی کم از معایب دیگر این روش است. (۲۵-۱۴,۲۲) تلفیق این روش با سایر روشهای حذف آلاینده ها همچون استفاده از نانوفتوکاتالیستها بصورت توأم نقش هم افزایی زیادی در حذف آلاینده ها دارد. از مهم ترین فواید آن افزایش مقاومت کاتالیستها در برابر مسمومیت با گوگرد است. این امر در کنار نیاز به افزایش راندمان انرژی دلیل مهمی برای استفاده از سیستم تلفیقی پلاسما-کاتالیست است. (۳۷-۴۰) از سوی دیگر استفاده از فتوکاتالیست در ترکیب با پلاسما سرد سبب صرفه جویی در مصرف انرژی و کاهش هزینه های حذف آلاینده می شود. با این روش نیلوفر دامیار و همکاران توانستند به راندمان ۸۰,۶۹٪ در حذف SO_2 دست پیدا کنند. (۳۷) هوانگ و همکاران ۷۵٪ دی اکسید گوگرد را در فرآیند ترکیبی پلاسما و فتوکاتالیست حذف کردند. (۲۴) هان جون و همکاران موفق شدند با استفاده از فرآیند ترکیبی نانوفتوکاتالیست و پلاسما سرد SO_2 را در غلظت ۱۶۳ PPM به طور کامل حذف نمایند. (۲۳) در مطالعه ای که توسط یانگ و همکاران انجام شد ۹۶٪ دی اکسید گوگرد توسط این سیستم حذف شد. (۳) چن و همکاران نقش و تاثیر مواد به کار رفته و اشکال مختلف رآکتور در حذف NO_x و SO_2 را مورد بررسی قرار دادند. (۸) نانوفتوکاتالیست های مورد استفاده در این پژوهش شامل نانوفتوکاتالیست TiO_2 از نوع آنا تاز با خلوص ۹۹ درصد و اندازه ۱۰ تا ۳۰ نانومتر بود. مساحت سطح ویژه با آنالیز BET صورت گرفت که برای TiO_2 برابر با ۲۰۰ تا ۲۴۰ متر مربع بر گرم و برای ZnO برابر با ۲۰ تا ۶۰ متر مربع بر گرم (Asap2020, Micrometrics, USA) بود. مشخصات کاتالیستها با روش XRD

نیاز است. همچنین تکنولوژی پلاسمای غیر حرارتی در حذف آلاینده های گازی نسبت به محصول نهایی انتخاب پذیری ندارد. تولید محصولات جانبی ناخواسته و راندمان انرژی کم از معایب دیگر این روش است. (۲۵-۱۴,۲۲) تلفیق این روش با سایر روشهای حذف آلاینده ها همچون استفاده از نانوفتوکاتالیستها بصورت توأم نقش هم افزایی زیادی در حذف آلاینده ها دارد. از مهم ترین فواید آن افزایش مقاومت کاتالیستها در برابر مسمومیت با گوگرد است. این امر در کنار نیاز به افزایش راندمان انرژی دلیل مهمی برای استفاده از سیستم تلفیقی پلاسما-کاتالیست است. (۳۷-۴۰) از سوی دیگر استفاده از فتوکاتالیست در ترکیب با پلاسما سرد سبب صرفه جویی در مصرف انرژی و کاهش هزینه های حذف آلاینده می شود. با این روش نیلوفر دامیار و همکاران توانستند به راندمان ۸۰,۶۹٪ در حذف SO_2 دست پیدا کنند. (۳۷) هوانگ و همکاران ۷۵٪ دی اکسید گوگرد را در فرآیند ترکیبی پلاسما و فتوکاتالیست حذف کردند. (۲۴) هان جون و همکاران موفق شدند با استفاده از فرآیند ترکیبی نانوفتوکاتالیست و پلاسما سرد SO_2 را در غلظت ۱۶۳ PPM به طور کامل حذف نمایند. (۲۳) در مطالعه ای که توسط یانگ و همکاران انجام شد ۹۶٪ دی اکسید گوگرد توسط این سیستم حذف شد. (۳) چن و همکاران نقش و تاثیر مواد به کار رفته و اشکال مختلف رآکتور در حذف NO_x و SO_2 را مورد بررسی قرار دادند. (۸) نانوفتوکاتالیست های مورد استفاده در این پژوهش شامل نانوفتوکاتالیست TiO_2 از نوع آنا تاز با خلوص ۹۹ درصد و اندازه ۱۰ تا ۳۰ نانومتر بود. مساحت سطح ویژه با آنالیز BET صورت گرفت که برای TiO_2 برابر با ۲۰۰ تا ۲۴۰ متر مربع بر گرم و برای ZnO برابر با ۲۰ تا ۶۰ متر مربع بر گرم (Asap2020, Micrometrics, USA) بود. مشخصات کاتالیستها با روش XRD

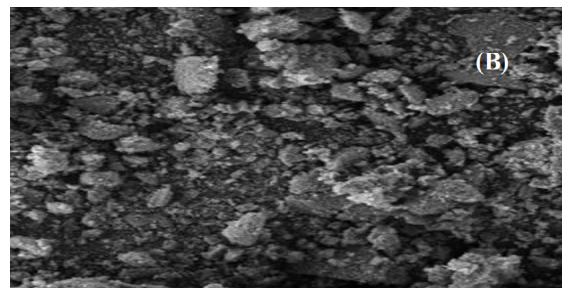
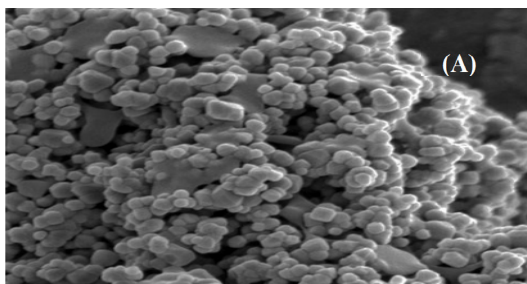
روش بررسی

نمای شماتیک ست آپ دستگاه پلاسما سرد (DBD) در شکل (۱۲) نشان داده شده است. این سیستم شامل دستگاه پلاسما سرد، منبع تامین انرژی با ولتاژ بالا، سیستم تغذیه گاز و دستگاه اندازه گیری است. جزئیات هر قسمت در ادامه بحث می شود.

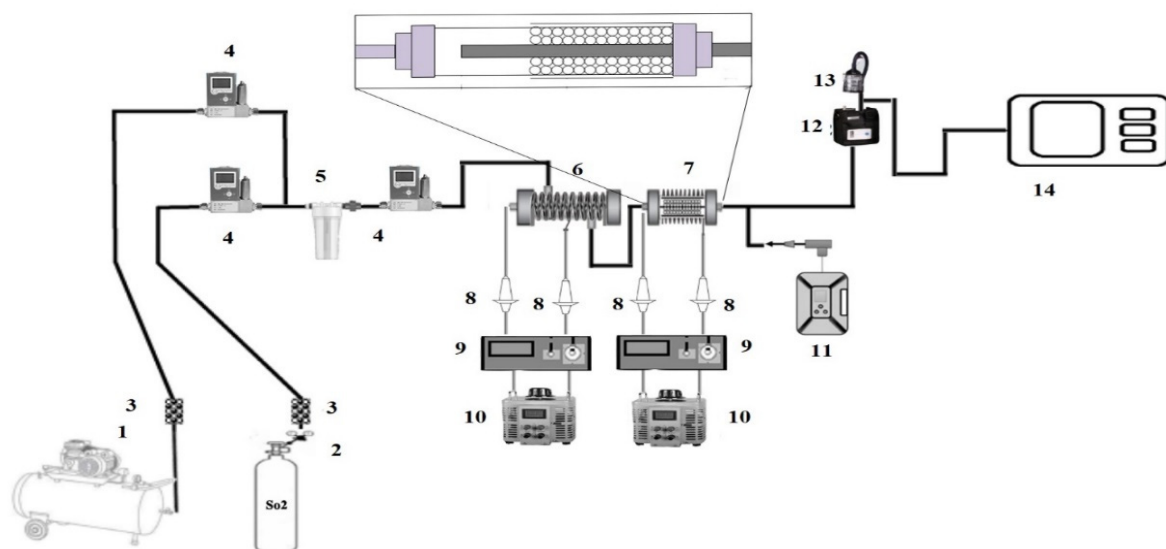
رآکتور پلاسما

رآکتورهای پلاسمای مورد استفاده در این مطالعه به تعداد ۴ رآکتور و به دو شکل سیلندری و مستطیل شکل بصورت زیر بود که دو رآکتور سیلندری در آیتم ۵ بصورت سری بندی شده به شرح ذیل مورد استفاده قرار گرفتند.

