



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

حسین ابراهیمی<sup>۱</sup>، عبدالرحمن بهرامی<sup>۲</sup>، محمود نصرالله زاده<sup>۳</sup>، ایرج علیمحمدی<sup>۴</sup>، بابک ژاله<sup>۵</sup>، کمال‌الدین عابدی<sup>۶</sup>، سید حسین طباطبائی<sup>۷</sup>، فرشید قربانی شهنا<sup>۸</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۱۰

تاریخ ویرایش: ۹۵/۰۹/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۳/۰۵

### چکیده

**زمینه و هدف:** یکی از فن‌آوری‌های نوین جهت کنترل آلاینده‌های هوا روش پلاسمای غیرحرارتی می‌باشد. یکی از راکتورهای مورد استفاده در فناوری پلاسمای غیرحرارتی جهت کنترل آلودگی هوا، راکتور تخلیه مانع دی‌الکترون است. در راکتور تخلیه مانع دی‌الکترون فاصله بین الکترودها جهت تخلیه الکترونیکی و ایجاد پلاسما کم می‌باشد که منجر به افزایش سرعت فضایی آلاینده در ناحیه تخلیه می‌گردد. این افزایش سرعت فضایی آلاینده منجر به کاهش احتمال برخورد عناصر فعال ایجادشده در پلاسما و در نتیجه کاهش کارایی تخریب آلاینده می‌گردد. هدف از این مطالعه طراحی یک راکتور تخلیه مانع دی‌الکترون نوین جهت افزایش ناحیه گپ تخلیه الکترونیکی 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 الکترودها 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 الکترودها را ایفا می‌نمود. کارایی حذف کلروفرم به روش پلاسما به‌عنوان تابعی از دبی جریان، غلظت ورودی آلاینده و ولتاژ کاربردی در این راکتور مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** نتایج نشان دادند که تخلیه الکترونیکی در گپ تخلیه بزرگ‌تری (۱۵ میلی‌متر) ایجاد می‌گردد. نتایج نشان دادند که با افزایش ولتاژ از ۱۵ به ۲۰ کیلوولت و غلظت کلروفرم از ۸۵ ppm به ۵۰۰ ppm، 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، اسیدکلریدریک، فسژن، تری کلروبنزآلدئید و تری کلرواستالدئید می‌باشد.

**نتیجه‌گیری:** نتایج مطالعه نشان دادند که در راکتور جدید تخلیه الکترونیکی 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 الکترونیکی دانست.

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

### مقدمه

انتشار ترکیبات آلی فرار از منابع مختلف (صنایع، حمل و نقل، فعالیت‌های خانگی و غیره) متضمن روش‌های جدید و مؤثر حذف این آلودگی‌ها می‌باشد [۱-۵]. در سال‌های اخیر برخی تکنیک‌های جدید از قبیل فرایندهای بیولوژیکی، فوتوکاتالیز و پلاسما توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در این میان فرایند پلاسمای

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

- ۱- استادیار، مرکز تحقیقات بهداشت کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران ایران.
- ۲- استاد، قطب علمی آموزشی بهداشت حرفه‌ای و مرکز تحقیقات بهداشت و ایمنی شغلی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
- ۳- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران.
- ۴- دانشیار، مرکز تحقیقات بهداشت کار، دانشکده بهداشت، دانشکده علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.
- ۵- استاد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران.
- ۶- استادیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران و گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران.
- ۷- کارشناس، مرکز تحقیقات بهداشت کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.
- ۸- (نویسنده مسئول) دانشیار، قطب علمی آموزشی بهداشت حرفه‌ای و مرکز تحقیقات بهداشت و ایمنی شغلی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

fghorbani@umsha.ac.ir

آلاینده منجر به کاهش احتمال برخورد عناصر فعال ایجاد شده در پلاسما و در نتیجه کاهش کارایی تخریب آلاینده 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 کارایی این راکتور تجزیه بخارات کلروفرم را در سه سطح دبی و غلظت متفاوت مورد بررسی قرار گرفت.

