

بررسی کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از کربوسو در حذف بنزن از جریان هوای آلوده

دکتر محمدرضا سمرقندی*، سیدعلیرضا بابایی**، دکتر قربان عسگری***، دکتر فرشید قربانی شهنا****

دریافت: ۹۲/۴/۱۱، پذیرش: ۹۲/۸/۷

چکیده:

مقدمه و هدف: بنزن یکی از معمول‌ترین ترکیبات آلی فرار است که وجود آن در هوای فضاها بسته و باز مورد توجه بوده و همواره نگرانی‌هایی را در آلودگی هوا به وجود آورده است. بنابراین، قبل از تخلیه به محیط زیست بایستی از جریان هوای آلوده تصفیه شود. بهمین منظور این مطالعه با هدف تعیین کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از کربوسو در حذف بنزن از جریان هوای آلوده انجام شده است.

روش کار: این مطالعه از نوع تجربی بود که در آن از فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از کربوسو به عنوان کاتالیزور جهت حذف بنزن استفاده شد. آزمایشات مربوطه در یک راکتور با جریان مداوم انجام شد و نتایج ازن زنی کاتالیزوری با ازن زنی ساده و جاذب کربوسو مقایسه گردید. نمونه برداری و آنالیز نمونه‌ها با روش ۱۵۰۱NMAM با استفاده از دستگاه GC مجهز به آشکار ساز FID انجام و غلظت ازن به روش یدومتری تعیین گردید.

نتایج: یافته‌های مورد بررسی نشان داد کارایی فرآیند ازن زنی ساده در حذف بنزن از جریان هوای آلوده در غلظت‌های مورد مطالعه به طور متوسط کمتر از ۱۹٪ می‌باشد. همچنین کارایی بستر جاذب با افزایش غلظت در ورودی راکتور کاهش می‌یابد. در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری نسبت به جاذب کربوسو بطور میانگین در تمامی غلظت‌ها افزایش راندمان ۴۵٪ مشاهده گردید.

نتیجه نهایی: با توجه به عملکرد فرآیند ازن زنی کاتالیزوری و افزایش راندمان حذف بنزن در مقایسه با فرآیند ازن زنی ساده و سیستم جاذب کربوسو کاربرد این فرآیند به عنوان روشی نوید بخش و جایگزین سیستم‌های رایج حذف ترکیبات آلی فرار پیشنهاد می‌گردد.

کلید واژه‌ها: آلودگی هوا / ازن / بنزن / کربوسو

مقدمه:

دارو و... در هوای پیرامون اکثر شهرها و نواحی صنعتی و همچنین فضاها بسته به وفور یافت می‌شود. بنزن کوچکترین و پایدارترین ترکیب آروماتیک و یکی از پر مصرف‌ترین مواد شیمیایی در سراسر جهان است. در بین سموم و مواد آلی بنزن شهرت بسیار بدی دارد. بنزن به سبب ایجاد سرطان در جوامع انسانی به عنوان ماده‌ی سرطان‌زا قطع‌ی در گروه A₁ مواد سرطان‌زا طبقه بندی شده است. همچنین یکی از ۱۸۹ ماده خطرناک آلاینده هوا و جزء آلاینده‌های متقدم و اولویت دار است که در اتمسفر تولید هوای سمی می‌نماید (۴-۶).

ترکیبات آلی فرار (Volatile Organic Compounds; VOCs) نقش بسیار مهمی در تشکیل ازن و سایر اکسیدانت‌های فتوشیمیایی در تروپوسفر دارند. در این میان بنزن خطرناک‌ترین ترکیب آلی فرار است که در هوای محیط‌های بسته و باز مورد توجه بوده و همواره نگرانی‌هایی را در آلودگی هوا به وجود آورده است (۱-۳). بنزن یا هیدرید فنل یک ترکیب آلی حلقوی است که به دلیل تولید و مصرف در بسیاری از صنایع مانند صنایع پتروشیمی و تولید سوخت، تولید رنگ و پوشش‌ها، تولید

* دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان

** کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط (s.alireza_babae@yahoo.com)

*** استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان

**** استادیار گروه مهندسی بهداشت حرفه ای دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان

نشان داد کارایی این فرآیند در دمای معمولی در حذف تولوئن از جریان هوای آلوده بالا است همچنین یافته‌ها حاکی از آن بود که اکسیژن اتمی تولید شده حاصل از تجزیه ازن بر روی جایگاه‌های فعال کاتالیزور سبب افزایش اکسیداسیون تولوئن می‌گردد (۱۵). در مطالعه‌ای دیگر که توسط خودیف و همکاران بر روی حذف ترکیبات آلی فرار از هوا با استفاده از ازن در حضور سیلیکا انجام گرفت نتایج نشان داد در کلیه دماهای مورد مطالعه و سطوح بستر متخلخل، تولوئن بیش از ۹۰٪ حذف گردید در حالیکه در غیاب ازن و با استفاده از اکسیژن بیشینه درصد حذفی که گزارش شده است ۵۰٪ می‌باشد (۱۸). همچنین نتایج مطالعه موسوی و همکاران در سال ۲۰۱۰ بر روی حذف زایلن از جریان هوای آلوده با استفاده از ازن زنی کاتالیزوری نشان داد که کربن فعال باعث افزایش سرعت تجزیه ازن به اتم‌های اکسیژن فعال و واکنش با زایلن می‌شود (۱۹). بر این اساس با توجه به قابلیت‌های جاذب‌های مختلف کربنی و خصوصیات کاتالیزوری آنها 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 هیدروکربن‌های فرار به کار می‌رود به عنوان کاتالیزور و جاذب غیر قطبی استفاده گردید (۲۲، ۲۱).