- ۱- رآکتور مستطیل شکل: طول ۴۹ و عرض ۳۳ سانتی متر، جنس الکترو خارجی مش استیل با ابعاد ۳۵ و ۲۶ سانتی متر، جنس الکترو داخلی استیل ضد زنگ با ضخامت ۳ میلیمتر و ابعاد ۴۹ و ۳۳ سانتی متر، جنس دی الکتریک خارجی و داخلی از پیرکس
- ۲- رآکتور سیلندری با دی الکتریک پیرکس: لوله خارجی با طول ۳۶ سانتی متر و قطر ۴۴ میلیمتر و ضخامت ۱,۶ میلیمتر، لوله داخلی با طول ۴۰ سانتی متر و قطر ۳۴ میلیمتر و ضخامت ۱,۴ میلیمتر، جنس دی



شکل ۱. عکس میکروسکوپ الکترونی از نانو فتوکاتالیستهای TiO_2 (A) و ZnO (B)



شکل ۲. ۱-کمپرسور هوا ۲- کپسول SO_2 ۳- سیلیکاژل ۴- روماتر ۵- محفظه اختلاط ۶- رآکتور (۱) ۷- رآکتور (۲) ۸- پروب ولتاژ بالا ۹- منبع تامین انرژی با ولتاژ بالا ۱۰- واریاک ۱۱- تستو ۱۲- پمپ نمونه برداری فردی ۱۳- کست و هولدر ۱۴-دستگاه یون کروماتوگرافی

در آزمایشات انجام شده و به دلیل ظرفیت گرمایی بالا و مقاومت بالا در برابر تغییر شکل ، لوله هایی از جنس پیرکس با ضریب ۴,۶ به عنوان دی الکتریک انتخاب شد. طول رآکتورها متناسب با توان منبع تغذیه انتخاب شد.

فرآیند انجام تحقیق

دی اکسید گوگرد خروجی از رآکتور با دستگاه آنالیز مداوم تستو ۳۵۰ ساخت کشور آلمان با رنج اندازه گیری ۰ تا ۵۰۰۰ ppm و دقت ۱۰ ppm اندازه گیری شد. تست کالیبراسیون دستگاه اندازه گیر قبل از انجام کلیه نمونه برداریها توسط شرکت مورد تأیید انجام شد. در این تست ابتدا گاز SO_2 از یک کپسول استاندارد با غلظت مشخص ۴۰ PPM در دستگاه تزریق شد و سپس میزان تشخیص دستگاه با عدم قطعیت گسترده $\pm 2,38\%$ مورد خوانش قرار گرفت. ولتاژ مورد نیاز توسط سیستم تامین برق مستقیم ایجاد شد که ولتاژ آن بین ۱ تا ۳۰ کیلوولت بود. جهت کنترل ولتاژ از دستگاه واریاک (OMGV ۱۵kV) استفاده شد. در تمامی آزمایشات فرکانس مورد استفاده ۵۰ تا ۶۰ هرتز بود. ترقیق دی اکسید گوگرد قبل از ورود به رآکتور پلاسما غیر حرارتی ، با هوای محیط انجام شد. برای کنترل رطوبت هوا و جلوگیری از تولید مواد جانبی خطرناک مانند اسید سولفوریک ، از بستر سیلیکاژل در مسیر هوای عبوری استفاده شد. SO_2 و هوا وارد یک محفظه اختلاط شده و پس از یکنواخت شدن ، به

الکتریک پیرکس، جنس الکتروود مرکزی استیل ضد زنگ با قطر ۱ میلیمتر، جنس الکتروود خارجی سیم مسی ۳- رآکتور سیلندری با جنس لوله داخلی مس: طول لوله خارجی ۳۶ سانتی متر و قطر ۴۴ میلیمتر و ضخامت ۱,۶ میلیمتر، لوله داخلی با طول ۴۰ سانتی متر و قطر ۳۵ میلیمتر و ضخامت ۱,۲ میلیمتر ۴- رآکتور سیلندری با جنس لوله داخلی استیل: لوله خارجی با طول ۳۸ سانتی متر و قطر ۴۰ میلیمتر و ضخامت ۳ میلیمتر، لوله داخلی با طول ۴۷ سانتی متر و قطر ۳۰ میلیمتر و ضخامت ۵ میلیمتر ۵- آیتم ۲ و آیتم ۴ بصورت سری بندی شده مورد استفاده قرار گرفتند و فتوکاتالیست ها به صورت مجزا در رآکتور دوم بارگذاری شدند.

معیار انتخاب نوع فاکتورها ، تسریع در واکنش های تبدیل (اکسیداسیون، احیاء، زمان ماند ملکولها در رآکتور و انرژی لازم در تحریک و یونش ملکولها) بود. برای جلوگیری از افزایش جریان ناگهانی و تولید میدان مخالف از دی الکتریک استفاده شد. فلز مس به عنوان کاتد دارای رسانایی مناسب ، خوردگی کم و توان انتقال حرارت سریع و مطلوب است. همچنین جهت جلوگیری از قوس الکتریکی و ایجاد جرقه از الکترودهای فلزی به عنوان کاتد و آند استفاده شد. با توجه به بررسی های متعدد بر روی اثر تغییر جنس و ضخامت دی الکتریک

دی‌اکسید گوگرد (SO₂)، غلظت خروجی، راندمان انرژی و چگالی انرژی ویژه (SED) مورد بررسی قرار گرفتند. این بررسی‌ها بر اساس میزان غلظت ورودی، دبی، ولتاژ و زمان ماند روی داده‌های نهایی انجام شد.

آنالیز آماری

در مجموع، ۴۵ داده مورد آزمایش قرار گرفت و تجزیه و تحلیل آماری آزمون‌ها با استفاده از ANOVA انجام شد. با توجه به حجم کم داده‌ها در هر یک از روش‌ها، از آزمون‌های ناپارامتری برای مقایسه میانگین استفاده شد. برای مقایسات زوجی داده‌ها از آزمون تعقیبی توکی استفاده شد. این آزمون برای تعیین مقایسه میانگین بین گروه‌های مختلف داده‌ها استفاده می‌شود و دارای توان آزمون بالایی است. میانگین و انحراف معیار (SD) برای توصیف واحدهای آزمون اعمال شد. در مرحله بعد آزمون شاپیرو-ویلکز و کولموگروف-اسمیرنوف برای بررسی نرمال بودن طرح مطالعه انجام شد. سپس، داده‌های اصلی با استفاده از Biplot مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند، که به عنوان نمودار پراکنندگی معمولاً در تجزیه و تحلیل مؤلفه‌های اصلی (PCA) برای توضیح بیشتر واریانس داده‌ها با استفاده از بردارهای بارگذاری و امتیازات مؤلفه اصلی استفاده می‌شود. مقدار p کمتر از ۰٫۰۵ از نظر آماری معنی دار در نظر گرفته شد. تمام تجزیه و تحلیل‌های آماری با استفاده از نسخه R ۴٫۳٫۲ انجام شد.