### روش بررسی

دیگرام مجموعه آزمایشی مورد استفاده در این مطالعه به صورت شماتیک در شکل ۱ آمده است. همان طور 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 (۰/۳، ۰/۶ و ۱/۲ لیتر بر دقیقه) تنظیم گردیده و به وسیله یک گرم کن الکتریکی گرما داده می‌شود تا دمای آن به حدود ۴۰ درجه سانتی‌گراد برسد (دمای بالای نقطه جوش کلروفرم). آلاینده کلروفرم با استفاده از سرنگ و پمپ در رنج‌های مختلف به دبی هوای موردنظر تزریق می‌گردد تا غلظت‌های ۸۵ ppm، ۲۵۰ و ۵۰۰ از آلاینده موردنظر در هوای مورد آزمایش ایجاد گردد. هوای حاوی آلاینده 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 می‌شود (دما و رطوبت این اتاقک توسط دماسنج و رطوبت سنج دیجیتال پایش می‌گردد). بعد از اتاقک اختلاط یک سپتوم جهت نمونه برداری از غلظت آلاینده‌ها قبل از راکتور پلاسما تعبیه گردیده بود. سپس هوای حاوی آلاینده 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 منحصربه‌فرد 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 آلاینده 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 (۳۰-۱۰ 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 در نتیجه 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 منحصربه‌فرد از قبیل راندمان بالا، قابلیت کاربرد برای طیف گسترده‌ای از مواد، قابلیت کاربرد برای غلظت‌های پائین آلاینده و دبی‌های زیاد جریان هوا می‌باشد. با این وجود این تکنولوژی دارای برخی معایب از قبیل مصرف انرژی بالا، تخریب ناکامل آلاینده، ایجاد ازن و کنترل 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 آلاینده در ناحیه تخلیه الکتریکی می‌گردد. این افزایش سرعت فضایی

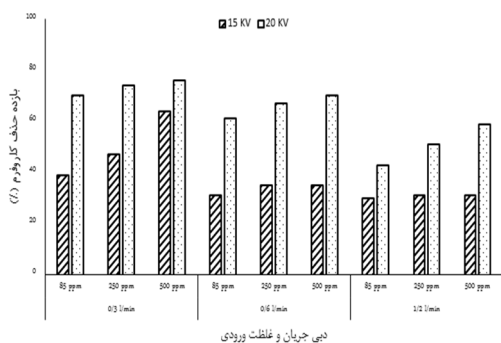
گرافیت منبسط شده در کف سطح راکتور به طول ۵۰، عرض ۱۰ و ارتفاع ۵ میلی متر به طور یکنواخت ریخته شده و توسط یک سیم کابل ولتاژ بالا به منبع جریان ولتاژ بالا متصل می گردید (شکل ۲).

### یافته‌ها

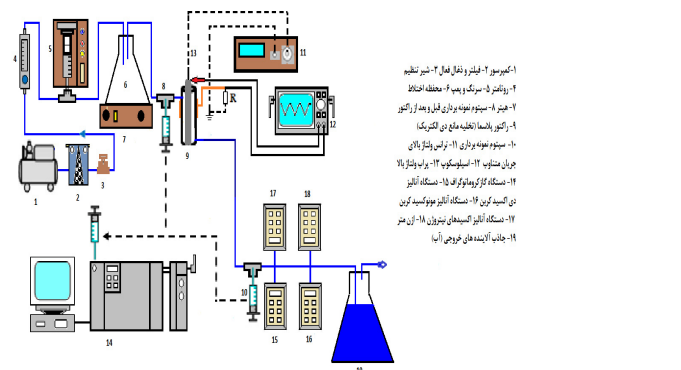
کارایی حذف کلروفرم توسط روش پلاسما در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که پیداست کارایی حذف تابعی از دبی جریان گاز، غلظت ورودی آلاینده و ولتاژ کاربردی می باشد. دبی هوا در محدوده متغیوت روی میزان تبدیل آلاینده‌ها مشخص گردد. اثر منفی افزایش دبی بر کاهش میزان حذف را در این شکل به راحتی می توان دید. در جدول ۱ نتایج مربوط به میانگین بازده حذف آلاینده‌ها به عنوان تابعی از دبی و تحلیل آماری آن آمده است.

همان طور که از شکل ۳ پیداست، افزایش غلظت از ۸۵ ppm به ۲۵۰ و ۵۰۰ در همه موارد باعث افزایش کارایی حذف می گردد. در جدول ۱ نتایج مربوط به میانگین بازده حذف آلاینده‌ها به عنوان تابعی از غلظت و تحلیل آماری آن آمده است. همان طور که در این جدول مشاهده می شود، اثر افزایش غلظت در همه موارد از نظر آماری معنی دار نمی باشد.