این مطالعه با هدف تعیین کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از کربوسیو در حذف بنزن که یکی از خطرناک‌ترین مواد آلی فرار است، از جریان هوای آلوده انجام شده است.

روش کار:

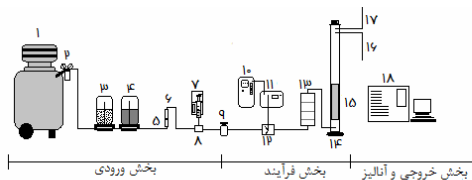
در این مطالعه تجربی، کارایی سیستم کربوسیو، SOP و COP در حذف بنزن از جریان هوای آلوده مورد ارزیابی قرار گرفته است. بدین منظور یک واحد پایلوت در مقیاس آزمایشگاهی در آزمایشگاه شیمی محیط دانشکده بهداشت همدان طراحی و راه اندازی شد. سیستم مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است. مایع بنزن با خلوص ۹۹/۵٪ از شرکت مرک آلمان و کربوسیو از شرکت آلدریخ (Aldrich) تهیه گردید. میزان سطح ویژه و اندازه ی کاتالیست مورد استفاده در این مطالعه به ترتیب ۹۷۲ مترمربع در گرم و ۲/۳-۱/۸ میلی متر بود و هوای حاوی گاز آلوده و گاز ازن از قسمت پایین یک راکتور با جریان

براساس استاندارد هوای پاک ایران حد مجاز آلاینده بنزن در هوای آزاد سالیانه $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ و حد آستانه مجاز برای مواجهه با بنزن در محیط‌های بسته ۰/۵ ppm تعیین شده است (۷، ۸). بنابراین با توجه به اثرات سوء بهداشتی و زیست‌محیطی این ترکیب در اتمسفر و محیط و همچنین الزامات و محدودیت‌های قانونی برای کاهش این آلاینده قبل از تخلیه به اتمسفر، تاکنون روش‌های مختلفی جهت حذف آن از جریان هوای آلوده مورد بررسی قرار گرفته است که از آن جمله می‌توان به جذب سطحی، اکسیداسیون حرارتی و کاتالیستی و فرآیند‌های اکسیداسیون پیشرفته اشاره نمود (۹-۱۱). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advance Oxidation Processes; AOPs) نظیر ازن/اشعه ماوراء بنفش، ازن/پراکسید هیدروژن و پراکسید هیدروژن/اشعه ماوراء بنفش روش‌هایی مناسب در مقایسه با روش‌های معمول تصفیه جهت تجزیه ترکیبات سمی آلاینده‌های هوا می‌باشند. تجزیه آلاینده‌ها با روش AOPs بر پایه‌ی 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 ازن زنی کاتالیزوری (Catalytic Ozonation Process; COP) روش نوینی از فرآیند ازن زنی ساده (Single Ozonation Process; SOP) 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 (۱۶-۱۲).

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 ازن زنی کاتالیزوری جهت حذف ترکیبات آلی فرار از هوای آلوده مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۲۰-۱۷، ۱۵). در چندین مطالعه کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در حذف آلاینده‌های هوا بررسی شده است. رضایی و همکاران در سال ۲۰۱۲ مطالعه‌ای را بر روی اکسیداسیون تولوئن به وسیله ازن بر روی اکسیدهای منگنز پوشش داده شده با آلومینا به عنوان کاتالیزور انجام دادند نتایج این مطالعه