یافته‌ها

در یک طرح آزمایشی تک عاملی (جدول ۱)، روابط معناداری میان راندمان حذف SO₂ و دیگر عوامل مطالعه از جمله دبی (۰/۰۰۱ پی-مقدار)، ولتاژ (۰/۰۰۱ پی-مقدار)، زمان ماند (۰/۰۰۱ پی-مقدار) و مدت دو رآکتور سری بندی شده و فتوکاتالیست (۰/۰۰۱ پی-مقدار) نمایان شد. تنها ارتباط آماری غیر معنادار در غلظت ورودی بود (۰/۷۹۹ پی-مقدار). در میان تمام ترکیبات آزمایش شده، بیشترین میانگین راندمان حذف SO₂ در روش‌های Series+TiO₂ (۹۷/۳ درصد) و Series+ZnO (۹۴/۳ درصد) مشاهده شد. در مقابل، کمترین میانگین حذف مربوط به ولتاژ ۹ کیلو ولت (۱۹/۵۷ درصد) بود.

روند زمانی راندمان حذف SO₂ در طول زمان (۱۰ دقیقه) با متریکال سیلندر با داخلی مس، سیلندر با داخلی استیل، سیلندر پیرکس، رآکتور مستطیل و سری بندی

میزان ۵۰۰-۱۰۰ ppm ترقیق شد. جهت کنترل میزان گاز عبوری از دو کنترل گر جریان هوا (MFC)^۱ با دقت بالا استفاده شد. مجدداً پس از محفظه اختلاط و جهت کنترل دبی ورودی از یک کنترل گر جریان هوا استفاده گردید. میزان آلاینده‌ها قبل از ورود و بعد از خروج از رآکتور مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. جهت پیشگیری از خطاهای آزمایشگاهی و دستگاهی کلیه اندازه‌گیری‌ها سه بار مورد تکرار قرار گرفت. مدت زمان ۱۰ دقیقه جهت رسیدن پلاسما به حالت پایدار زمان داده شد و سپس به مدت ۱۰ دقیقه هوای حاوی آلاینده دی‌اکسید گوگرد در رآکتور تزریق شد. (۸) جهت اطمینان از صحت عملکرد رآکتور، یکبار ست آب خاموش شده و آلاینده خروجی مورد اندازه‌گیری مجدد قرار گرفت. با توجه به طراحی آزمایشات، ابتدا بهینه‌ترین و موثرترین شرایط حذف دی‌اکسید گوگرد از قبیل ولتاژ و دبی و ... در رآکتور DBD مورد سنجش و تایید قرار گرفت و در ادامه حذف دی‌اکسید گوگرد در رآکتورها و با توجه به شرایط بهینه انجام شد. جهت اطمینان از صحت و دقت نمونه‌های اندازه‌گیری شده، نمونه‌های مشابه با روش استاندارد Niosh Method ۶۰۰۴ مورد اندازه‌گیری و تجزیه دستگاهی قرار گرفت.

راندمان حذف^۲ (ηSO₂, %) ، چگالی انرژی ویژه^۳ (SED, j/l) و بهره‌وری یا بازده انرژی (EY, gr/kWh) با توجه به فرمولهای ذیل محاسبه گردید.

$$\eta_{SO_2} = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100 \quad (1)$$

$$P(w) = SED(j/l) \times Q(dpm) / 60 \quad (2)$$

$$EY(g/kWh) = \frac{C_{in} - C_{out}}{SED(j/l)} \quad (3)$$

که در این فرمولها C_{in} غلظت ورودی در زمان خاموش بودن رآکتور برحسب ppm، C_{out} غلظت خروجی در زمان روشن بودن رآکتور برحسب ppm، P، توان تخلیه بر حسب وات و Q دبی جریان هوا در داخل رآکتور بر حسب لیتر بر دقیقه است. آزمایشات در دما و فشار محیط انجام شد. حداکثر دمای ثبت شده ۳۲ درجه سانتی‌گراد بود. زمان ماند هوای حاوی آلاینده در رآکتور به عوامل متفاوتی مثل طول رآکتور و دبی جریان ارتباط داشت که میزان آن ۰٫۴۵ تا ۱٫۱ ثانیه بود.

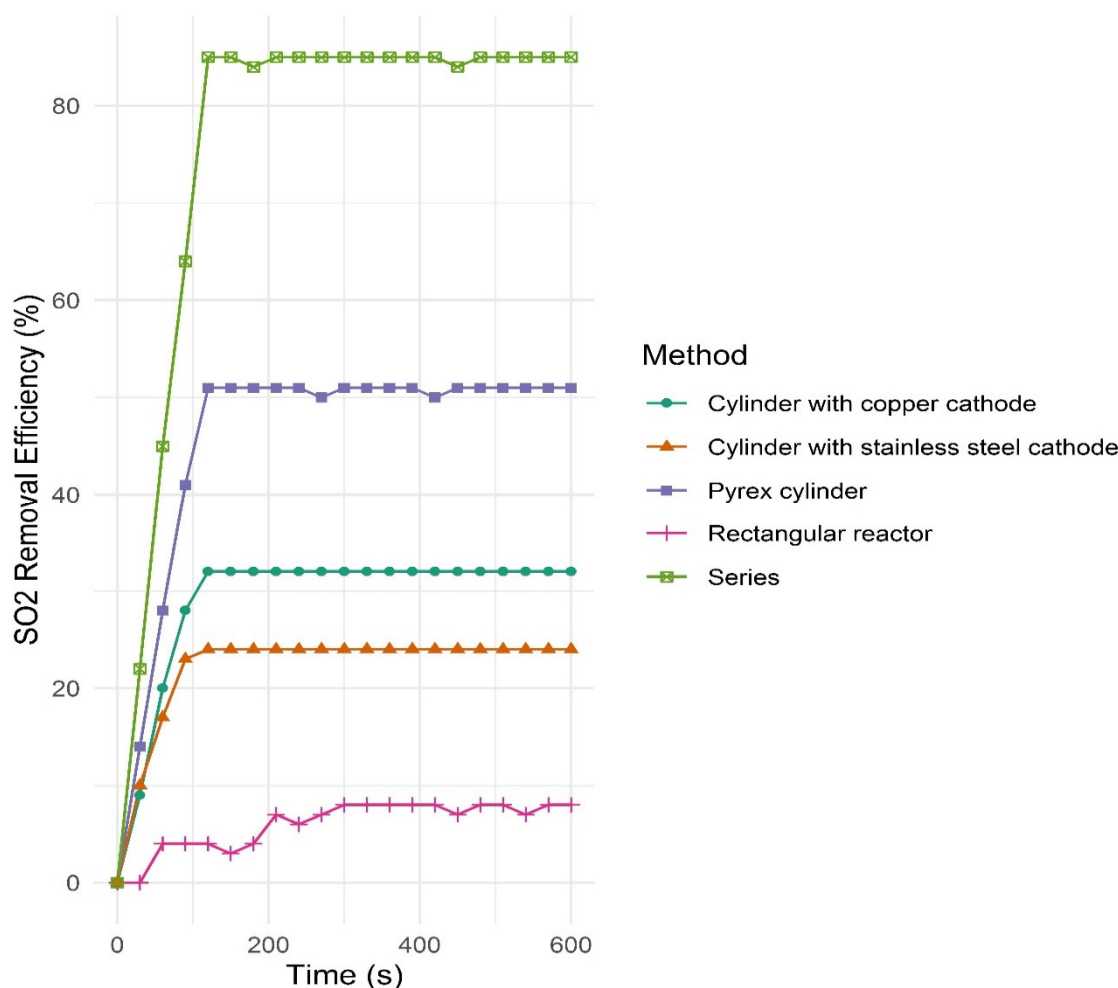
در این مطالعه، تاثیر روش‌های تخلیه مانع دی‌الکترونیک (DBD)، بر پیامدهای پژوهش از جمله راندمان حذف

