

بررسی تاثیر کاربرد ترکیبی ازن و کربوسيو در حذف کاتالستی اتیل بنزن از جریان هوای آلوده

محمدرضا سمرقندی^۱، قربان عسگری^۲، فرشید قربانی شهنا^۳، سیدعلیرضا بابایی^{۴*}

- ۱- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
- ۲- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
- ۳- استاد، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
- ۴- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز بهداشت قزوین، دانشگاه علوم پزشکی قزوین، قزوین، ایران

مقاله پژوهشی اصیل

چکیده

مقدمه

اتیل بنزن یکی از مهم‌ترین ترکیبات آلی فرار و یکی از ۱۸۹ ماده خطرناک آلاینده هوا است که وجود آن در هوای فضاهای بسته و باز مورد توجه بوده و همواره نگرانی‌هایی را در آلودگی هوا بوجود آورده است. بنابراین بایستی قبل از انتشار به محیط زیست از جریان هوای آلوده تصفیه شود. این مطالعه با هدف تاثیر کاربرد ترکیبی ازن و کربوسيو در حذف کاتالستی اتیل بنزن از جریان هوای آلوده انجام شده است.

مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی بود که در آن از ترکیب ازن و کربوسيو به عنوان کاتالیزور جهت حذف اتیل بنزن از جریان هوا استفاده شد. آزمایشات مربوطه در یک راکتور با جریان مداوم انجام شد و نتایج ازن‌زنی کاتالیزوری با ازن‌زنی ساده و جاذب کربوسيو مقایسه گردید. نمونه برداری و آنالیز نمونه‌ها با روش NMAM 1501 با استفاده از دستگاه GC مجهز به آشکارساز FID انجام شد.

یافته‌ها

یافته‌های مورد بررسی نشان داد کارایی فرآیند ازن‌زنی ساده در حذف اتیل بنزن از جریان هوای آلوده در غلظت‌های مورد مطالعه به طور متوسط کمتر از ۲۵٪ می‌باشد. همچنین کارایی بستر جاذب کربوسيو با افزایش غلظت آلاینده در ورودی راکتور کاهش می‌یابد. در فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری نسبت به جاذب کربوسيو بطور میانگین در تمامی غلظت‌ها افزایش راندمان ۴۵٪ مشاهده گردید.

نتیجه‌گیری

با توجه به عملکرد فرآیند ترکیبی ازن و کربوسيو و افزایش راندمان حذف اتیل بنزن در مقایسه با فرآیند ازن‌زنی ساده و سیستم جاذب کربوسيو کاربرد این فرآیند به عنوان روشی نوید بخش و جایگزین سیستم‌های رایج حذف ترکیبات آلی فرار پیشنهاد می‌گردد.

کلیدواژه‌ها

آلودگی هوا، کربوسيو، اتیل بنزن، ازن

تاریخ دریافت: ۹۶/۶/۱۳

تاریخ پذیرش: ۹۶/۹/۱۹

*نویسنده مسئول: سیدعلیرضا بابایی،

مرکز بهداشت قزوین، دانشگاه علوم

پزشکی قزوین، قزوین، ایران

تلفن: ۰۲۸-۳۳۶۵۲۹۷۲

پست الکترونیک:

S.alireza_babaei@yahoo.com



ترکیبات آلی فرار^۱ یکی از مهم‌ترین گروه‌های هیدروکربنی موجود در اتمسفر هستند که نقش بسیار مهمی در تشکیل ازن و سایر اکسیدان‌های فتوشیمیایی در تروپوسفر دارند. بسیاری از اثرات سوء این ترکیبات در اتمسفر از قبیل شرکت در کاهش ازن استراتوسفری، تشدید پدیده اثرات گازهای گلخانه‌ای، کاهش کیفیت هوا و اثرات سمی و سرطان‌زایی بر روی انسان شناسایی شده اند (۱ و ۲).

یکی از معمول‌ترین ترکیبات آلی فرار که در هوای فضاهای بسته و باز مورد توجه بوده و همواره نگرانی‌هایی را در آلودگی هوا به وجود آورده است، اتیل بنزن می‌باشد (۳). اتیل بنزن یا فنیل فتان یکی از ترکیبات حلقوی آروماتیک و از مهم‌ترین مواد صنعتی و شیمیایی است که از نظر سرطان‌زایی در گروه 2B طبقه‌بندی شده است (۴). اتیل بنزن مایعی شفاف، بی‌رنگ و فرار با بویی نافذ است. این ترکیب به مقدار زیاد به عنوان حلال در روغن‌ها، رنگ‌ها، رزین‌ها، مواد شوینده و چسب و سریش به کار می‌رود. همچنین در گازوئیل، بنزین و سایر سوخت‌های هوایی برای بالا بردن عدد اکتان و بهتر سوزی استفاده می‌گردد. اتیل بنزن یکی از ۱۸۹ ماده خطرناک آلاینده هوا و جزء آلاینده‌های متقدم و اولویت‌دار است که در اتمسفر تولید هوای سمی یا Air Toxic می‌نماید (۵-۷). با توجه به اثرات مختلف بهداشتی و زیست‌محیطی این ترکیب روش‌های مختلفی جهت حذف آن از جریان هوای آلوده مورد بررسی قرار گرفته است که از آن جمله می‌توان به جذب سطحی، بیوفیلتراسیون، میعان‌سازی، اکسیداسیون حرارتی و کاتالیستی و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته اشاره نمود (۸).