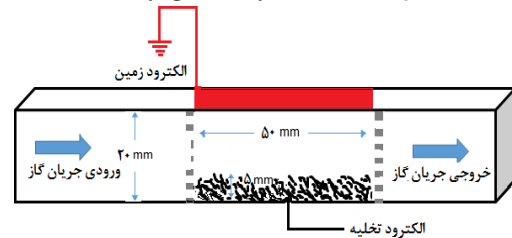
افزایش ولتاژ کاربردی از ۱۵ کیلوولت به ۲۰ کیلوولت باعث افزایش کارایی حذف در همه حالتها می گردد. در



شکل ۳- کارایی 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

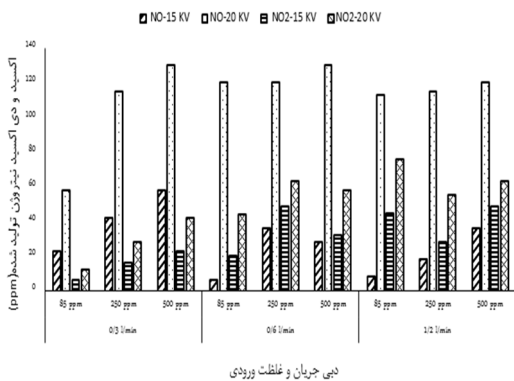
Gastight، برای آنالیز نمونه برداری می گردید و نمونه‌ها توسط دستگاه GC/MS و GC آنالیز می گردیدند. غلظت محصولات واکنشی دیگری همچون CO، NO، O<sub>3</sub>، CO<sub>2</sub> به صورت آنالیز در محل های تعیین شده توسط دستگاه اندازه گیری مونوکسید کربن (SGA91, U.K)، دی اکسید کربن (Kimo-AQ100)، اکسیدهای نیتروژن (G750) (polytector, Germany) و ازن (USA EST-1510) سنجش می گردیدند.

راکتور پلاسمای غیرحرارتی مورد استفاده در این مطالعه از نوع تخلیه مانع دی الکتریک (DBD) بود که از جنس کوارتز با ضخامت ۲ میلی متر به شکل مکعب مستطیل (ابعاد ۱۰ در ۲۰ در ۱۵۰ میلی متر) ساخته گردید. یک صفحه مسی به طول ۵۰ میلی متر و عرض ۱۰ میلی متر که بر روی سطح خارجی راکتور قرار داشت نقش الکتروود زمین را ایفا می نمود. در این راکتور از گرافیت منبسط شده که به صورت پودری می باشد به عنوان الکتروود تخلیه استفاده گردید. مقدار ۰/۳ گرم از

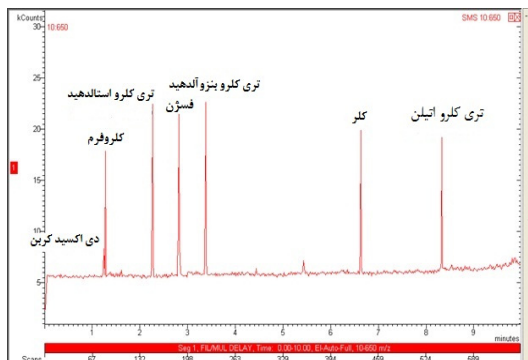
جدول ۱- میانگین بازده حذف آلاینده‌ها به عنوان تابعی از دبی جریان و تحلیل آماری آن

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	
غلظت آلاینده (PPM)	۲۵۰	۵۰/۸۳	۷/۰۶	۰/۶۱
	۵۰۰	۵۵/۸۳	۸/۶۲	
	۱۵	۳۸/۱۱	۱۱/۱۰	
ولتاژ کاربردی (ولت)	۲۰	۶۳/۴۴	۱۰/۹۹	<۰/۰۱

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

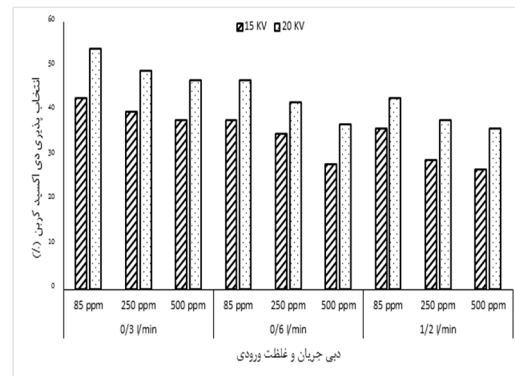


شکل ۶- محصولات فرعی ناشی از حذف کلروفرم به روش پلازما پایش شده توسط دستگاه GC/MS

شکل ۴ انتخاب پذیری دی‌اکسید کربن در حذف کلروفرم توسط روش پلازما 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