1 Mass Flow Controller

2 Removal Efficiency

3 Specific Energy Density

4 Energy Efficiency or Energy Yield



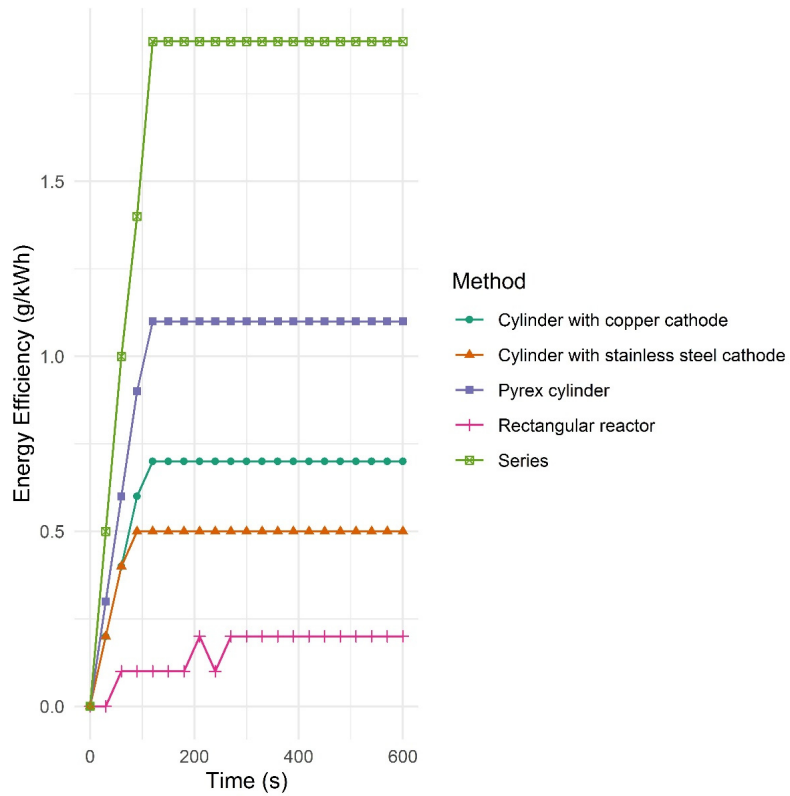
شکل ۳. راندمان حذف گوگرد دی‌اکسید در گذر زمان به تفکیک انواع متریال (غلظت ورودی ۱۰۰ پی پی ام، دبی ۳ لیتر بر دقیقه و ولتاژ ۱۵ کیلو ولت)

افزایشی انرژی تا حدود ۲ گرم بر کیلو وات ساعت دارد. رآکتور مستطیلی نیز کمترین تاثیر را روی روند افزایشی انرژی با اختلاف نسبت به سایرین دارد؛ در حالیکه تا ماکزیمم ۰/۲ گرم بر کیلو وات ساعت افزایش یافته و سپس تقریباً ثابت می‌ماند.

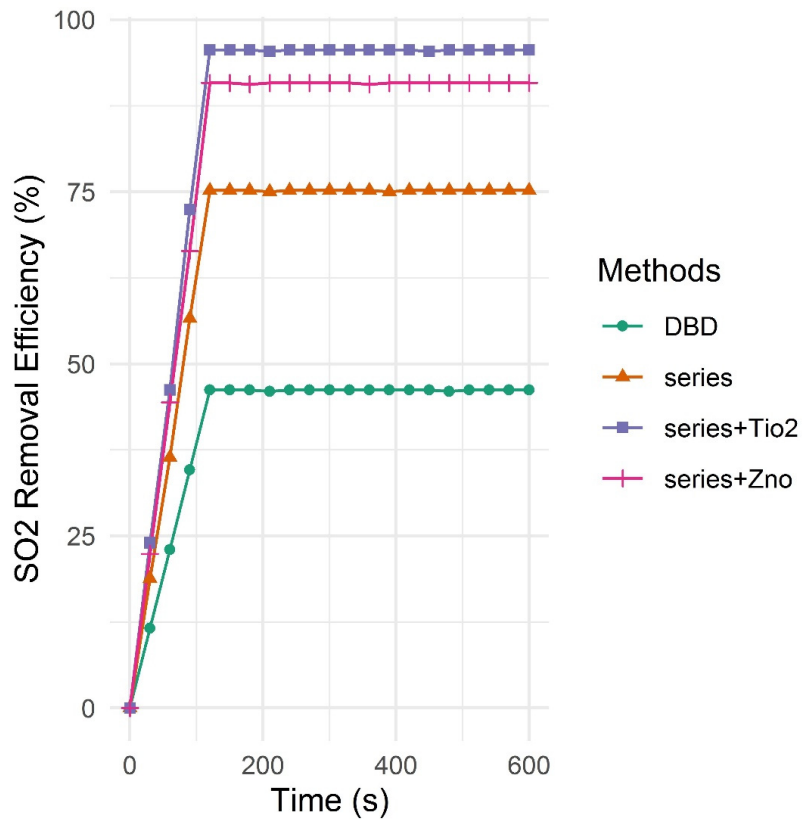
روند زمانی راندمان حذف SO₂ در طول زمان (۱۰ دقیقه) با روش‌های DBD، سری‌بندی، سری‌بندی+TiO₂ و سری‌بندی+ZnO در شکل ۵ به تصویر کشیده شد. این وضعیت ویژه شامل غلظت ورودی ۵۰۰ پی پی ام، دبی ۳ لیتر بر دقیقه و ولتاژ ۱۵ کیلو ولت است. شکل ۱۴ نشان داد که روش سری‌بندی + TiO₂ بیشترین تاثیر را بر روند افزایشی حذف SO₂ دارد که تا بیش از ۹۰ درصد صعود کرده و سپس ثابت شد. روش سری‌بندی + TiO₂، اختلاف اندکی با سری‌بندی + ZnO و بیشترین اختلاف را با روش DBD داشت.

در شکل ۳ قابل مشاهده است. این وضعیت ویژه شامل غلظت ورودی ۱۰۰ پی پی ام، دبی ۳ لیتر بر دقیقه و ولتاژ ۱۵ کیلو ولت است. روش سری‌بندی بیشترین تاثیر را بر روند افزایشی حذف SO₂ با اختلاف نسبت به سایرین دارد؛ در حالیکه تا ۸۵ درصد افزایش یافته و سپس ثابت می‌ماند. رآکتور مستطیلی نیز کمترین تاثیر را روی روند افزایشی حذف SO₂ با اختلاف نسبت به سایرین دارد؛ در حالیکه تا ماکزیمم ۸ درصد افزایش یافته و سپس تقریباً ثابت می‌ماند. اکثریت متریال‌ها تا ثانیه ۱۲۰ روند افزایشی را طی کرده و سپس ساکن می‌شوند.