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته^۲ نظیر ازن/اشعه ماوراء بنفش، ازن/پراکسید هیدروژن و پراکسید هیدروژن/اشعه ماوراء بنفش و غیره روش‌هایی مناسب در مقایسه با روش‌های معمول تصفیه جهت تجزیه ترکیبات سمی آلاینده هوا می‌باشند. تجزیه آلاینده‌ها با روش AOP_s بر پایه تولید رادیکال‌های فعال آزاد است که دارای قدرت اکسیداسیون بالایی می‌باشند و قادرند بسیاری از ترکیبات آلی را به مواد معدنی تبدیل نمایند. این رادیکال‌ها با حمله به مولکول‌های مواد آلی و گرفتن یون هیدروژن، آنها را طی یک یا چند مرحله به مواد معدنی تبدیل می‌نمایند. فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری^۳ یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و روش نوینی از فرآیند ازن‌زنی ساده^۴ است که اخیراً در صنعت کنترل آلودگی هوا مورد توجه قرار گرفته است. در این فرآیند جهت ارتقاء کارایی SOP از مواد مختلف و متنوعی به عنوان کاتالیزور و به منظور تسریع فرآیند تجزیه، افزایش زمان واکنش و همچنین عدم وجود باقی‌مانده ازن در هوای خروجی استفاده می‌گردد (۹ و ۱۰). تاکنون موادی نظیر کربن فعال، اکسیدهای فلزی و رزین‌های مختلف بطور موفقیت آمیزی به عنوان جاذب، کاتالیست و یا پایه‌ای برای تثبیت کاتالیست در فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری جهت حذف ترکیبات آلی فرار از هوای آلوده مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۱۱-۱۴). بر این اساس با توجه به قابلیت جاذب‌های مختلف کربنی در تصفیه آلاینده‌های هوا، از کربوسیو که نوعی جاذب با بنیان کربنی است و در نتیجه عمل پیرولیز پلیمرهای مصنوعی و یا بعضی از ترکیبات پترولیوم با سطوح و تخلخل زیاد تولید و همچنین به صورت ویژه جهت جذب هیدروکربن

^۲ Advance Oxidation Processes: AOP_s

^۳ Catalytic Ozonation Process: COP

^۴ Single Ozonation Process: SOP

^۱ Volatile Organic Compounds: VOCs



های فرار به کار می‌رود به عنوان کاتالیزور و جاذب غیر قطبی استفاده گردید (۱۶ و ۱۵). لذا در این مطالعه تاثیر کاربرد ترکیبی ازن و جاذب کربوسیو در حذف اتیل بنزن از جریان هوای آلوده مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

این پژوهش یک مطالعه تجربی با رویکرد کاربردی بود که در مقیاس آزمایشگاهی بر روی هوای آلوده حاوی اتیل بنزن در آزمایشگاه شیمی محیط دانشکده بهداشت همدان انجام شد.

مواد شیمیایی مصرفی و تجهیزات

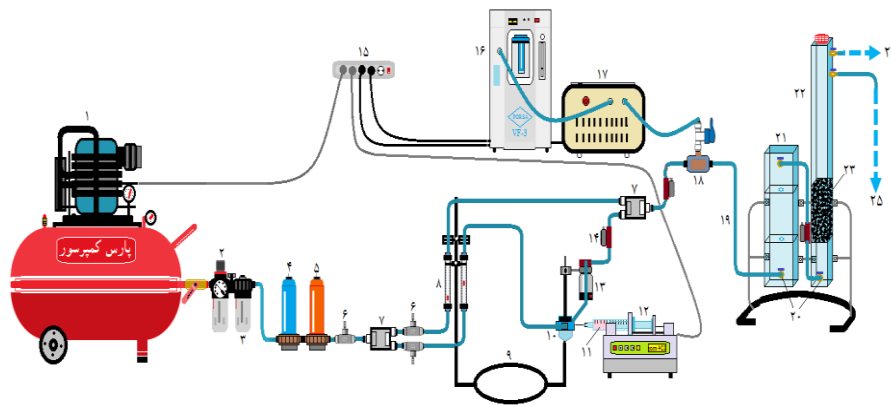
مایع بنزن با خلوص ۹۹/۵٪، یدید پتاسیم، زغال فعال گرانولی، سیلیکاژل و کربوسیو از شرکت‌های مرک (آلمان) و سیگما آلدریج (آمریکا) خریداری شد. تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده در این مطالعه نیز شامل: دستگاه اکسیژن ساز مدل VF-3 PORSA با قابلیت درجه تنظیم میزان تزریق اکسیژن، ژنراتور ازن ARDA مدل COG-OM ساخت کشور فرانسه، حمام التراسونیک مدل ELMA ساخت کشور آلمان، کوره الکتریکی، هیتر، روماتر، ترازوی آزمایشگاهی و دستگاه گاز کروماتوگراف مدل SHIMADZU, Japan 2010 مجهز به آشکارساز یونش شعله‌ای بودند.

راکتور مورد استفاده و روش اجرا

در این پژوهش هوای حاوی گاز آلوده و گاز ازن با جریان متقاطع از قسمت پایین یک راکتور با جریان مداوم وارد می‌گردید سیستم مورد استفاده (شکل ۱) شامل سه بخش ورودی، راکتور فرآیند و بخش خروجی بود. بخش ورودی شامل کمپرسور هوا، اکسیژن ساز، ژنراتور ازن،

سیستم تولید بخارات اتیل بنزن (سرنگ پمپ) و روماترها بودند. راکتور مورد استفاده از جنس شیشه و به ارتفاع ۰/۷ و قطر داخلی ۰/۴ m بود که در فاصله ۰/۲ متری از کف آن صفحه‌ای مشبک جهت قرار دادن کربوسیو (کاتالیزور) وجود داشت.

هوای مورد نیاز توسط یک دستگاه کمپرسور مجهز به روغن گیر تامین می‌گردید که پس از تعدیل فشار جهت خشک نمودن و حذف هرگونه آلودگی احتمالی ترکیبات آلی از داخل ستون ترکیبی سیلیکاژل و زغال فعال عبور می‌نمود. در ژنراتور ازن، ازن از طریق ایجاد تخلیه الکتریکی با جریان متناوب در یک دریچه تخلیه و با حضور اکسیژن تولید می‌گردید. اکسیژن مورد نیاز مولد ازن توسط دستگاه اکسیژن ساز با درجه خلوص بالا تامین می‌شد. در واحد ازن زنی، گاز ازن به صورت متقاطع وارد جریان گاز آلوده حاوی اتیل بنزن می‌گردید. برای تهیه هوای آلوده حاوی اتیل بنزن در غلظت‌های مورد نظر از یک دستگاه سرنگ پمپ جهت تزریق مایع اتیل بنزن استفاده گردید. به منظور جلوگیری و کاهش نوسانات احتمالی و به جهت یکنواخت سازی و ثابت نمودن تعادل، قبل از راکتور حاوی بستر جاذب و کاتالیزور از یک محفظه اختلاط بافل دار استفاده شد که جریان پس از خروج از محفظه اختلاط وارد راکتور حاوی کاتالیزور می‌گردید. برای اتصال بین اجزای راکتور از شیلنگ‌های سیلیکونی که مقاوم به اثرات گاز ازن می‌باشد استفاده گردید. بخش خروجی سیستم نیز شامل دریچه‌های نمونه برداری، خروجی هوای تصفیه شده و تخلیه کاتالیزور مصرف شده بود.