مداوم وارد گردید. راکتور از جنس شیشه و به ارتفاع ۰/۷ متر بود که در فاصله ۰/۲ متری از کف آن صفحه ای مشبک جهت قرار دادن جاذب (کاتالیزور) نصب گردید. هوای مورد نیاز توسط یک دستگاه کمپرسور مجهز به روغن گیرتامین و پس از تعدیل فشار جهت خشک نمودن و حذف هرگونه آلودگی احتمالی ترکیبات آلی از داخل ستون ترکیبی سیلیکاژل و زغال فعال عبور داده شد. برای تهیه هوای حاوی بنزن در غلظت های مورد نظر از یک دستگاه سرنگ پمپ جهت تزریق مایع بنزن استفاده شد. ازن توسط یک دستگاه ازن ساز ARDA مدل COG-OM تهیه شد. در این ژنراتور، ازن از طریق ایجاد تخلیه الکتریکی با جریان متناوب در یک درجه تخلیه و با حضور اکسیژن تولید می شود. اکسیژن مورد نیاز مولد ازن از یک دستگاه اکسیژن ساز مدل PORSА VF-3 با درجه خلوص بالا و قابلیت درجه تنظیم میزان تزریق اکسیژن تامین شد. در واحد ازن زنی، گاز ازن به صورت متقاطع وارد جریان گاز آلوده حاوی بنزن شد. برای جلوگیری و کاهش نوسانات احتمالی و به جهت یکنواخت سازی و ثابت نمودن تعادل، قبل از راکتور حاوی بستر جاذب از یک محفظه اختلاط بافل دار استفاده شد که جریان پس از خروج از محفظه اختلاط وارد راکتور حاوی کربوسیو به عنوان کاتالیزور و بستر جاذب غیرقطبی می گردید کربوسیو قبل از انجام آزمایشات جهت حذف هر گونه آلودگی احتمالی و رطوبت به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفته و در دسیکاتور کاملا خشک شد (۱۸،۱۹). نمونه برداری با استفاده از چارکول تیوب ساخت شرکت SKC و اندازه گیری غلظت بنزن قبل و بعد از آزمایشات در جریان هوا با استفاده از روش و 1501 NIOSH Manual Analytic Method; NMAM SHIMADZU، به کمک دستگاه گاز کروماتوگراف مدل Japan 2010 مجهز به آشکارساز یونش شعله ای (Flame Ionization Detector; FID) که آشکار ساز انتخابی جهت شناسایی ترکیبات آلی است با طول ستون ۳۰ متر، قطر داخلی ستون ۰/۲۵ میلی متر، ضخامت فیلم ۰/۲۵ میکرومتر و محدوده دمایی ۵۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس انجام شد (۲۳،۲۴). شرایط بهینه تجزیه گاز کروماتوگرافی با درجه حرارت محل تزریق ۲۰۰ درجه سلسیوس و دمای آشکارساز ۲۵۰ درجه سلسیوس، جریان گاز حامل در حدود ۳۰ ml/min، جریان گاز هیدروژن

۳۰ ml/min و جریان هوا در حدود ۳۰۰ ml/min فراهم گردید. آزمایشات در دمای معمولی محیط (27 ± 2 درجه سلسیوس) و فشار اتمسفر و تهویه مناسب و به منظور ارزیابی دقت روش تجزیه هر نمونه سه بار در ستون مؤتین کروماتوگرافی تزریق و میانگین آنها به عنوان مقدار آن پارامتر گزارش گردید (۲۳،۲۴).

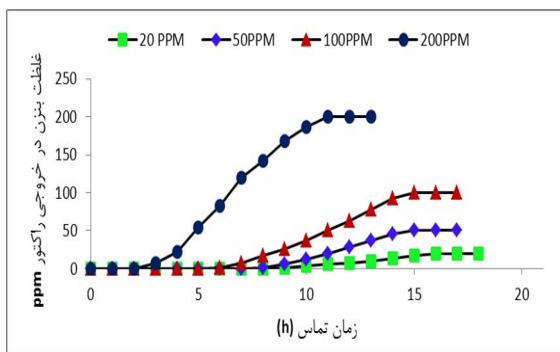


۱- کمپرسور هوا ۲- روغن گیر و شیر تعدیل فشار ۳- فیلتر سیلیکاژل ۴- فیلتر زغال فعال ۵- لوله های رابط ۶- روتاتور ۷- سرنگ پمپ و مایع بنزن ۸- محفظه تزریق ۹- محفظه نمونه برداری ۱۰- اکسیژن ساز ۱۱- ژنراتور ازن ۱۲- لوزکوزن ازن ۱۳- محفظه اختلاط بافل دار ۱۴- راکتور کاتالیست ۱۵- کاتالیزور (کربوسیو) ۱۶- شیر نمونه برداری ۱۷- خروجی راکتور و تهویه ۱۸- دستگاه گاز کروماتوگرافی

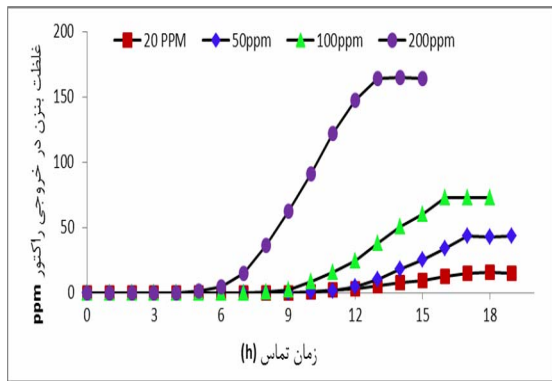
شکل ۱: شماتیک سیستم آزمایشی مورد استفاده در مطالعه

نتایج:

تعیین کارایی بستر جاذب کربوسیو در حذف بنزن از جریان هوای آلوده: در این مرحله از آزمایش پارامتر های موثر بر کارایی سیستم شامل دبی جریان هوای ورودی به راکتور ۳ l/min، مقدار بستر جاذب ۱۵g و رطوبت نسبی ۵٪ ثابت نگه داشته شد و فقط کارایی سیستم جاذب برای غلظت های مختلف بنزن مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. یافته ها نشان داد که هر چه غلظت بنزن در ابتدای سیستم افزایش می یابد زمان اشباع بستر و نقطه شکست جاذب کاهش می یابد نتایج کارایی کربوسیو در حذف بنزن در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: زمان نقطه شکست و اشباع بستر جاذب کربوسیو در زدایش بنزن از جریان هوای آلوده

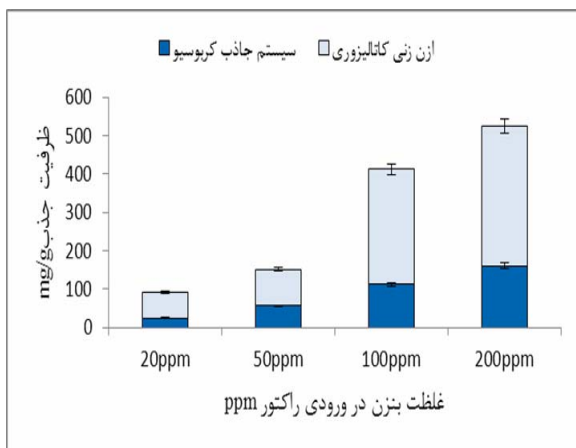


شکل ۴: زمان نقطه شکست و اشباع بستر در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در زدایش بنزن از جریان هوای آلوده

تعیین ظرفیت جذب بنزن در سیستم جاذب کربوسیو و فرآیند ازن زنی کاتالیزوری: در این مرحله حداکثر ظرفیت جذب (ظرفیت جذب در نقطه اشباع) بر حسب میلی گرم بنزن جذب شده به ازای گرم کربوسیو در دو سیستم جاذب کربوسیو و ازن زنی کاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفت. از معادله ۱ برای محاسبه میلی گرم بنزن جذب شده بر روی گرم جاذب استفاده شد (۲۸).

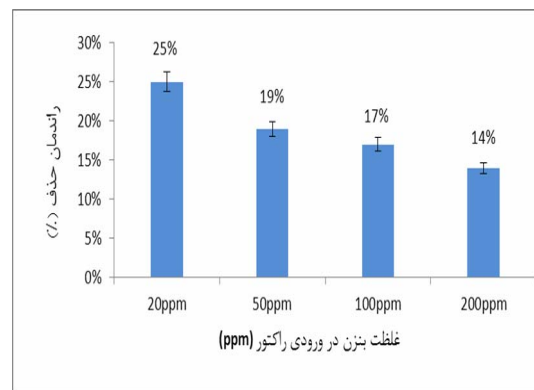
$$q_e = (C_0 - C_t) \times \frac{v}{m} \quad (1) \text{ معادله}$$

که 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. با توجه به نتایج ظرفیت جذب بنزن در غلظت های ورودی در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از کربوسیو در شرایط رطوبت نسبی ۵٪ افزایش قابل توجهی در مقایسه با ظرفیت جذب بنزن با جاذب کربوسیو به تنهایی دارد (شکل ۵).



شکل ۵: مقایسه ظرفیت جذب بنزن در دو سیستم جاذب کربوسیو و ازن زنی کاتالیزوری

تعیین کارایی ازن در حذف بنزن از جریان هوای آلوده: شکل ۳ کارایی SOP به طور مجزا و بدون حضور کربوسیو در حذف بنزن از جریان هوای آلوده را نشان می دهد. 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 (۲۷-۲۵). غلظت گاز ازن با ورودی ثابت ۳ l/min اکسیژن خالص به دستگاه ازن ساز، ۰/۴۳ میلی گرم بر دقیقه محاسبه گردید و سایر متغیرهای تاثیر گذار بر کارایی سیستم شامل دبی جریان هوای ورودی به راکتور ۳ l/min، رطوبت نسبی ۵٪ همانند مرحله قبل ثابت نگه داشته شد. همانطور که در شکل مشاهده می گردد در این مرحله راندمان حذف توسط گاز ازن با افزایش غلظت بنزن در ورودی راکتور از ۲۰ ppm به ۲۰۰ ppm کاهش پیدا می کند.



شکل ۳: کارایی SOP در زدایش بنزن از جریان هوای آلوده

تعیین کارایی از ناسیون کاتالستی در حذف بنزن از جریان هوای آلوده: نتایج کارایی COP در شکل ۴ 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 تاثیر گذار شامل دبی جریان هوای ورودی به راکتور ۳ l/min، مقدار بستر جاذب ۱۵ g، مقدار ازن ورودی ۰/۴۳ میلی گرم بر دقیقه و رطوبت نسبی ۵٪ استفاده گردید و کارایی ازن زنی کاتالیزوری بر حسب غلظت خروجی بنزن از سیستم و نقطه شکست جاذب بررسی گردید یافته های این مرحله نشان می دهد که در ازن زنی کاتالیزوری نقطه شکست و اشباع کربوسیو دیرتر از سیستم جاذب کربوسیو به تنهایی اتفاق می افتاد.