در شکل ۴ روند زمانی راندمان انرژی در طول زمان (۱۰ دقیقه) با متریال و اشکال متفاوت در غلظت ورودی ۱۰۰ پی پی ام، دبی ۳ لیتر بر دقیقه و ولتاژ ۱۵ کیلو ولت قابل مشاهده است. نتایج آنالیز آماری ANOVA نشان داد که روش سری‌بندی بیشترین تاثیر را بر روند



شکل ۴. راندمان انرژی در گذر زمان به تفکیک انواع متریال (غلظت ورودی ۱۰۰ پی پی ام، دبی ۳ لیتر بر دقیقه و ولتاژ ۱۵ کیلو ولت)



شکل ۵. راندمان حذف گوگرد دی اکسید در گذر زمان به تفکیک انواع روش ها (غلظت ورودی ۵۰۰ پی پی ام، دبی ۳ لیتر بر دقیقه و ولتاژ ۱۵ کیلو ولت)

جدول ۱. تاثیر هر یک از زیرگروه‌های مطالعه روی غلظت خروجی: تحلیل واریانس و آزمون جفتی متعاقب آن

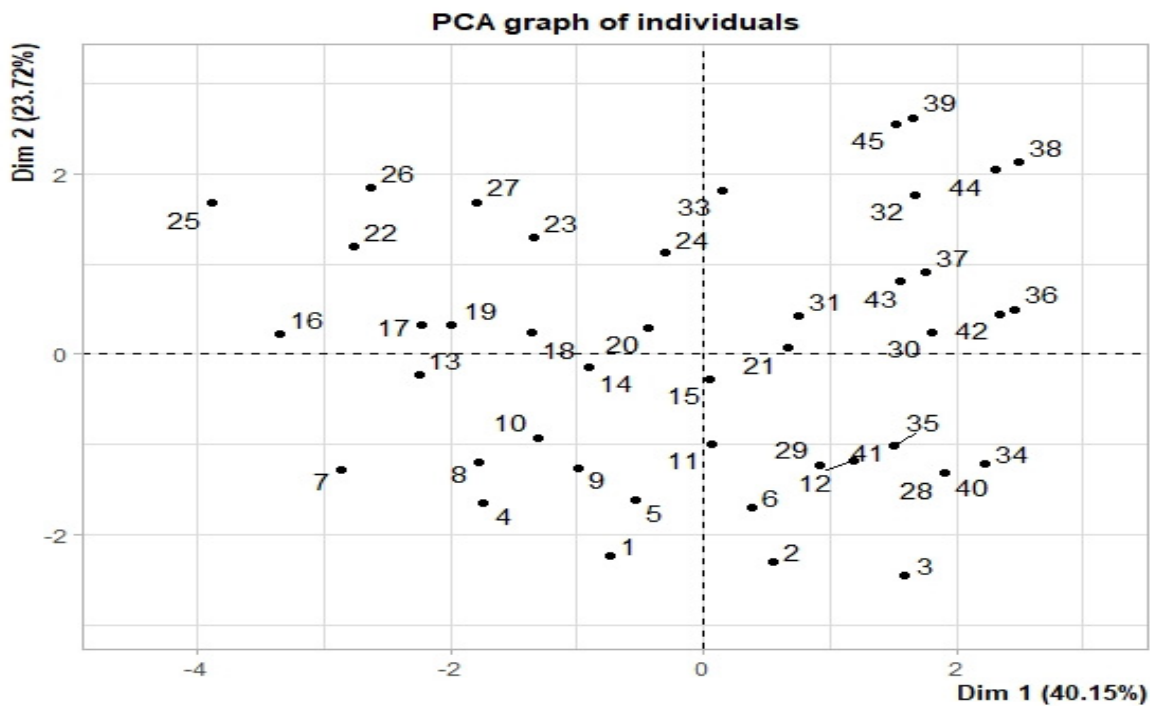
شاخص‌های آماری			میانگین و انحراف معیار	تعداد	زیرگروه	متغیر
سطح معناداری	درجه آزادی	آماره F				
۰/۰۰۱	۴۴	۱۵/۴۶	(A) ۴۱/۳۳ ± ۳۱/۲۰*	۱۵	۱۰۰ پی پی ام	غلظت ورودی
			(B) ۱۳۳/۲۷ ± ۹۱/۴۸	۱۵	۳۰۰ پی پی ام	
			(C) ۲۴۳/۴۷ ± ۱۴۳/۰۷	۱۵	۵۰۰ پی پی ام	
۰/۰۰۹	۴۴	۵/۲۷	(AB) ۲۰۶/۱۱ ± ۱۲۹/۸۷	۹	۲ لیتر بر دقیقه	دبی
			(A) ۹۲/۹۶ ± ۱۰۹/۲۲	۲۷	۳ لیتر بر دقیقه	
			(B) ۲۱۱/۷۸ ± ۱۲۹/۴۹	۹	۴ لیتر بر دقیقه	
۰/۰۱۸	۴۴	۴/۴۳	(B) ۲۴۳/۳۳ ± ۱۴۳/۶۳	۹	۹ کیلو ولت	ولتاژ
			(A) ۱۲۴/۷۲ ± ۱۱۸/۶۵	۱۸	۱۲ کیلو ولت	
			(A) ۱۰۲/۳۶ ± ۱۰۶/۸۲	۱۸	۱۵ کیلو ولت	
۰/۰۰۱	۴۴	۸/۵۴	(B) ۲۱۱/۷۸ ± ۱۲۹/۴۹	۹	۰/۴۵ ثانیه	زمان ماند
			(B) ۱۹۲/۳۳ ± ۱۲۱/۴۵	۹	۰/۷ ثانیه	
			(B) ۲۰۶/۱۱ ± ۱۲۹/۸۶	۹	۰/۸۵ ثانیه	
۰/۰۰۱	۴۴	۹/۵۹	(A) ۴۳/۳۶ ± ۱۲۸/۳۳	۱۸	۱/۱ ثانیه	روش سری بندی شده
			(B) ۲۰۳/۴۱ ± ۱۲۲/۲۹	۲۷	DBD	
			(AB) ۹۲/۱۷ ± ۷۸/۷۴	۶	Series	
۰/۰۰۱	۴۴	۹/۵۹	(A) ۱۳/۰۰ ± ۲۰/۹۳	۶	Series+TiO2	
			(A) ۲۴/۶۷ ± ۲۷/۳۵	۶	Series+ZnO	

* گروه‌های با حروف الفبای یکسان میانگین تقریباً مشابه دارند. با تغییر حروف الفبای لاتین از A تا C، میانگین راندمان حذف دی اکسید گوگرد در گروه‌های آزمایشی افزایش می‌یافت.