۱- کمپرسور هوا ۲- رگلاتور فشار ۳- روغن گیر ۴- خشک کن (فیلتر سلیکازل) ۵- فیلتر کربن فعال ۶- شیر کنترل جریان ۷- سه راهی ۸- روتامتر ۹- پایه نگهدارنده ۱۰- محفظه تزریق اتیل بنزن ۱۱- مایع اتیل بنزن ۱۲- پمپ اتوماتیک تزریق ۱۳- تبخیر کننده و محفظه اختلاط ۱۴- درگاه نمونه برداری ۱۵- منبع جریان برق ۱۶- آکسیژن ساز ۱۷- ژنراتور ازن ۱۸- ایزوتور ازن ۱۹- لوله های رابط ۲۰- شیرهای سوزنی ۲۱- محفظه اختلاط بافل دار ۲۲- راکتور واکنش ۲۳- کاتالیزور (کربوسو) ۲۴- خروجی راکتور ۲۵- نمونه برداری و آنالیز

شکل ۱- طرح شماتیک سیستم مورد استفاده در مطالعه

آماده سازی و مشخصات کاتالیزور

در این مطالعه از کربوسو به عنوان کاتالیزور و بستر جاذب غیرقطبی استفاده گردید. میزان سطح ویژه و اندازه کربوسو مورد استفاده در مطالعه به ترتیب $972 \text{ m}^2/\text{g}$ و $1/8-2/3 \text{ mm}$ بود. کربوسو قبل از انجام آزمایشات جهت حذف هر گونه آلودگی احتمالی و رطوبت به مدت ۲ ساعت در دمای 400°C قرار گرفته و در دسیکاتور کاملاً خشک می شد.

چگونگی انجام آزمایشات

برای بررسی تاثیر ازن و کربوسو در حذف اتیل بنزن هوای آلوده حاوی اتیل بنزن در غلظت های مشخص بطور مداوم در معرض ازن و کربوسو به تنهایی و توأم قرار گرفت. نمونه برداری با استفاده از لوله زغال فعال ساخت شرکت SKC و اندازه گیری غلظت اتیل بنزن قبل و بعد از انجام آزمایشات در جریان هوا با استفاده از روش 1501 NMAM (NIOSH Manual Analytic Method) و به کمک دستگاه گاز کروماتوگراف مجهز به آشکارساز یونش شعله ای (FID) Flame Ionization Detector که آشکار

ساز انتخابی جهت شناسایی ترکیبات آلی است با طول ستون 30 m ، قطر داخلی ستون 0.25 mm ، ضخامت فیلم $0.25 \mu\text{m}$ و محدوده دمایی $50-200^\circ\text{C}$ انجام شد. شرایط بهینه تجزیه گاز کروماتوگرافی شامل درجه حرارت محل تزریق 200°C ، دمای آشکارساز 250°C ، جریان گاز حامل در حدود 30 ml/min و جریان هوا در حدود 300 ml/min فراهم گردید (۱۷ و ۱۸). برای اندازه گیری غلظت گاز ازن تولیدی توسط ژنراتور ازن از روش یدومتری استفاده گردید. در این روش خروجی ژنراتور ازن به وسیله عبور گاز از دو سری ظرف محتوی یدید پتاسیم (KI) به مدت ۱۰ دقیقه تعیین شد (۱۹). به منظور محاسبه ظرفیت جذب در دو سیستم جاذب کربوسو و ازن کربوسو از معادله ۱ استفاده شد.

$$q_e = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (1) \text{ معادله}$$

در این معادله q_e : ظرفیت جذب (mg/g)، C_0 : غلظت اولیه (mg/l)، C_t : غلظت جذب شده (mg/l)، V : حجم

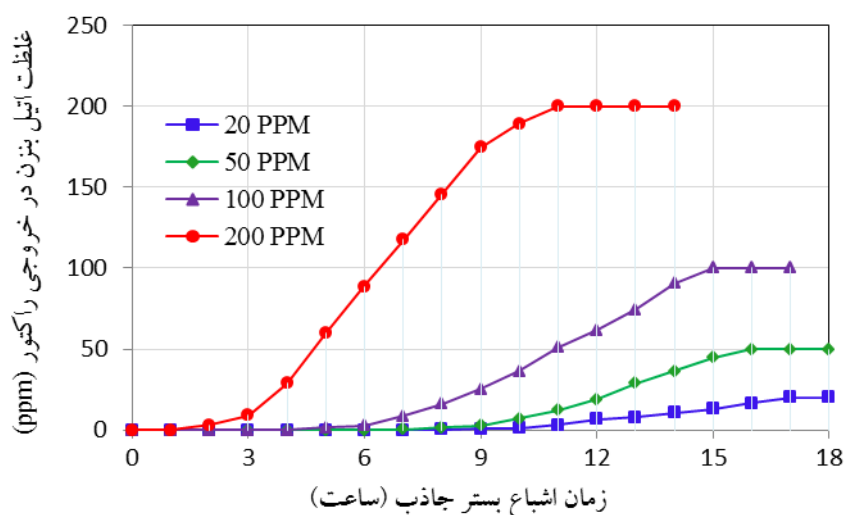


جریان (l)، m : وزن جاذب (g) می باشد. کلیه آزمایشات در دمای معمولی محیط ($27 \pm 2^\circ \text{C}$) و فشار اتمسفر و تهویه مناسب انجام شد و به منظور ارزیابی دقت روش تجزیه هر نمونه سه بار در ستون موئین کروماتوگرافی تزریق و میانگین آنها به عنوان مقدار آن پارامتر گزارش گردید.