بحث:

در این مطالعه جهت نمایش بهتر کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیزوری، حذف بنزن در سیستم بستر جاذب کربوسیو و فرآیند ازن زنی ساده نیز بررسی شد. یافته های حاصل از کارایی بستر جاذب کربوسیو در حذف غلظت های مختلف بنزن از جریان هوای آلوده بیانگر آن است که نقطه شکست جاذب در خروجی راکتور هنگام استفاده از جاذب کربوسیو به تنهایی با افزایش غلظت بنزن از ۲۰ ppm به ۲۰۰ ppm از ۷ ساعت به ۳ ساعت کاهش می یابد. بنابراین با افزایش غلظت بنزن در هوای ورودی به راکتور کارایی حذف توسط کربوسیو کاهش می یابد. بر این اساس کربوسیو برای کاربرد در حذف غلظت های بالای بنزن مناسب نیست، چون در مدت زمان کوتاهی اشباع شده و نیاز به احیاء مکرر دارد. علاوه بر آن جاذب های کربنی از جمله کربوسیو با جذب فیزیکی آلاینده که فرآیندی غیر اختصاصی و برگشت پذیر است مولکول های آلاینده را در چند لایه توسط نیروهای واندروالسی بر سطح خود جمع آوری می کنند. بنابراین بدون تغییر در ماهیت آلاینده جذبی و صرفاً با تغییر فاز از هوای ورودی به روی جسم جاذب سبب حذف آن می گردند (۲۷). پس هنگامیکه آلاینده خطرناک و یا برای محیط زیست مسئله دار باشد استفاده از جاذب ها به تنهایی قابل تامل خواهد بود. همچنین مهمترین محدودیت جاذب های سطحی کاهش کارایی آنها در زمانی است که با آلاینده به حالت اشباع یا تعادل رسیده باشند (۲۷). برخی از پژوهشگران در سال ۲۰۰۴ به بررسی و مقایسه حذف ترکیبات آلی به وسیله جذب بر روی گرانول های کربن فعال و میعان تبریدی پرداخته اند و اعلام نموده اند که در روش جذب بر روی کربن فعال با افزایش غلظت آلاینده نقطه شکست جاذب بطور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. آنان پیشنهاد نمودند استفاده از روش جذب برای کنترل VOC ها از جریان هوای آلوده خروجی در حدود PPM و کمتر از PPM سودمند است (۲۹). همچنین وجود رطوبت در جریان هوای ورودی سبب کاهش راندمان حذف آلاینده جذبی توسط جاذب های کربنی می گردد. هرچند این مطالعه با شرایط رطوبت نسبی پایین (۵٪) انجام شده است اما در شرایط رطوبت نسبی بالا، مولکول های آب در جایگاه های آب دوست بستر جاذب جمع آوری و بدنبال آن میکروپورهای موجود بر سطح کربوسیو بواسطه اثر

مؤئینه پر می شوند. این پدیده با ممانعت از ورود بنزن به جایگاه های جذبی، سبب کاستن از ظرفیت جذبی کربوسیو خواهد شد (۲۷، ۳۰). نیک پی و همکاران در مطالعه ای بر روی حذف گاز متیل یدید از هوا در بسترهای کربن فعال و کربن فعال اصلاح شده با نمکهای آمینی، اظهار داشتند که جذب اندک گاز متیل یدید بر روی کربن فعال فقط در شرایط با رطوبت نسبی پایین امکان پذیر بوده و نمی تواند جاذب قابل اعتمادی در تصفیه جریان های هوای آلوده به متیل یدید در رطوبت نسبی بالا باشد، در این مطالعه افزایش رطوبت نسبی به ۶۵٪ ظرفیت جذب بر روی کربن فعال در حدود ۹۲٪ کاهش یافت (۳۰).

در بررسی کارایی SOP در حذف بنزن از جریان هوای آلوده نتایج نشان داد که در غلظت های مورد مطالعه راندمان حذف به طور متوسط کمتر از ۱۹٪ می باشد. بطوریکه هر چه غلظت از ۲۰ ppm در ابتدای سیستم به غلظت ۲۰۰ ppm افزایش می یافت راندمان حذف از ۲۵٪ به ۱۴٪ کاهش می یافت. دلیل اصلی کاهش راندمان در استفاده از گاز ازن به تنهایی توانایی اکسیدپذیری کم ترکیبات آروماتیک و آلکن ها توسط ازن و کم بودن زمان ماند لازم برای واکنش کامل بین ازن و بنزن در نتیجه مداوم بودن سیستم است (۳۱) که این موضوع با نتایج مطالعه چاو و همکارانش مطابقت دارد. آنان در بررسی پتانسیل استفاده از سیستم ترکیبی ازن و زئولیت 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 اینطور توجیه کردند که زمان واکنش میان گاز ازن و تولوئن بسیار کوتاه است (۳۲). در این مطالعه به منظور همپوشانی و رفع محدودیت های روش ازن زنی و جاذب کربوسیو به تنهایی و بهبود و ارتقاء عملکرد آنها در پالایش ترکیبات آلی فرار از جریان هوای آلوده از ترکیب این دو روش با عنوان ازن-زنی کاتالیزوری استفاده شد. نتایج این مرحله بیانگر آن است که ازن زنی کاتالیزوری راندمان قابل توجهی نسبت به روش های مجزای جذب بر روی کربوسیو و ازن زنی دارد. همانطوری که مشاهده می شود نقطه شکست جاذب و خروج 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 تنها، بین ۷ تا ۳ ساعت بوده است. بنابراین، مشاهده