بحث

راندمان حذف آلاینده منجر می‌شود. (۲۸,۳۷,۴۱) همچنین با استفاده از آزمون مقایسه جفتی، روش Series+Zno و Series+TiO₂ در بالاترین سطح و با اختلاف کم، DBD در پایین ترین سطح و روش سری بندی رآکتور ها بدون بارگذاری نانوفتوکاتالیست در سطح متوسط حذف آلاینده بود. حذف دی اکسید گوگرد در سیستم IPC بر اثر تاثیر تخلیه پلاسما -کاتالیست و خاصیت بر هم کنش سینرژیکی بین آنها است. یکی از مهم ترین خصوصیات این روش این است که در این بر هم کنش پلاسما می تواند باعث احیا مجدد کاتالیست شود. در شرایط ایده آل کاتالیست احیا شده از طریق تبدیل SO_۲ به گوگرد عنصری اکسید می شود. در فرآیندهای ترکیبی پلاسما و فتوکاتالیست ها، در کنار الکترونهای پر انرژی، مسیره‌های واکنشی بیشتری برای ملکولهای آلاینده به وجود می آید. با توجه به تولید ازن در فرآیند پلاسما سرد و قدرت اکسید کنندگی بالای آن، ملکولهای ازن به عنوان اکسید کننده اصلی عمل می کنند و می توانند توسط کاتالیست تجزیه شده و اتم های اکسیژن با انرژی بالا تولید کنند. از سوی دیگر ترکیبات فتوکاتالیستی دارای قدرت جذب بالای آلاینده ها هستند و این موضوع سبب افزایش زمان ماند آلاینده در منطقه فعال پلاسما می شود بنابراین زمان طولانی

بر اساس آزمون مقایسات جفتی، میانگین راندمان حذف در غلظت‌های ورودی یکسان بود. دبی ۳ لیتر بر دقیقه، بالاترین و ولتاژ ۹ کیلو ولت، کمترین میزان حذف آلاینده را به خود اختصاص دادند. مقایسه میانگین غلظت ورودی نشان داد که در ابتدا با افزایش غلظت ورودی، میانگین راندمان حذف دی اکسید گوگرد با شیب ملایمی کاهش می‌شد. از طرفی، با افزایش غلظت ورودی، میانگین غلظت خروجی (۰/۰۰۱ پی-مقدار) و راندمان انرژی (۰/۰۰۱ پی-مقدار) با شیب تندتر و به طور معناداری افزایش یافتند به این معنی که با افزایش غلظت آلاینده میزان حذف کمتر شد. دلیل این موضوع می تواند ثابت بودن میزان انرژی باشد زیرا با ثابت ماندن میزان انرژی و افزایش غلظت ورودی، الکترونها به دلیل محدودیت انرژی، توان برخورد با ملکولهای بیشتر آلاینده را ندارند. این افزایش در مقایسه دو به دوی غلظت‌های ورودی مشاهده شد. چگالی انرژی ویژه برای غلظت های ورودی مختلف به یک اندازه (۳۹/۶ ژول بر لیتر) بود. زمان ماند ۱/۱ ثانیه، بیشترین متوسط راندمان حذف را با اختلاف به خود اختصاص می‌داد به این معنی که افزایش زمان ماند آلاینده در رآکتور باعث افزایش نرخ برخورد ملکولهای پلاسما و آلاینده شده و به تبع آن به افزایش



شکل ۶. گراف آنالیز مولفه‌های اصلی داده‌ها روی محور مختصات

همکاران، نانوساوا و همکاران و هوانگ و همکاران این مورد را تایید کردند. (۲۴,۲۸,۳۷) افزایش ولتاژ باعث افزایش انرژی در منطقه فعال پلاسما و افزایش تعداد و انرژی الکترون‌ها می‌شود و در نتیجه تاثیر الکترون‌ها و واکنش رادیکالها، افزایش حذف را در پی خواهد داشت. (۲۸) نحوه پراکنش ۴۵ داده اصلی روی محور مختصات بر مبنای امتیازات مولفه‌های اصلی اول و دوم را در شکل ۶ ملاحظه می‌کنید. مولفه اصلی اول یک ترکیب خطی از متغیرهاست که دارای بیشترین واریانس است. مولفه اصلی دوم یک ترکیب خطی از متغیرهاست که بیشترین واریانس باقی مانده را دارد و همبستگی آن با مولفه اصلی اول صفر است. واضح است که داده‌ها به طور یکنواخت در امتداد محورها پراکنده نیستند و به طور تقریبی در حول محور مختصات متراکم شده‌اند.

تحلیل مولفه‌های اصلی (PCA) روی ۴۵ داده نهایی با پوشش واریانس ۶۴ درصد انجام شد. این روش با کاهش ابعاد داده‌ها پیچیدگی محاسباتی و نویز موجود در داده‌ها را کاهش می‌دهد. این تحلیل نشان داد که روش‌های متعلق به هر دسته، دارای تمایل به خوشه‌بندی جداگانه با یکدیگر هستند. به عبارت دیگر، نمرات مؤلفه اصلی درون هر یک از خوشه‌ها مشابهت زیادی با یکدیگر دارند. با انجام این روش پر

تری برای برخورد ملکولهای آلاینده با گونه‌های فعال واکنشی فراهم می‌شود.

اطلاعات تکمیلی شامل گزارش آمار توصیفی به همراه سطوح معناداری و آزمون تعقیبی توکی را در جدول ۱ مشاهده می‌فرمایید

نتایج نشان می‌داد که متغیرهای راندمان حذف SO_x ، راندمان انرژی، چگالی انرژی ویژه (SED)، زمان ماند و ولتاژ همگی با مولفه اصلی اول (PC1) همبستگی مثبت دارند. در عین حال، غلظت ورودی، غلظت خروجی و دبی همبستگی منفی با مولفه اصلی اول (PC1) دارند که نشان‌دهنده یک رابطه معکوس است. با افزایش دبی راندمان حذف کاهش یافت که این موضوع به دو دلیل است: اولین دلیل افزایش میزان توربولانس هوای حاوی آلاینده در فضای تخلیه پلاسما^۱ و دومین دلیل کاهش زمان ماند آلاینده در منطقه تخلیه پلاسما و تاثیر کاهش نرخ برخورد بین مولکول‌های گاز و الکترون‌های پر انرژی و همچنین گونه‌های پلاسمای فعال است. مطالعات دامپار و همکاران و وندنبروک و همکاران این مورد را تایید میکنند. (۳۷,۴۲) از سوی دیگر با افزایش ولتاژ روند افزایشی و تفاوت معناداری در درصد راندمان حذف گوگرد دی‌اکسید رویت شد. مطالعات دامپار و

¹Plasma Discharge Gap

دیگر بیشتر بود. با توجه به حذف آلاینده ها در مدت زمان کم، هزینه پایین ساخت رآکتور در مقیاس کوچک و استفاده از فتوکاتالیستهای ارزان، ساده و در دسترس که منجر به کاهش هزینه های حذف آلاینده ها می شود و همچنین ارتقا راندمان حذف آلاینده در ترکیب دو رآکتور سری بندی شده پلاسمای سرد و فتوکاتالیست در مقایسه با راندمان هر یک از روشها به تنهایی و همچنین سایر روشهای مورد اشاره در حذف دی اکسید گوگرد، به طور کلی روش حاضر بسیار روش مناسب و کارآمدی در زمینه حذف SO_2 است. از محدودیت های این مطالعه می توان به کنترل سخت فرآیند، افزایش هزینه ها در اثر افزایش ابعاد رآکتور، پیچیدگی فرآیند ترقیق آلاینده و جلوگیری از تشکیل محصولات خطرناک جانبی اشاره کرد. با توجه به موارد ذکر شده به نظر می رسد که در راستای مشکلات صنایع بزرگ و مهمی چون صنایع مس، روی، نیروگاهها و پالایشگاهها و ... در حذف آلاینده های منتشره و نیز توان صنعتی شدن این تکنولوژی، با بهینه سازی هزینه های ساخت رآکتورهای بزرگتر می توان در صنایع تولید کننده دی اکسید گوگرد نسبت به حذف این آلاینده با راندمان بالا و هزینه کم اقدام کرد. ضمناً با توجه به اینکه اکثر تحقیقات در این زمینه در فضا و شرایط آزمایشگاهی صورت پذیرفته است و با شرایط محیط واقعی تفاوت های معناداری دارد، پیشنهاد می شود راندمان حذف این روش در فضای واقعی و در صنایع دارای آلاینده دی اکسید گوگرد، مورد پژوهش قرار گیرد.

تعارض منافع

هیچگونه تعارض منافع توسط نویسندگان وجود ندارد.