یافته‌ها

تعیین کارایی بستر جاذب کربوسیو در حذف اتیل بنزن از جریان هوای آلوده

در این مرحله از آزمایش پارامترهای موثر بر کارایی سیستم شامل دبی جریان هوای ورودی به راکتور 3 l/min ، مقدار بستر جاذب 15 g و رطوبت نسبی 5% ثابت نگه داشته شد و فقط کارایی سیستم جاذب بر غلظت‌های مختلف اتیل بنزن مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. یافته ها این بخش نشان داد که هر چه غلظت اتیل بنزن در ابتدای سیستم افزایش می یابد زمان اشباع بستر و نقطه شکست جاذب کاهش می یافت. نتایج کارایی کربوسیو در حذف اتیل بنزن در نمودار ۱ نشان داده شده است.

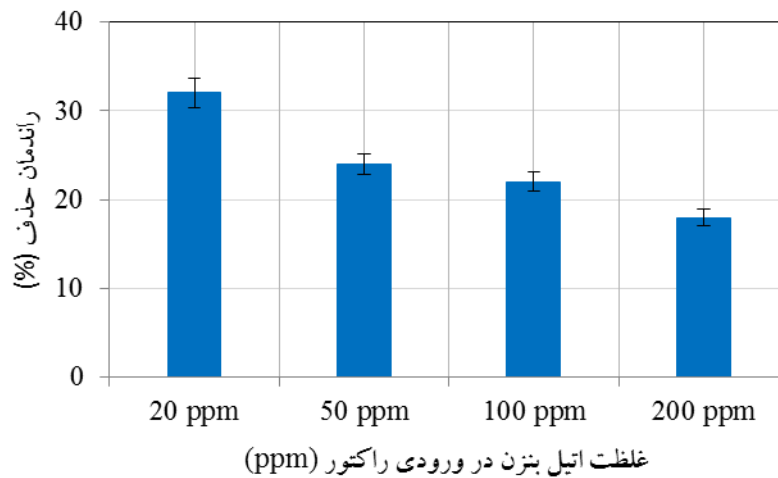


نمودار ۱- کارایی بستر جاذب کربوسیو در پالایش اتیل بنزن از جریان هوای آلوده (وزن کاتالیزور 15 g ، جریان هوا 3 l/min ، ماده آلاینده، اتیل بنزن و رطوبت نسبی 5%)

تعیین کارایی ازن در حذف اتیل بنزن از جریان هوای آلوده

نمودار ۲ کارایی SOP بطور مجزا و بدون حضور کربوسیو در حذف اتیل بنزن از جریان هوای آلوده را نشان می دهد. غلظت گاز ازن با ورودی ثابت 3 l/min اکسیژن خالص به دستگاه ازن ساز، 0.43 mg/min محاسبه گردید و سایر

متغیرهای تاثیرگذار بر کارایی سیستم شامل دبی جریان هوای ورودی به راکتور 3 l/min ، رطوبت نسبی 5% همانند مرحله قبل ثابت نگه داشته شد. همان طور که مشاهده می گردد در این مرحله راندمان حذف توسط گاز ازن با افزایش غلظت اتیل بنزن در ورودی راکتور از 20 ppm به 200 ppm کاهش پیدا می کند.

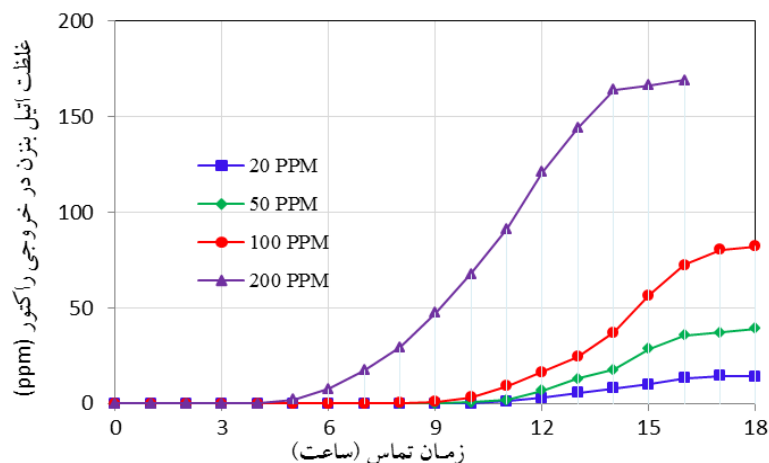


نمودار شماره ۲: کارایی فرآیند ازن زنی ساده در پالایش اتیل بنزن از جریان هوای آلوده (جریان هوا ۳ l/min، مقدار گاز ازن ۰/۴۳ mg/min، ماده آلاینده، اتیل بنزن و رطوبت نسبی ۵٪)

تعیین کارایی ازن زنی کاتالیزوری در حذف اتیل بنزن از جریان هوای آلوده

نتایج کارایی COP در نمودار ۳ نشان داده شده است در این مرحله از آزمایش به منظور بررسی اثر COP از ترکیب دو روش بستر جاذب کربوسیو به عنوان کاتالیزور و SOP با در نظر گرفتن شرایط آزمایش همانند مراحل قبل و متغیرهای تاثیرگذار شامل دبی جریان هوای ورودی به

راکتور ۳ l/min، مقدار بستر جاذب ۱۵g، مقدار ازن ورودی ۰/۴۳ mg/min و رطوبت نسبی ۵٪ استفاده گردید و کارایی ازن زنی کاتالیزوری بر حسب غلظت خروجی اتیل بنزن از سیستم و نقطه شکست جاذب بررسی گردید یافته های این مرحله از آزمایش نشان می دهد که در COP نقطه شکست و اشباع کربوسیو دیرتر از سیستم جاذب کربوسیو به تنهایی اتفاق می افتد.