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 ۴- انتخاب پذیری دی‌اکسید کربن در حذف کلروفرم به روش پلازما 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 دی‌الکترونیک 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 به‌عنوان الکتروود تخلیه استفاده کردیم. این الکتروود را در فواصل ۱۵، ۱۰، ۵ و حتی ۳ میلیمتری الکتروود زمین قرار داده و ولتاژ دستگاه را تا آخرین حد ممکن (۳۰ کیلوولت) بالا بردیم ولی قادر به ایجاد پلاسمای قابل رویت در هیچکدام از حالت‌ها نشدیم.

نتایج نشان دادند که کارایی تخریب کلروفورم تابع ولتاژ کاربردی، دبی جریان گاز و غلظت ورودی آلاینده می‌باشد. نتایج نشان دادند که با افزایش ولتاژ از ۱۵ کیلوولت به ۲۰ کیلوولت کارایی تخریب افزایش می‌یابد. نتایج مشابه در مطالعات قبلی مشاهده شده بود [۱۶-۱۹]، [۷]. افزایش کارایی 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، کارایی حذف نیز افزایش می‌یابد. کاروپیا گزارش کرد که تخریب نیتروبنزن با افزایش غلظت ورودی از ۱۵۰ ppm به ۸۰۰ ppm به‌طور 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 NO<sub>2</sub> ایجاد شده تابع دبی جریان گاز، غلظت ورودی آلاینده و ولتاژ کاربردی می‌باشد. افزایش دبی از ۰/۳ به ۱/۲ و غلظت از ۸۵ ppm به ۲۵۰ و ۵۰۰ در همه موارد باعث افزایش غلظت NO و NO<sub>2</sub> ایجاد شده می‌گردد. افزایش ولتاژ کاربردی از ۱۵ کیلوولت به ۲۰ کیلوولت نیز باعث افزایش غلظت NO و NO<sub>2</sub> ایجاد شده در همه حالت‌ها می‌گردد.

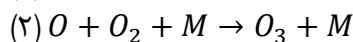
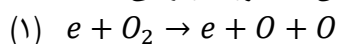
مهم‌ترین محصولات کلردار تشخیص داده شده در این مطالعه عبارت‌اند از کلر، هیدروژن کلراید، تری کلرو اتیلن، تری کلرو بنزالدئید، تری کلرو استالدئید و فسژن. شکل ۶ نمونه‌ای از پیک‌های دستگاه GC/MS را هنگام تزریق کلروفورم را نشان می‌دهد. در این شکل می‌توان مهم‌ترین محصولات فرعی پایش شده هنگام استفاده از فرآیند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

### بحث و نتیجه‌گیری

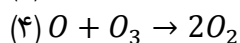
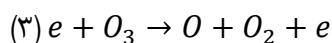
راکتور پلاسمای مورد استفاده در این مطالعه از نوع تخلیه مانع دی‌الکترونیک بود. در این مطالعه از گرافیت منبسط شده که به صورت پودری و پرز مانند می‌باشد به جای الکتروود تخلیه استفاده نمودیم. گرافیت منبسط شده یک نوع گرافیت اصلاح شده با دانسیته پائین می‌باشد که دارای مساحت سطح خوب، خاصیت هدایت الکتریکی و مقاومت دمایی بالا می‌باشد [۱۱]. گرافیت منبسط شده به مقدار ۰/۳ گرم در کف راکتور ریخته شد. با اتصال راکتور به منبع جریان ولتاژ بالا، در محدوده ولتاژ ۴ کیلوولت برخی رشته‌های گرافیت از حالت خوابیده به 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 بنفش رنگ ایجاد می‌گردید. علاوه بر هاله بنفش رنگ متناوب در اطراف این رشته‌های گرافیت که به صورت ایستاده در راستای عمودی راکتور بودند، در سطح بالایی راکتور (محدوده الکتروود زمین) نیز هاله بنفش رنگ یکنواخت ایجاد می‌گردید. فاصله بین الکتروود 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 دی‌اکسید کربن دارند. نسبت مونوکسید کربن ایجاد شده به دی‌اکسید کربن در مقایسه با برخی مطالعات مشابه نسبتاً کم می‌باشد [۲۱] که علت آن را می‌توان به اکسیداسیون مونوکسید کربن به دی‌اکسید کربن 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 نوترکیبی 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 وابستگی تولید ازن به افزایش ولتاژ