حمایت مالی

نویسندگان از هیچ سازمانی برای اثر ارسالی حمایت دریافت نکردند.

ملاحظات اخلاقی

موضوعات اخلاقی شامل سرقت ادبی، رضایت آگاهانه، سوء رفتار، جعل داده ها، انتشار و ارسال مجدد و مکرر از سوی نویسندگان رعایت شده است.

کد اخلاق

کد اخلاق ندارد.

اهمیت ترین و کم اهمیت ترین مولفه ها مشخص و مولفه های بی اهمیت حذف شدند. همانطور که پیشتر اشاره شد، نتایج نشان داد که روش سری بندی TiO_2+ و $ZnO+$ بالاترین امتیاز PC_1 را داشت؛ در حالیکه روش سری بندی با امتیاز PC_1 متوسط (و تا حدودی بالا) و روش DBD کمترین امتیاز PC_1 را داشت. در روش سری بندی به دلیل حذف بخشی از آلاینده ها در رآکتور اول، الکترونهای رآکتور دوم انرژی و توان بیشتری برای حذف آلاینده های باقیمانده دارند و همین موضوع سبب ارتقا راندمان حذف در این روش نسبت به روش DBD می شود. از این رو، روش DBD با کارایی کمتر در حذف SO_2 و راندمان پایین انرژی، از سایر روشها متمایز شد و کمترین حذف را داشت. در مقابل، روشهای سری بندی TiO_2+ و $ZnO+$ با غلظت خروجی پایین اما عملکرد بالا در حذف SO_2 و راندمان بالاتر انرژی، روش های کارآمدتری بودند. این تکنولوژی که بصورت تلفیقی مورد استفاده قرار گرفت مزایای پلاسمای و کاتالیست را بصورت همزمان دارد و اثر متقابل پلاسمای و کاتالیست بر یکدیگر می تواند منجر به افزایش راندمان پلاسمای، افزایش انرژی داخلی واکنش گرما، افزایش عملکرد کاتالیست و بهبود پراکندگی فلز شود. مورد اخیر باعث کاهش غیر فعال شدن کاتالیست و افزایش دوام آن خواهد شد. این روش فواید انتخاب پذیری بالای محصول ناشی از کاتالیست را با راه اندازی سریع ناشی از تکنیک پلاسمای با هم ترکیب می کند.

نتیجه گیری

این مطالعه در خصوص مقایسه کارایی حذف SO_2 با استفاده هم زمان از سیستم پلاسمای غیر حرارتی و فتوکاتالیستها انجام شد. سیستم مورد استفاده بصورت IPC بوده و کاتالیستهای مورد استفاده TiO_2 و ZnO بود. در این مطالعه مشخص شد که راندمان حذف آلاینده در روش سری بندی دو رآکتور نسبت به یک رآکتور بیشتر است بطوریکه در غلظت 500 ppm راندمان حذف روش سری بندی شده دو رآکتور مقدار $75/2\%$ و رآکتور DBD به تنهایی برابر با $46/2\%$ بود. در حالت بهینه بیشترین میزان حذف $97,32$ درصد در غلظت 500 ppm و در سیستم پلاسمای غیر حرارتی و فتوکاتالیست TiO_2 است. اگر چه میزان حذف در هر دو سیستم سری بندی TiO_2+ و $ZnO+$ تفاوت کم و قابل چشم پوشی دارد اما میزان حذف در استفاده هم زمان از پلاسمای سرد و فتوکاتالیست TiO_2 اندکی از سیستم

مشارکت نویسندگان:

ایده پردازی و طراحی مطالعه توسط [داریوش شهبازی]، [سید علیرضا حاجی سید میرزاحسینی] و [شهرز ساویز] انجام شد. تهیه، گردآوری و تحلیل داده ها توسط [داریوش شهبازی]، [سید علیرضا حاجی سید میرزاحسینی]، [شهرز ساویز] و تهیه مواد و نانوفتوکاتالیست ها توسط [داریوش شهبازی] و [همایون احمدپناهی] انجام شد. اولین پیش نویس نسخه خطی توسط [داریوش شهبازی] نوشته شده است و همه نویسندگان در مورد نسخه های قبلی دست نوشته نظر داده اند. همه نویسندگان نسخه نهایی را خوانده و تأیید کردند.»

دسترسی آزاد

کپی‌رایت نویسنده(ها) ©2024: این مقاله تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution 4.0

اجازه استفاده، اشتراک‌گذاری، اقتباس، توزیع و تکثیر را در هر رسانه یا قالبی مشروط بر درج نحوه دقیق دسترسی به مجوز CC، منوط به ذکر تغییرات احتمالی بر روی مقاله می‌داند. لذا به استناد مجوز یادشده، درج هرگونه تغییرات در تصاویر، منابع و ارجاعات یا سایر مطالب از اشخاص ثالث در این مقاله باید در این مجوز گنجانده شود، مگر اینکه در راستای اعتبار مقاله به اشکال دیگری مشخص شده باشد. در صورت درج نکردن مطالب مذکور و یا استفاده فراتر از مجوز بالا، نویسنده ملزم به دریافت مجوز حق نسخه‌برداری از شخص ثالث است.

به‌منظور مشاهده مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution 4.0 به نشانی زیر مراجعه شود:

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>

REFERENCES

- Li P, Wang X, Allinson G, Li X, Stagnitti F, Murray F, et al. Effects of sulfur dioxide pollution on the translocation and accumulation of heavy metals in soybean grain. *Environ Sci Pollut Res*. 2011;18(7):1090-7.
- Mathieu Y, Tzanis L, Soulard M, Patarin J, Vierling M, Molière M. Adsorption of SO_x by oxide materials: A review. *Fuel Process Technol*. 2013;114:81-100.
- Yang G, Yan M, Yang Z, Wang D. Study of removal of sulfur dioxide by gas-Liquid two-Phase gliding arc plasma combined with photocatalyst. *ICEMPE 2017 - 1st Int Conf Electr Mater Power Equip*. 2017;(6):577-84.
- van Thriel C, Schäper M, Kleinbeck S, Kiesswetter E, Blaszkewicz M, Golka K, et al. Sensory and pulmonary effects of acute exposure to sulfur dioxide (SO₂). *Toxicol Lett*. 2010;196(1):42-50.
- ACGIH. No Title TLVs and BEIs Based on the Documentation of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices. 2015;54.
- Iwasawa S, Kikuchi Y, Nishiwaki Y, Nakano M, Michikawa T, Tsuboi T, et al. Effects of SO₂ on respiratory system of adult miyakejima resident 2 years after returning to the Island. *J Occup Health*. 2009;51(1):38-47.
- Kim H, Han J, Kawaguchi I, Minami W. Simultaneous removal of NO_x and SO₂ by a nonthermal plasma hybrid reactor. *Energy and Fuels*. 2007;21(1):141-4.
- Chen Z, Mathur VK. Nonthermal plasma for gaseous pollution control. *Ind Eng Chem Res*. 2002;41(9):2082-9.
- Routledge HC, Manney S, Harrison RM, Ayres JG, Townend JN. Effect of inhaled sulphur dioxide and carbon particles on heart rate variability and markers of inflammation and coagulation in human subjects. *Heart*. 2006;92(2):220-7.
- Sepehri B, Darbani R, Mesgari-Abbasi M, Kheirouri S, Shanehbandi D, Khordadmehr M, et al. The effects of short-time air pollution, SO₂, and ozone on biochemical, histo-pathological, oxidative stress, and carcinogenesis related genes expressions in the liver of the rats. *Hum Exp Toxicol*. 2024;43:1-10.
- Ballester F, Sáez M, Iñíguez C, Gandarillas A, Tobías A, Bellido J, et al. pollution and mortality in Spain : combined results for. 2002;300-8.
- Li YL, Chuang TW, Chang P ya, Lin LY, Su CT, Chien LN, et al. Long-term exposure to ozone and sulfur dioxide increases the incidence of type 2 diabetes mellitus among aged 30 to 50 adult population. *Environ Res [Internet]*. 2021;194(35):110624. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110624>
- Insulation E, Phenomena D, Dong M, Chi XC. Plasma chemical reaction for. *Sci Technol*. 2003;440-3.
- Obradović BM, Sretenović GB, Kuraica MM. A dual-use of DBD plasma for simultaneous NO_x and SO₂ removal from coal-combustion flue gas. *J Hazard Mater*. 2011;185(2-3):1280-6.
- Wang Z, Yong H, Li G, Xiong Z, Zhao Y, Zhang J. Sulfur trioxide removal by a Non-Base adsorbent from coal combustion flue gas. *Fuel*. 2024;370.
- Adolph R. 濟無 No Title No Title No Title. *Air Pollut Eng Man*. 2016;(Van Nostrand Reinhold):1-23.
- Ma H, Chen P, Zhang M, Lin X, Ruan R. Study of SO₂ Removal Using Non-thermal Plasma Induced by