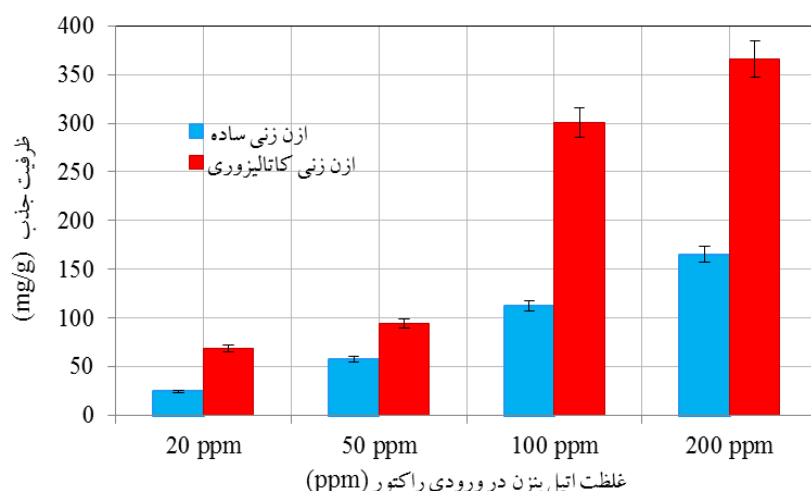


نمودار ۳- کارایی ازن زنی کاتالیزوری در پالایش اتیل بنزن از جریان هوای آلوده



(وزن کاتالیزور ۱۵ g، جریان هوا ۳ l/min، مقدار گاز ازن ۰/۴۳ mg/min، ماده آلاینده، اتیل بنزن و رطوبت نسبی ۵٪) و تعیین ظرفیت جذب اتیل بنزن در سیستم جاذب کربوسیو و فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در این مرحله از آزمایش حداکثر ظرفیت جذب (ظرفیت جذب در نقطه اشباع) بر حسب میلی گرم اتیل بنزن جذب شده به ازای گرم کربوسیو در دو سیستم جاذب کربوسیو

و COP مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج، ظرفیت جذب اتیل بنزن در غلظت های ورودی COP با استفاده از کربوسیو در شرایط رطوبت نسبی ۵٪ افزایش قابل توجهی در مقایسه با ظرفیت جذب اتیل بنزن با جاذب کربوسیو به تنهایی دارد (نمودار ۴).



نمودار ۴- مقایسه ظرفیت جذب در دو سیستم جاذب کربوسیو و فرآیند ازن زنی کاتالیزوری

اتیل بنزن مناسب نیست، زیرا که در مدت زمان کوتاهی از آلاینده اشباع شده و نیاز به احیاء مکرر دارد. علاوه بر آن جاذب های کربنی از جمله کربوسیو با جذب فیزیکی آلاینده که فرآیندی غیراختصاصی و برگشت پذیر است مولکول های آلاینده را در چند لایه توسط نیروی واندروالسی بر سطح خود جمع آوری نموده و بدون تغییر در ماهیت آلاینده جذبی و صرفا با تغییر فاز از هوای ورودی به روی جسم جاذب، سبب حذف آن می گردند (۲۰ و ۸). بنابراین زمانی که آلاینده خطرناک و یا برای محیط زیست مسأله دار باشد استفاده از جاذب ها به تنهایی قابل تامل خواهد بود و نمی تواند یک فرآیند کامل برای حذف آلاینده های فرار از جریان هوای آلوده باشد.

بحث

در این مطالعه جهت نمایش بهتر کارایی تاثیر کاربرد ترکیبی ازن و جاذب کربوسیو، حذف اتیل بنزن در سیستم بستر جاذب کربوسیو و فرآیند ازن زنی ساده نیز بررسی شد. نتایج حاصل از کارایی بستر جاذب کربوسیو در حذف غلظت های مختلف اتیل بنزن از جریان هوای آلوده نشان دهنده آن است که نقطه شکست جاذب در خروجی راکتور هنگام استفاده از جاذب کربوسیو به صورت مجزا با افزایش غلظت اتیل بنزن از ۲۰ ppm به ۲۰۰ ppm از ۷ ساعت به ۳ ساعت کاهش می یابد. بنابراین با افزایش غلظت اتیل بنزن در هوای ورودی به راکتور کارایی حذف توسط کربوسیو کاهش می یابد. بر این اساس کربوسیو برای کاربرد در حذف غلظت های بالای



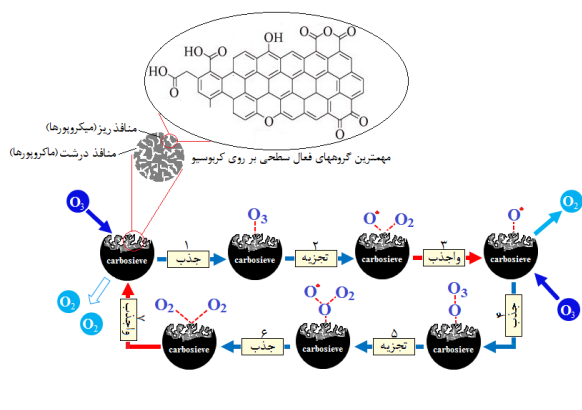
مهم‌ترین محدودیت جاذب‌های سطحی کاهش کارایی آنها در زمانی است که با آلاینده به حالت اشباع یا تعادل رسیده باشند (۲۰ و ۲۱). دیوید^۱ و همکارانش در مطالعه‌ای به بررسی و مقایسه حذف ترکیبات آلی به وسیله جذب بر روی گرانول‌های کربن فعال و میعان تبریدی پرداخته و اعلام نمودند که در روش جذب بر روی کربن فعال با افزایش غلظت آلاینده از ۵۰۰۰ ppm به ۵۰۰۰۰ ppm زمان اشباع جاذب به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. نتایج این مطالعه نشان داد که استفاده از روش جذب برای کنترل VOC ها از جریان هوای آلوده خروجی هنگامی موثر است که غلظت VOC در گاز آلاینده بارگذاری شده در سطح قسمت در میلیون (ppm) باشد. درحالی‌که حذف VOC توسط روش میعان در غلظت‌های نسبتاً بالاتر ($> ۱\%$) موثر بود. (۲۲). همچنین وجود رطوبت در جریان هوای ورودی سبب کاهش راندمان حذف آلاینده جذبی توسط جاذب‌های کربنی می‌گردد هر چند این مطالعه با شرایط رطوبت نسبی پایین (۵٪) انجام شده است اما در شرایط رطوبت نسبی بالا، مولکول‌های آب در جایگاه‌های آب‌دوست بستر جاذب جمع‌آوری و به دنبال آن میکروپوره‌های موجود بر سطح کربوسیو به واسطه اثر موئینه پر می‌شوند. این پدیده با ممانعت از ورود اتیل‌بنزن به جایگاه‌های جذبی، سبب کاستن از ظرفیت جذبی کربوسیو خواهد شد (۲۳ و ۲۴).