روی جایگاه های اسید لوئیس جاذب متخلخل به مولکول اکسیژن و اتم فعال اکسیژن تجزیه می گردد. آنها چند مکانیسم ممکن را برای ازن زنی کاتالیزوری VOC ها پیشنهاد نموده اند. اولین مکانیسم احتمالی اینکه، ازن و VOC به طور همزمان بر روی جاذب جذب می گردند در ادامه جذب ازن آن را دستخوش فرآیندهای تجزیه ای نموده و سبب تبدیل آن به رادیکال های فعال و واکنش های ثانویه با VOC می نماید. مکانیسم احتمالی دیگر اینکه VOC بر روی جاذب جذب و بطور مستقیم با فاز گازی ازن واکنش می دهد. میزان واکنش VOC بستگی به غلظت فاز گازی ازن دارد. در این مطالعه میزان حذف تولوئن در فرآیند ازن زنی 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 (۳۶). ایناگا و همکاران در بررسی اکسیداسیون کاتالیزوری بنزن با ازن بر روی آلومینای پوشش داده شده با اکسیدهای منگنز اظهار نموده اند که واکنش های اکسیداسیون بنزن توسط ازن شدیداً به تجزیه ازن بستگی دارد. یافته های آنان نشان می دهد که فعالیت گونه های مختلف اکسیژن فعال شکل گرفته از تخریب ازن بر روی کاتالیزور مسئول تجزیه و اکسیداسیون بنزن هستند (۳۷). چاینگ و همکاران در مطالعه ای از ناسیون کربن فعال و اثرات آن را بر روی جذب VOC ها با متیل اتیل کتون و بنزن مورد بررسی قرار داده و گزارش نموده اند که از ناسیون کربن فعال می تواند سطح ویژه و گروه های عاملی اکسیژن دار کربن فعال را افزایش دهد. واکنش های ازن، ساختار فیزیکی کربن فعال را از طریق بزرگ نمودن حجم حفره ای در سطوح میکرو حفرات تغییر داده و افزایش گروه های عاملی و جایگاه های فعال بیشتر در گروه های هیدروکسیل و کربوسیل مشاهده می شود (۳۸).

نتیجه نهایی:

یافته های این مطالعه نشان داد که ازن زنی کاتالیزوری نسبت به سیستم جاذب کربوسیو و ازن زنی ساده کارایی بسیار بیشتری در حذف بنزن دارد بطوریکه فرآیند ازن زنی کاتالیزوری طی مدت زمان بیشتر غلظت های بالاتری از بنزن را حذف می نماید. بنابراین، با توجه به نتایج به دست آمده فرآیند ازن زنی کاتالیزوری توسط کربوسیو می تواند یک روش نوید بخش و جایگزین سیستم های رایج حذف ترکیبات آلی فرار به ویژه ترکیبات

می شود زمان پیدایش بنزن در خروجی راکتور ترکیبی در شرایط یکسان آزمایشگاهی بیشتر بوده است و بطور میانگین در تمامی غلظتها افزایش راندمان ۴۵٪ می باشد. در سیستم کربوسیو غلظت بنزن خروجی پس از اشباع بستر در خروجی راکتور با غلظت ورودی برابر می گردید در حالیکه در سیستم ازن زنی کاتالیزوری غلظت بنزن خروجی پس از اشباع کمتر از غلظت ورودی می باشد. همچنین مقایسه یافته های حداکثر ظرفیت جذب بنزن در دو سیستم جذب بر روی کربوسیو و ازن زنی کاتالیزوری نشان داد که در شرایط برابر حداکثر ظرفیت جذب بنزن به ازای گرم جاذب در سیستم ازن زنی کاتالیزوری به ویژه در غلظت های بالاتر بیش از ۲ برابر ظرفیت جذب در سیستم کربوسیو می باشد که موید کارایی بالاتر ازن زنی کاتالیزوری است. بنابراین اثر تشدید کنندگی و ترکیب ازن- کاتالیزور (کربوسیو) در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری جهت حذف بنزن قابل تشخیص است. دلیل این مشاهده با غالب بودن واکنش های کاتالیزوری نسبت به واکنش های اکسیداسیون و جذب قابل توصیف است. به نظر می رسد خصوصیات سطح کاتالیزور و جایگاه های فعال سطحی آن نقش مهمی در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری دارد. به همین علت جایگاه های فعال سطحی (جایگاه های اسید لوئیس) مهمترین فاکتور موثر در تجزیه ازن به رادیکال های فعال می باشد. گزارش شده است که در واکنش میان ازن و جایگاه های اسید لوئیس جاذب سطحی، ازن به اتم اکسیژن فعال تجزیه و اتم های اکسیژن فعال با حمله به باندهای پیوندی یگانه بین اتم های کربن (C-C) و یا باندهای پیوندی بین اتم های کربن هیدروژن (C-H) باعث تجزیه بنزن خواهد شد. همچنین جاذب سطحی با جذب سطحی ازن و بنزن زمان ماند لازم برای واکنش میان بنزن و ازن را افزایش و موجب بهبود کارایی حذف می گردد (۳۱، ۳۳، ۳۴). در تحقیقی که توسط ایناگا و همکاران جهت اکسیداسیون بنزن با ازن بر روی کاتالیست های پوشش داده شده با اکسید های منگنز صورت گرفت، مساحت سطح کاتالیست به عنوان یکی از مهمترین فاکتور های موثر در واکنش معرفی شده است که با نسبت تجزیه ازن و اکسیداسیون بنزن ارتباط دارد (۳۵). همچنین کونگ و همکارانش در مطالعه ای بر روی حذف VOC ها از فضاهای بسته بوسیله ازن زنی بر روی مواد متخلخل مختلف گزارش نموده اند که ازن در