- Dielectric Barrier Discharge (DBD). *Plasma Chem Plasma Process.* 2002;22(2):239–54.
18. Saveliev AB, Pietsch GJ, Murtazin AR, Fried A. SO₂ removal from air with dielectric barrier discharges. *Plasma Sources Sci Technol.* 2007;16(3):454–69.
 19. Cui S, Zhong Z, Liao Y, Qi L, Fu D. Simultaneous Removal of NO and SO₂ via an Integrated System of Nonthermal Plasma Combined with Catalytic Oxidation and Wet Electrostatic Precipitator. *Energy and Fuels.* 2019 Oct 17;33(10):10078–89.
 20. Akdemir M, Hansu F. Effect of Dielectric Barrier Discharges on the Elimination of Some Flue Gases. *IEEE Trans Plasma Sci.* 2020;48(4):1030–4.
 21. Ikaunieks J, Mezmale L, Zandeckis A, Pubule J, Blumberga A, Veidenbergs I. Non-thermal Plasma for VOC Treatment in Flue Gases. *Environ Clim Technol.* 2011;6(1):31–7.
 22. Han S, Zhang Q, Chen Z. Non-thermal plasma and catalyst system for simultaneously oxidizing SO₂ and NO_x. In: *Advanced Materials Research.* 2013. p. 864–8.
 23. Kim H, Han J, Sakaguchi Y, Minami W. Simultaneous oxidization of NO_x and SO₂ by a new non-thermal plasma reactor enhanced by catalyst and additive. *Plasma Sci Technol.* 2008;10(1):53–6.
 24. Huang L, Dang Y. Removal of SO₂ and NO_x by pulsed corona combined with in situ Ca(OH)₂ absorption. *Chinese J Chem Eng [Internet].* 2011;19(3):518–22. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60015-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60015-3)
 25. YU Q, YANG H min, ZENG K si, ZHANG Z wei, YU G. Simultaneous removal of NO and SO₂ from dry gas stream using non-thermal plasma. *J Environ Sci.* 2007;19(11):1393–7.
 26. Akbarzadeh R, Umbarkar SB, Sonawane RS, Takle S, Dongare MK. Vanadia-titania thin films for photocatalytic degradation of formaldehyde in sunlight. *Appl Catal A Gen.* 2010;374(1–2):103–9.
 27. Ge L, Xu M, Fang H. Photo-catalytic degradation of methyl orange and formaldehyde by Ag/InVO₄-TiO₂ thin films under visible-light irradiation. *J Mol Catal A Chem.* 2006;258(1–2):68–76.
 28. Nasonova A, Kim KS. Effects of TiO₂ coating on zeolite particles for NO and SO₂ removal by dielectric barrier discharge process. *Catal Today [Internet].* 2013;211:90–5. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.03.006>
 29. Liao Y, Xie C, Liu Y, Chen H, Li H, Wu J. Comparison on photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO₂, ZnO and their composite. *Ceram Int [Internet].* 2012;38(6):4437–44. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.016>
 30. Li Y, Xie W, Hu X, Shen G, Zhou X, Xiang Y, et al. Comparison of dye photodegradation and its coupling with light-to-electricity conversion over TiO₂ and ZnO. *Langmuir.* 2010;26(1):591–7.
 31. Kandavelu V, Kastien H, Ravindranathan Thampi K. Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO₂ and ZnO catalysts. *Appl Catal B Environ.* 2004;48(2):101–11.
 32. Wang H, Xie C, Zhang W, Cai S, Yang Z, Gui Y. Comparison of dye degradation efficiency using ZnO powders with various size scales. *J Hazard Mater.* 2007;141(3):645–52.
 33. Kansal SK, Singh M, Sud D. Studies on TiO₂/ZnO photocatalysed degradation of lignin. *J Hazard Mater.* 2008;153(1–2):412–7.
 34. Habibi MH, Askari E. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of C.I. reactive yellow 86 textile dye using manganese zinc oxide nanocomposite thin films. *J Adv Oxid Technol.* 2011;14(2):190–5.
 35. Liqiang J, Baifu X, Fulong Y, Baiqi W, Keying S, Weimin C, et al. Deactivation and regeneration of ZnO and TiO₂ nanoparticles in the gas phase photocatalytic oxidation of n-C₇H₁₆ or SO₂. *Appl Catal A Gen.* 2004;275(1–2):49–54.
 36. Lei Y, Zhao G, Liu M, Zhang Z, Tong X, Cao T. Fabrication, characterization, and photoelectrocatalytic application of ZnO nanorods grafted on vertically aligned TiO₂ nanotubes. *J Phys Chem C.* 2009;113(44):19067–76.
 37. Damyar N, Khavanin A, Jafari AJ, Mahabadi HA, Mirzaei R, Ghomi H, et al. Removal of sulfur dioxide from air using a packed-bed DBD plasma reactor (PBR) and in-plasma catalysis (IPC) hybrid system. *Environ Sci Pollut Res.* 2021;28(31):42821–36.
 38. Jun H, Kim H, Sakaguchi Y, Hong Y. Reduction of NO_x and SO₂ in a non-thermal plasma reactor combined with catalyst and methanol. *J Phys D Appl Phys.* 2008 Oct 21;41(20).
 39. Fan X, Kang S, Li J, Zhu T. Conversion of dilute nitrous oxide (N₂O) in N₂ and N₂-O₂ mixtures by plasma and plasma-catalytic processes. *RSC Adv.* 2018;8(47):26998–7007.
 40. Nasonova A, Kim DJ, Kim WS, Kim KS. Simultaneous removal of NO and SO₂ in a plasma reactor packed with TiO₂-coated glass beads. *Res Chem Intermed.* 2008;34(4):309–18.
 41. Abbas Y, Lu W, Wang Q, Dai H, Liu Y, Fu X, et al. Remediation of pyrene contaminated soil by double dielectric barrier discharge plasma technology: Performance optimization and evaluation. *Environ Pollut [Internet].* 2020;260:113944. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.113944>

42. Vandebroucke AM, Nguyen Dinh MT, Nuns N, Giraudon JM, De Geyter N, Leys C, et al. Combination of non-thermal plasma and Pd/LaMnO₃ for dilute

trichloroethylene abatement. Chem Eng J [Internet]. 2016;283:668–75. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.089>