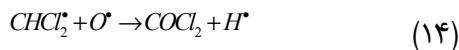
کمتر بوده و با افزایش غلظت احتمال برخورد عناصر فعال ایجاد شده در اثر تخلیه الکتریکی بیشتر می‌گردد و نرخ تخریب آلاینده نیز افزایش می‌یابد. از طرف دیگر گرافیت منبسط شده دارای خاصیت جذبی می‌باشد که در غلظت‌های بالا مقدار بیشتری از آلاینده و ازن تولید شده در اثر تخلیه الکتریکی را به خود جذب کرده و باعث اکسیداسیون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

همان‌طور که نتایج نشان دادند، با افزایش دبی کارایی 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 پلاسمای، 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 متخلخل در حضور ازن به علت تبادل یون و دیگر ویژگی‌های شیمیایی ممکن است به‌عنوان 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 تغییر محسوسی ایجاد نمی‌گردید. با توجه به عدم افزایش غلظت ازن خروجی می‌توان این‌طور 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 کارایی تخریب آلاینده می‌گردد.

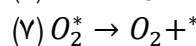
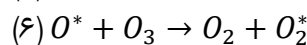
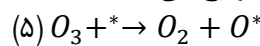
نتایج نشان دادند که انتخاب پذیری دی‌اکسید کربن

تشکیل رادیکال‌های کلر اجتناب ناپذیر است. بر این اساس، بعضی محققان این مسأله را به‌عنوان مانع اصلی حذف ترکیبات آلی فرار کلردار توسط پلاسما 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<sup>۱</sup> و همکاران و همچنین فوگلین<sup>۲</sup> و همکاران، فسژن می‌تواند براساس واکنش بین مولکولهای دارای کلر و اکسیژن یا رادیکال اکسیژن به صورت زیر ایجاد شود [۲۸، ۳۰]:



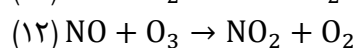
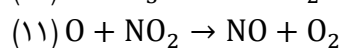
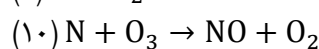
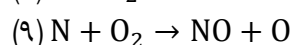
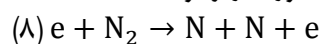
فسژن، ترکیب بسیار سمی می‌باشد و براساس حدود مجاز شغلی و محیطی خروج آن از راکتورها قابل قبول نیست. براساس مطالعات گذشته، علاوه بر فسژن چندین محصول فرعی دیگر نیز در جریان تجزیه ترکیبات آلی فرار کلردار می‌توانند تولید گردند. اسید کلریدریک، تتراکلریدکربن، مولکول کلر، دی کلرو استیل کلراید، تری-کلرو استالدهید و همچنین فسژن محصولات فرعی غالب در تصفیه ترکیبات آلی فرار کلردار توسط پلاسما می-باشند. بعضی ترکیبات دیگر نیز توسط فوتامورا<sup>۳</sup> و همکاران و ایوانس<sup>۴</sup> و همکاران ذکر گردیده اند. دو محصول در مطالعه حاضر مشاهده گردید که در مطالعات پیشین گزارش نشده اند (تری کلرو بنز آلدهید و تری کلرو اتیلن). ترکیب اول یک آلدهید سنگین است و اگر چه آلدهیدها به‌طور کلی در آب قابل حل هستند اما حلالیت تری کلرو-بنز آلدهید به‌طور دقیق معلوم نیست. ترکیب دوم یک آلایند معروف هوا است و خود این ترکیب موضوع تجزیه توسط پلاسما در بسیاری از موارد بوده است [۳۱، ۳۲]. برخلاف مطالعات پیشین، تتراکلرید کربن، دی کلرو

ممکن است به علت تخریب ازن ایجاد شده به‌وسیله الکترون‌های پراورژی مازاد باشد. از طرف دیگر عدم تغییر 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 پلاسما ی غیرحرارتی و کاتالیست پرداخته‌اند نشان می‌دهد که ازن تولیدی در سیستم ترکیبی پلاسما-کاتالیست نسبت به پلاسما تنها خیلی کمتر بوده و در اکثر مواقع 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 دهند سایت فعال کاتالیست می‌باشد. اکسیژن اتمی ایجاد شده یک اکسیدان قوی بوده و نقش مهمی در تخریب آلایند بازی می‌کند [۲۶].