14. Kastner JR, Miller J, Kolar P, Das KC. Catalytic ozonation of ammonia using biomass char and wood fly ash. *Chemosphere* 2009; 75: 739-744.
15. Rezaei E, Soltan J. Low temperature oxidation of toluene by ozone over MnOx/ γ -alumina and MnOx/MCM-41 catalysis. *Chem Eng J* 2012; 198-199:482-490.
16. Franco M, Chaires T, Poznyak T. BTEX decomposition by ozone in gaseous phase. *J Environ Manage* 2012; 95: 555-560.
17. 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: 226-232.
18. Khodif A, Shafee S, Rajabpour S. [Removal of volatile organic compound from air by ozone in present silica]. Proceeding of 9th national congress of Iranian chemical engineering; 2004 Dec 13. Tehran, Iran. (Persian)
19. Moussavi GR, Khavanin A, Mokarami HR. [Removal of xylene from waste air Stream using catalytic ozonation process]. *J Health Environ* 2010; 3: 239-250. (Persian)
20. Changsuphan A, Wahab M, Oanh N. Removal of benzene by ZnO nanoparticles coated on porous adsorbents in presence of ozone and UV. *Chem Eng* 2012; 182: 215-221.
21. Reinoso FR. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 1998; 36(3): 159-175.
22. Carbon molecular sieve and other porous carbons. Synthesis and applications. [Cited 2012 May 05]. Available from: <http://www.doc88.com>.
23. NIOSH manual of analytical methods. Issue 3. Method hydrocarbons, aromatic (method 1501). 4th ed. Washington DC: DHHS (NIOSH) 2003.
24. Bahrami A. [Method of sampling and analysis of pollutants in air] . 2nd ed. Vol 1. Hamadan: Farnavaran, 2008. (Persian)
25. Rakness K, Gordonz G, Langlais B, Masschelein W, Matsumoto N, Richard Y, et al. Guidline for measurement of concentration in the process gas from an ozone Generator. *Ozone Sci Eng* 1995; 18: 209-229.
26. APHA, WEF, AWWA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington DC: APHA; 2005.
27. Bansal RC, Goyal M. Activated carbon adsorption. Florida: CRC press, 2005: 178-193.
28. Eba F, Gueu S, Eya A-mongbote A, Ondo JA, Yao BK, Ndon Nlon J, et al. Evaluation of the absorption capacity of the natural clay from Bikougou (Gabon) to removal Mn(II) from aqueous solution. *Int J Eng Sci Technol* 2010; 2(10): 5001-5016.
29. 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. *Separ Purif*

سمی از جریان هوای آلوده باشد.

سپاسگزاری:

این مقاله برگرفته از پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط به شماره ۴۲۷۷ مصوب دانشگاه علوم پزشکی همدان می باشد. نویسندگان از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه که این طرح را از لحاظ مالی حمایت نموده اند، تشکر و قدردانی می نمایند.

منابع:

1. Crowder JW. Source and control of volatile organic air pollutant. Air pollution training institute. USEPA, 2002.
2. Harrison R, Hester R. Volatile organic compounds in the atmosphere. Florida: RCR press, 1995.
3. Saxena P, Ghosh C. A review of assessment of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) concentration in urban atmosphere of Delhi. *Int J Phys Sci* 2012; 7: 850-860.
4. Tiwari V, Hanai Y, Masunaga S. Ambient levels of volatile organic compounds in the vicinity of petrochemical industrial area of Yokohama, Japan. *Air Qual Atmos Health* 2010; 3: 65-75.
5. ATSDR. Toxicological profile for benzene, agency for toxic substances and disease registry. [Cited 2012 Jan 05]. Available from: <http://www.atsdr.gov/tfact3.html>.
6. ATSDR. Benzene toxicity, Agency for toxic substances and disease registry. [Cited 2012 Jan 05]. Available from: <http://www.atsdr.gov/tfact3.html>.
7. Iran department of environment, ambient air standard. [Cited 2013 Sep 25]. Available from: <http://www.doe.ir>
8. OSHA manual of analytical method (OMAM). Benzene. Method 1005, 2006. Available from: <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/mdt/mdt1005.html>.
9. Dou B, Li J, Wang Y, Wang H, Ma Ch, Hao Zh. Adsorption and desorption performance of benzene over hierarchically structured carbon-silica aero gel composites. *J Hazard Mater* 2011; 196: 194-200.
10. Colls J. [Air pollution]. Translated by Nadafi K, Slat MH, Safari MH, Sarkhosh M. Tehran: Noavaranelm, 2012. (Persian)
11. Park JH, Jurng J, Bae GN, Park SH, Jeon JK, Kim SC, et al. Catalytic oxidation of benzene with ozone over nanoporous mn/MCM-48 catalyst. *J Nanosci Nanotechnol* 2012; 12(7): 5942-6.
12. Shen Y, Sh, Ku Y. Treatment of gas-phase volatile organic compounds (VOCs) by UV/O₃ process. *Chemosphere* 1999; 38(8): 1855-1866.
13. Clen W, Zhang JS. Effectiveness of portable air cleaners for control of volatile organic compounds in air. Presented at CIB world building congress; 2004 May 2-7. Toronto, Canada.

- Technol 2004; 30: 23-37.
30. Nikpay A, Setareh H, Safari A. [Methyl iodide gas removal from the air by activated carbon impregnated with amine salts]. Yazd Sci J Health School 2011; 35: 29-37. (Persian)
 31. Li W, Oyama ST. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst 2. Steady-state and transient kinetic studies. J Am Chem Soc 1998; 120: 9047-9052.
 32. Chao CYH, Kwong CW, Hui KS. Potential use of a combined ozone and zeolite system for gaseous toluene elimination. J Hazard Mater 2007; 143: 118-127.
 33. Chiang HL, Huang CP, Chiang PC. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. Chemosphere 2002; 47: 257-265.
 34. 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: 303-307.
 35. Einaga H, Ogata A. Benzene oxidation with ozone over supported manganese oxide catalysis: effect of catalyst support and reaction conditions. J Hazard Mater 2009; 104: 1236-1241.
 36. Kwong CW, Chao YH, Hui KS, Wan MP. Removal of VOC_s from indoor environment by ozonation over different porous materials. J Atmos Environ 2008; 42: 2300-2311.
 37. Einaga H, Ogata, Futamura SH. Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides. J Catal 2004; 227: 364-372.
 38. Chiang HL, Chiang PC, Huang CP. Ozonation of activated carbon and its effect on the adsorption of VOC_s exemplified by methylethylketone and benzene. Chemosphere 2002; 47: 267-275.

*Original Article***Survey the Efficiency of Catalytic Ozonation Process with Carbosieve in the Removal of Benzene from Polluted Air Stream**

M. Samarghandi, Ph.D. ^{*} ; A.R. Babae, M.Sc. ^{**} ; Gh. Asgari, Ph.D. ^{***}
F. Ghorbani Shahna, Ph.D. ^{****}

Received: 2.7.2013 Accepted: 29.10.2013

Abstract

Introduction & Objective: Benzene is one of the most common volatile organic compounds in the indoor and outdoor environments that has always been considered as one of the causes of air pollution. Thus before being discharged to the environment, it must be treated from polluted air stream. The aim of this study was to determine the efficiency of catalytic ozonation process with carbosieve in the removal of benzene from polluted air stream.

Materials & Methods: The study was experimental in which catalytic ozonation process with carbosieve was used in the removal of benzene from polluted air stream. The experiments were carried out in a reactor with continuous system and the results of catalytic ozonation were compared with the results of single ozonation and carbosieve adsorbent. The sampling, benzene analyzing and determining of ozone concentration in samples were done with 1501 NMAM method by GC equipped with FID detector and iodometry, respectively.

Results: The results of this study showed that the removal effectiveness of single ozonation process is averagely less than 19%. Also the efficiency of adsorbent decreased with the concentration increase of benzene. The increase ratio of efficiency in catalytic ozonation process to efficiency of carbosieve adsorbent was averagely 45%.

Conclusion: With regard to high efficiency of catalytic ozonation process and increasing the benzene removal, the catalytic ozonation process is suggested as a promising and alternative technology for elimination of VOCs from the polluted air stream.

(*Sci J Hamadan Univ Med Sci 2014; 20 (4):303-311*)

Keywords: Air Pollution / Benzene / Carbosieve / Ozone

^{*} Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health Hamadan University of Medical Sciences & Health Services, Hamadan, Iran.

^{**} M.Sc. in Environmental Health Engineering (s.alireza_babae@yahoo.com)

^{***} Assistant Professor, Department of Environmental Health, School of Health Hamadan University of Medical Sciences & Health Services, Hamadan, Iran.

^{****} Assistant Professor, Department of Occupational Health, School of Health Hamadan University of Medical Sciences & Health Services, Hamadan, Iran.