نتایج مطالعه میراسول^۲ و همکاران با عنوان تاثیر بخار آب بر روی جذب ترکیبات آلی فرار بر روی کربن فعال بر پایه لیگنین نشان داد که با افزایش مقدار بخار آب موجود در هوای ورودی بر روی جاذب مقدار جذب VOC به شدت کاهش می‌یابد. این کاهش راندمان جذب برای مقادیر

بالاتر رطوبت ممکن است به دلیل رقابت مولکول‌های آب با مولکول‌های VOC در جذب شدن بر روی سطوح کربن فعال و اشباع آن باشد (۲۵). همچنین نتایج مطالعه نیک پی و همکاران بر روی حذف گاز متیل یدید از جریان هوا در بسترهای کربن فعال و کربن فعال اصلاح شده با نمک های آمینی، نشان داد که جذب اندک متیل یدید بر روی کربن فعال فقط در شرایط با رطوبت نسبی پایین امکان پذیر بوده و نمی‌تواند جاذب قابل اعتمادی در تصفیه جریان‌های هوای آلوده در رطوبت نسبی بالا باشد، در این مطالعه با افزایش رطوبت نسبی به ۶۵٪، ظرفیت جذب بر روی کربن فعال در حدود ۹۲٪ کاهش یافت (۲۶).

در بررسی کارایی SOP در حذف اتیل‌بنزن از جریان هوای آلوده، نتایج نشان داد که در غلظت‌های مورد مطالعه راندمان حذف به طور متوسط کمتر از ۲۵٪ می‌باشد. بطوریکه هر چه غلظت از ۲۰ ppm در ابتدای سیستم به غلظت ۲۰۰ ppm افزایش می‌یافت راندمان حذف از ۳۲٪ به ۱۸٪ کاهش می‌یافت. دلیل اصلی کاهش راندمان در استفاده از گاز ازن به تنهایی توانایی اکسیداسیون کم ترکیبات آروماتیک و آلکن‌ها توسط ازن و کم بودن زمان ماند لازم برای واکنش کامل بین ازن و اتیل‌بنزن در نتیجه مداوم بودن سیستم است (۲۷) که این موضوع با نتایج مطالعه چاو^۳ و همکارانش مطابقت دارد. ایشان در بررسی پتانسیل استفاده از سیستم ترکیبی ازن و ژئولیت بر روی حذف بخارات تولوئن مشاهده کردند که کارایی گاز ازن به تنهایی در حذف تولوئن در حدود ۸٪ بود و علت این پدیده را کوتاه بودن زمان واکنش میان گاز ازن و تولوئن ذکر کرده‌اند (۲۸). در این مطالعه به منظور هم‌پوشانی و رفع محدودیت‌های روش SOP و جاذب کربوسیو به

^۱ Dwivedi^۲ Rodri'guez-Mirasol^۳ Chao



شکل ۲- نقش جایگاه‌های فعال سطحی کربوسیو در تجزیه ازن

گزارش شده است که در واکنش میان ازن و جایگاه‌های اسید لوئیس جاذب سطحی، ازن به اتم فعال اکسیژن تجزیه و اتم‌های فعال اکسیژن با حمله به باندهای پیوندی یگانه بین اتم‌های کربن (C-C) و یا باندهای پیوندی بین اتم‌های کربن هیدروژن (C-H) باعث تجزیه اتیل‌بنزن خواهد شد. چاپینگ^۱ و همکاران در مطالعه‌ای از ناسیون کربن فعال و اثرات آن را بر روی جذب VOC ها با متیل اتیل‌کتون و بنزن مورد بررسی قرار داده و گزارش نموده اند که از ناسیون کربن فعال می‌تواند سطح ویژه و گروه های عاملی اکسیژن‌دار کربن فعال را افزایش دهد. واکنش های ازن بر روی کربن فعال، ساختار فیزیکی کربن فعال را از طریق بزرگ نمودن حجم حفره‌ای در سطوح میکرو حفرات تغییر می‌دهد و در نتیجه آن جایگاه‌های فعال و گروه‌های عاملی به ویژه هیدروکسیل و کربوسیل افزایش می‌یابند (۲۹). همچنین جاذب سطحی با جذب سطحی ازن و اتیل‌بنزن زمان ماند لازم برای واکنش میان اتیل بنزن و ازن را افزایش و موجب بهبود کارایی حذف می گردد. علاوه بر آن مولکول‌های اکسیژن حاصل از تجزیه ازن با بخار آب موجود در سیستم واکنش داده و منجر به تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل می‌گردد که در

تنهایی و بهبود و ارتقاء عملکرد آنها در پالایش ترکیبات آلی فرار از جریان هوای آلوده از ترکیب این دو روش استفاده شد. نتایج این مرحله از تحقیق بیانگر آن است که ترکیب این دو روش راندمان قابل توجهی نسبت به روش های مجزای جذب بر روی کربوسیو و SOP دارد. همان طور که نتایج نشان داد نقطه شکست جاذب و خروج اتیل بنزن از راکتور ترکیبی با افزایش غلظت از ۲۰ ppm به ۲۰۰ ppm از ۱۰ ساعت به ۵ ساعت کاهش یافت در حالیکه این زمان برای سیستم جذب بر روی کربوسیو بین ۷ تا ۳ ساعت بوده است. بنابراین، مشاهده می شود زمان پیدایش اتیل بنزن در خروجی راکتور ترکیبی در شرایط یکسان آزمایشگاهی بیشتر بوده است. و بطور میانگین در تمامی غلظت ها افزایش راندمان ۴۵٪ مشاهده می گردد.