در پلاسما ی غیرحرارتی، در حضور  $O_2$  و  $N_2$  ایجاد NO اجتناب ناپذیر می‌باشد و هنگامی که NO ایجاد گردید می‌تواند توسط رادیکال‌های پروکسی یا ازن به‌راحتی به  $NO_2$  اکسید گردد [۱۸]. ایجاد NO و تبدیل آن به  $NO_2$  را می‌توان به صورت زیر نوشت [۲۷]:



همان‌طور که نتایج نشان دادند، غلظت NO و  $NO_2$  با افزایش ولتاژ و افزایش دبی جریان هوا افزایش می‌یابد. علت این افزایش غلظت را می‌توان به افزایش تعداد الکترون‌های آزاد و مولکولهای  $N_2$ ،  $O_2$  و  $O_3$  نسبت داد که باعث افزایش برخورد و ایجاد NO و  $NO_2$  می‌گردد.

تولید محصولات فرعی کلردار در طی تجزیه هیدروکربن‌های کلردار در راکتور پلاسما به دلیل

1- Indarto

2- Foglein

3- Futamura

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.

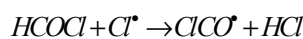
در این مطالعه از گرافیت توسعه داده شده به صورت پودری و پرزمانند به عنوان الکتروود تخلیه راکتور پلاسمای استفاده گردید و مشاهده گردید که تخلیه الکتریکی در گپ تخلیه بزرگتری ایجاد می‌گردد که منجر به کاهش سرعت فضایی آلاینده‌ها در این ناحیه شده و باعث افزایش تخریب کلروفرم با افزایش غلظت می‌گردد. همچنین افزایش دبی جریان تأثیر کمی بر کاهش تخریب کلرو فرم می‌گذارد که علت آن را می‌توان در خاصیت جذبی گرافیت توسعه داده شده و افزایش ناحیه تخلیه الکتریکی دانست. با افزایش ولتاژ کارایی تخریب کلروفرم و انتخاب پذیری  $CO_2$  و  $CO$  افزایش می‌یافت. 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

1. 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.
2. Ghorbani Shanna 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 اسیدکلریدریک با استفاده از گاز کروماتوگرافی / طیف بینی جرمی در حضور مولکول‌های کلردار دیگر به دلیل تداخل با ترکیباتی همچون کلر، تری کلرو استالدئید، تری کلرواتیلن و حتی فسژن، اسیدکلریدریک توسط این دستگاه تشخیص داده نشد و در عوض با استفاده از لوله گاز یاب 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 [۳۳، ۳۴]:

(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<sup>۱</sup> و همکاران کاملاً تأیید می‌گردند [۳۵]. این محققان گزارش نمودند که در بین گونه‌های منفی حاصل از تجزیه کلروفرم، یون‌های کلر به تنهایی و یا در ترکیب با مولکول‌های پایه همچون آب بر دیگر ترکیبات غلبه دارند.

در بین این محصولات کلر دار ایجاد شده، کلر و اسیدکلریدریک 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 به‌طور کامل می‌توانند حذف گردند. به دلیل اینکه حلالیت تری کلرواستالدئید بالا است، این ترکیب نیز می‌تواند محصول دلخواهی باشد در حالی که تری کلرو بنزآلدهید را نمی‌توان محصول دلخواه تلقی

<sup>1</sup>- 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-MnOx 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 TiO<sub>2</sub> 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, Lamonier JF, Vandenbroucke A, De Geyter N, Leys C, et al. Plasma-catalysis of low TCE concentration in air using LaMnO<sub>3+δ</sub> 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. Karuppiyah 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. Karuppiyah J, Karvembu R, Subrahmanyam C. The catalytic effect of MnO<sub>x</sub> and CoO<sub>x</sub> 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 TiO<sub>2</sub>/GAC, ZnO/GAC, and TiO<sub>2</sub>-ZnO/GAC in a plasma-assisted catalysis

28. Abedi K, Ghorbani-Shahna F, Jaleh B, Bahrami A, Yarahmadi R. Enhanced performance of non-thermal plasma coupled with TiO<sub>2</sub>/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-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 CFC13 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 Ebrahimi<sup>1</sup>, Abdulrahman Bahrami<sup>2</sup>, Mahmoud Nasrollahzadeh<sup>3</sup>, Iraj Alimohammadi<sup>4</sup>, Babak Jaleh<sup>5</sup>, Kamal ad-Din Abedi<sup>6</sup>, Sayed hosein Tabatabaei<sup>7</sup>, Farshid Ghorbani Shahna\*<sup>8</sup>

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 discharge 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 author**) 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