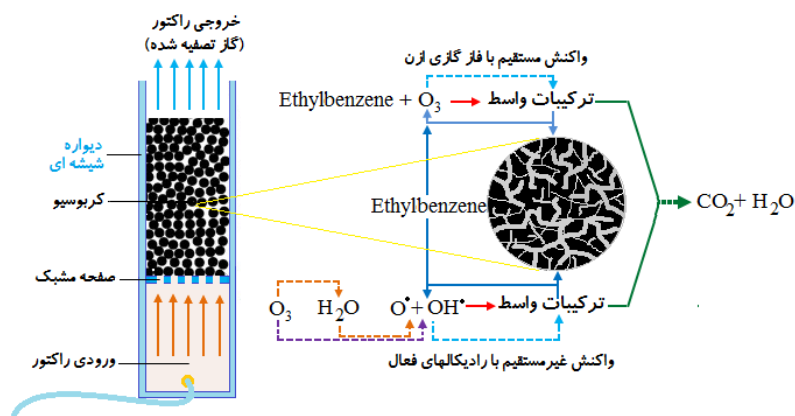
در سیستم کربوسیو غلظت اتیل‌بنزن خروجی پس از اشباع بستر در خروجی راکتور با غلظت ورودی برابر می‌گردد در حالیکه در سیستم ترکیبی غلظت اتیل‌بنزن خروجی پس از اشباع کمتر از غلظت ورودی می‌باشد. همچنین مقایسه نتایج حداکثر ظرفیت جذب اتیل‌بنزن در دو سیستم جذب بر روی کربوسیو و COP نشان داد که در شرایط برابر حداکثر ظرفیت جذب اتیل‌بنزن به ازای گرم جاذب در سیستم ترکیبی به ویژه در غلظت‌های بالاتر بیش از ۲ برابر ظرفیت جذب در سیستم کربوسیو می‌باشد که موید کارایی بالاتر فرآیند ترکیبی است. بنابراین اثر تشدیدکنندگی و ترکیب ازن کاتالیزور (کربوسیو) در فرآیند COP جهت حذف اتیل‌بنزن قابل تشخیص است. دلیل این مشاهده با غالب بودن واکنش‌های کاتالیزوری نسبت به واکنش‌های اکسیداسیون و جذب قابل توصیف است. به نظر می‌رسد خصوصیات سطح کاتالیزور و جایگاه‌های فعال سطحی (جایگاه‌های اسیدلویی) مهم‌ترین فاکتور موثر در تجزیه ازن به ادیال‌های فعال می‌باشد (شکل ۲).

Chiang



(۳۰ و ۳۱).

تجزیه و اکسیداسیون غیرمستقیم اتیل بنزن شرکت نموده و باعث افزایش راندمان حذف می‌شوند (شکل ۳)



شکل ۳- واکنش‌های مستقیم و غیرمستقیم تجزیه اتیل بنزن

ایشان چند مکانیسم ممکن را برای ازن‌زنی کاتالیزوری VOCها پیشنهاد نموده‌اند. اولین مکانیسم احتمالی اینکه: هر دوی ازن و VOC به طور همزمان بر روی جاذب جذب شده و در ادامه جذب ازن آن را دستخوش فرآیندهای تجزیه‌ای نموده و سبب تبدیل آن به رادیکال‌های فعال و واکنش‌های ثانویه با VOC می‌نماید. مکانیسم احتمالی دیگر اینکه VOC بر روی جاذب جذب شده و بطور مستقیم با فاز گازی ازن واکنش می‌دهد. میزان واکنش VOC بستگی به غلظت فاز گازی ازن دارد. در این مطالعه میزان حذف تولوئن در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی نسبت به فرآیند جذب سطحی ژئولیت و MCM-41 به صورت جداگانه، ۲۰ تا ۴۰٪ افزایش یافت که با نتایج این قسمت مطابقت دارد (۳۳).

در مطالعه مشابه دیگری، ایناگا^۲ و همکاران در بررسی اکسیداسیون کاتالیزوری بنزن با ازن بر روی آلومینای

همچنین نتایج تحقیقات مشابه نشان داده است که در فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری علاوه بر ازن ($E^\circ = 2/0.8 \text{ V}$) O_3 اتم‌های اکسیژن فعال ($\text{O}^\bullet (E^\circ = 2/4.2 \text{ V})$ و رادیکال‌های هیدروکسیل ($\text{OH}^\bullet (E^\circ = 2/8.0 \text{ V})$ ، مولکول اکسیژن ($\text{O}_2 (E^\circ = 1/3.2 \text{ V})$) نیز نقش قابل توجهی در تجزیه اتیل بنزن دارد که با حضور آن میزان تجزیه ازن برای اکسیداسیون اتیل بنزن افزایش می‌یابد. همچنین این مولکول با فرآیندهای خوداکسایش (Autoxidation Processes) ترکیبات واسط رادیکالی که از دلایل مهم غیرفعال شدن کاتالیزور می‌باشند را اکسید می‌نماید (۳۰-۳۲). همچنین در مطالعه‌ای وانگ^۱ و همکارانش بر روی حذف VOCها از فضاهای بسته بوسیله ازن‌زنی بر روی مواد متخلخل مختلف گزارش نموده‌اند که ازن در روی جایگاه‌های اسید لوئیس جاذب متخلخل به مولکول اکسیژن و اتم فعال اکسیژن تجزیه می‌گردد.

^۲ Einaga

^۱ Kwong



پوشش داده شده با اکسیدهای منگنز اظهار نموده‌اند که واکنش‌های اکسیداسیون بنزن توسط گاز ازن به طور جدی به تجزیه ازن بستگی دارد. یافته‌های آنان نشان می‌دهد که فعالیت گونه‌های مختلف اکسیژن فعال شکل گرفته از تخریب ازن بر روی کاتالیزور مسئول تجزیه و اکسیداسیون بنزن هستند (۳۴).

نتیجه‌گیری

به طور کلی یافته‌های این مطالعه نشان داد که ازن‌زنی کاتالیزوری نسبت به سیستم جاذب کربوسو و ازن‌زنی ساده کارایی بیشتری در پالایش اتیل بنزن از جریان هوای آلوده دارد بطوری که فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری طی مدت زمان بیشتر غلظت‌های بالاتری از اتیل بنزن را حذف می‌نماید. از محدودیت‌های این مطالعه می‌توان به دشواری ساخت اتمسفر آلوده استاندارد به روش دینامیکی و عدم سنجش ترکیبات حدواسط تولیدی اشاره نمود. پیشنهاد

می‌گردد در تحقیقات آتی خروجی راکتور ترکیبی با استفاده از روش‌های پیشرفته دستگاهی مانند گاز کروماتوگراف- طیف سنج جرمی (GC-MS) مورد مطالعه و آنالیز قرار گیرند. بنابراین فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری توسط کربوسو می‌تواند یک روش نویدبخش و جایگزین سیستم‌های رایج حذف ترکیبات آلی فرار به ویژه ترکیبات سمی از جریان هوای آلوده باشد.

تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی همدان می‌باشد که با حمایت مالی آن دانشگاه انجام شده است. نویسندگان از حوزه معاونت پژوهشی و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی دانشگاه که این طرح را حمایت نموده‌اند، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

References

1. Carmen R, Horațiu S, Zoltán T, Melinda K, Cristina R, Alexandru O. Determination of volatile organic compounds and particulate matter levels in an urban area from Romania. *Environmental Engineering and Management*. 2014; 9(13):2261-8.
2. Tiwari V, Hanai Y, Masunaga Sh. Ambient levels of volatile organic compounds in the vicinity of petrochemical industrial area of Yokohama, Japan. *Air Quality, Atmosphere, and Health* 2010; 3(2):65-75.
3. Suxana P, Ghosh C. A review of assessment of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene (BTEX) concentration in urban atmosphere of Dehli. *Int J Phys Sci* 2012; 7(6):850-60.
4. IARC. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volumes 1-109, Lyon, France: International Agency for Research on Cancer; 2018 http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php
5. Agency for Toxic Substances & Disease Registry. Toxicological profile for ethylbenzene, agency for toxic substances and disease registry; 2010. Available from: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp110.pdf>
6. Neghab M, Tayefeh Rahimian J, Jahangiri M, Karimi A, Nasiri GH, Aghabeigi M, *et al*. Evaluation of hematotoxic potential of benzene, toluene, xylene, ethyl benzene and n-hexane in petrochemical industries. *Journal of Safety Promotion and Injury Prevention* 2015; 2(4):293-302. [Persian]
7. Henderson L, Brusick D, Ratpan F, Veenstra G. A review of genotoxicity of ethylbenzene. *Mutat Res* 2007; 635(2-3):81-9.
8. Mohammadi A, Moghaddas JS. An investigation of adsorption of benzene and ethylbenzene over silica aerogel and carbon-silica aerogel composites. *Journal of Separation Science and Engineering* 2014; 2(6):79-87. [Persian]



9. Rashidi R, Godini H, Almasian M. Removal of toluene from the airflow using catalytic ozonation. *Health System Research* 2014; 9(12):1346-1356. [Persian]
10. Franco M, Chairez I, Poznyak T, Poznyak A. BTEX decomposition by ozone in gaseous phase. *J Environ Manage* 2012; 95: S55-560.
11. Rezaei E, Soltan J. Low temperature oxidation of toluene by ozone over MnOx/ γ -alumina and MnOx/MCM-41 catalysis. *Chemical Engineering Journal* 2012; 198-199:482-490.
12. Popova M, Szegedi A, Chaerkezova Z, Mitou I, Kostovan, Tsoncheva T. Toluene oxidation on titanium- and iron- modified MCM-41 materials. *J Hazard Mater* 2009; 168(1):226-32.
13. Moussavi GR, Khavanin A, Mokarami HR. Removal of xylene from waste air Stream using catalytic ozonation process. *ijhe* 2010; 3(3):239-50. [Persian]
14. Changsuphan A, Wahab M, Oanh N. Removal of benzene by ZnO nanoparticles coated on porous adsorbents in presence of ozone and UV. *Chemical Engineering Journal* 2012; 181-182:215-21.
15. Serp P, Figueiredo JL, Carbon materials for catalysis. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, Publication; 2009, 177-208.
16. Jüntgen H, Knoblauch K, Harder K. Carbon molecular sieves: production from coal and application in gas separation. *Fuel* 1981; 60(9):817-22.
17. NIOSH manual of analytical methods. Issue3. Method hydrocarbons, aromatic (method 1501). 4th ed. Washington DC: DHHS (NIOSH) 2003. Available from: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1501.pdf>.
18. Bahrami A. [Method of sampling and analysis of pollutants in air]. 2nd ed. Hamadan: Fanavaran; 2008. [Persian]
19. American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
20. Bansal RC, Goyal M. Activated carbon adsorption. Florida: CRC press, 2005:178-93.
21. Khan F, Ghoshal A. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 2000; 13(6):527-45.
22. Dwivedi P, Gaur V, Shama A, Verma N. Comparative study of removal of volatile organic compound by cryogenic condensation and adsorption by activated carbon fiber. *Separation and Purification Technology* 2004; 39(1-2):23-37.
23. P. Cal M, J. Rood M, M. Larson S. Removal of VOCs from humidified gas streams using activated carbon cloth. *Gas Separation & Purification* 1996; 10(2):117-21.
24. Delage F, Pre´ P, Cloirec P.L. Effects of moisture on warming of activated carbon bed during VOC adsorption. *Journal of environmental engineering* 1999; 125 (12):1160-7.
25. Rodríguez-Mirasol J, Bedia J, Cordero T. Influence of Water Vapor on the Adsorption of VOCs on Lignin-Based Activated Carbons. *Separation Science and Technology* 2005; 40(15):3113-5.
26. Nikpay A, Setareh H, Safari A. Methyl iodide gas removal from the air by activated carbon impregnated with amine salts. *TB* 2012; 11(2):29-37. [Persian]
27. Li W, V. Gibbs G, Ted Oyama S. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst 2. Steady-state and transient kinetic studies. *J Am Chem Soc* 1998; 120(35):9041-6.
28. Chao CYH, Kwong CW, Hui KS. Potential use of a combined ozone and zeolite system for gaseous toluene elimination. *J Hazard Mater* 2007; 143(1-2):118-27.
29. Chiang HL, Huang CP, Chiang PC. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. *Chemosphere* 2002; 47(3):257-65.
30. Sanchez-Polo M, Rivera-Utrillo J. Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of carbon during the degradation of 1, 3, 6- naphthalenetrisulfonic acid with ozone. *Carbon* 2003; 41:303-7.



31. Chiang YC, Chiang PC, Chang EE. Effects of surface characteristics of activated carbons on VOC adsorption. *Journal of environmental engineering* 2001; 127(1):54-62.
32. Einaga H, Ogata A. Benzene oxidation with ozone over supported manganese oxide catalysis effect of catalyst support and reaction conditions. *J Hazard Mater* 2009; 164(2-3):1236-41.
33. Kwong CW, Chao YH, Hui KS, Wan MP. Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials. *Atmospheric Environment* 2008; 42(10):2300-11.
34. Einaga H, Futamura SH. Catalytic oxidation benzene with ozone over alumina supported manganese oxides. *Journal of Catalysis* 2004; 227(2):304-12.