

## بررسی اثر زمان ماند، دوز ازن و رطوبت نسبی بر کارایی فرایند ازنزنی کاتالیزوری در حذف زایلین از جریان هوای آلوده

غلامرضا موسوی<sup>۱</sup>، علی خوانین<sup>۲</sup>، حمیدرضا مکرمی<sup>۳</sup>

تاریخ پذیرش: ۸۹/۵/۳۰

تاریخ ویرایش: ۸۹/۴/۱

تاریخ دریافت: ۸۹/۲/۲۵

### چکیده

**هدف:** فرایند ازنزنی کاتالیزوری، یک روش کارآمد برای تصفیه ترکیبات آلی فرار از جریان هوای آلوده می باشد. این تحقیق با هدف بررسی کارایی فرایند ازنزنی کاتالیزوری در حذف زایلین از جریان هوای آلوده و همچنین تأثیر اثر زمان ماند (میزان جریان گاز)، دوز ازن ورودی و رطوبت نسبی بر کارایی این فرایند انجام شد.

**روش بررسی:** در این مطالعه، جهت ارزیابی ازنزنی کاتالیزوری زایلین از یک سیستم آزمایشگاهی که شامل پمپ تزریق سرنگی، پمپ تزریق هوا، دستگاه مولد ازن و راکتور شیشه‌ای که کربن فعال در آن قرار داده شده بود، استفاده شد. برای بررسی تأثیر هر یک از متغیرهای مورد نظر، چندین مرحله آزمایش انجام شد.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد، ظرفیت حذف زایلین در فرایند ازنزنی کاتالیزوری، به طور قابل محسوسی بیشتر از کربن فعال به تنهایی بود. کربن فعال در حضور ازن به عنوان کاتالیزور عمل کرده و باعث افزایش معنی دار راندمان تجزیه زایلین شده است. علاوه بر آن، با افزایش دوز ازن در ورودی راکتور و جریان هوا، ظرفیت سیستم در حذف زایلین نیز افزایش یافت. همچنین با افزایش رطوبت نسبی از ۵٪ به ۵۰٪، کارایی سیستم در حذف زایلین ارتقاء یافت. در حالی که با افزایش بیشتر رطوبت نسبی (بالای ۵۰٪)، کارایی سیستم تنزل یافت.

**نتیجه‌گیری:** سیستم ازن-زنی کاتالیزوری می تواند به عنوان روش مناسب با کارایی بالا برای حذف زایلین از جریان هوای آلوده در غلظت‌های بالا استفاده شود. همچنین، این سیستم می تواند به راحتی برای تبدیل سیستم‌های جذب کربن فعال حاضر به سیستم ازنزنی کاتالیزوری استفاده شود.

**کلیدواژه‌ها:** ترکیبات آلی فرار، زایلین، جذب سطحی، کربن فعال، ازن، ازنزنی کاتالیزوری

دغدغه‌های مهم جامعه بشری تبدیل شده است [۱]. از جمله مهمترین ترکیبات آلوده کننده هوا که از صنایع منتشر می شوند، ترکیبات آلی فرار (Compounds Volatile Organic: VOCs) می باشند. این ترکیبات می تواند باعث ایجاد عوارض بهداشتی مختلفی بر روی سیستم اعصاب مرکزی و دیگر ارگانهای داخلی بدن انسان مانند کبد شوند. همچنین VOCها در صورت انتشار در اتمسفر می توانند باعث تشکیل مه دود

### مقدمه

یکی از دستاوردهای مهم بشر در سالهای اخیر رشد سریع صنایع مختلف و گسترش ساخت مواد شیمیایی گوناگون می باشد. در کنار این پیشرفت‌ها که آسایش و راحتی انسانها را در پی داشته است، مسائل و مشکلات عدیده‌ای از جمله آلودگی زیست محیطی و به ویژه آلودگی هوا را در پی داشته است که به تدریج به یکی از

۱. نویسنده مسئول، استادیار، گروه بهداشت حرفه‌ای و محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، تلفن: ۸۲۸۸۳۸۲۷، moussavi@modares.ac.ir

۲. استادیار، گروه بهداشت حرفه‌ای و محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۳. کارشناس ارشد بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران



می دهد که اکسیدهای منگنز باعث افزایش سرعت تجزیه و تبدیل ازن به اتمهای اکسیژن و واکنش با بنزن و در نتیجه افزایش کارایی فرایند حذف بنزن می شوند [۱۲]. با این وجود، تحقیقات خیلی کمی بر روی دیگر مواد از جمله جاذبهای سطحی بعنوان کاتالیزور در فرایند ازنزنی کاتالیزوری برای حذف VOC ها انجام شده است. مواد متخلخل برخلاف کاتالیزورهای فلزی می توانند ترکیبات واسطه و ازن باقیمانده را در خود نگه دارند و همچنین باعث افزایش زمان ماند برای واکنش بین ازن و آلاینده شوند. علاوه بر این هزینه مواد متخلخل پایین است [۱۳]. همان طور که قبلاً ذکر شد از معایب اصلی استفاده از جاذبهای سطحی اشباع شدن و در نتیجه کاهش کارایی آنها به مرور زمان است. با به کارگیری ترکیبی از این دو روش، علاوه بر اینکه ازن باعث اکسیدکردن ترکیبات آلی فرار جذب سطحی شده بر روی جاذب سطحی می گردد، خود جانشین این ترکیبات شده و باعث می شود که زمان اشباع شدن جاذب سطحی افزایش یابد که این به نوبه خود کارایی کربن فعال در حذف آلاینده را افزایش خواهد داد و همچنین از آزاد شدن ازن به محیط جلوگیری خواهد شد [۹ و ۱۰]. بنابراین، هدف از این تحقیق، بررسی کارایی فرایند ازنزنی کاتالیزوری با استفاده از کربن فعال برای حذف زایلن به عنوان یکی از متداولترین آلاینده های منتشره از صنایع [۱۴] است. در این مطالعه، اثر میزان جریان هوای عبوری (زمان تماس)، دوز ازنزنی و رطوبت نسبی هوای عبوری بر کارایی فرایند ازنزنی کاتالیزوری در حذف زایلن مورد بررسی قرار گرفت.

### روش بررسی

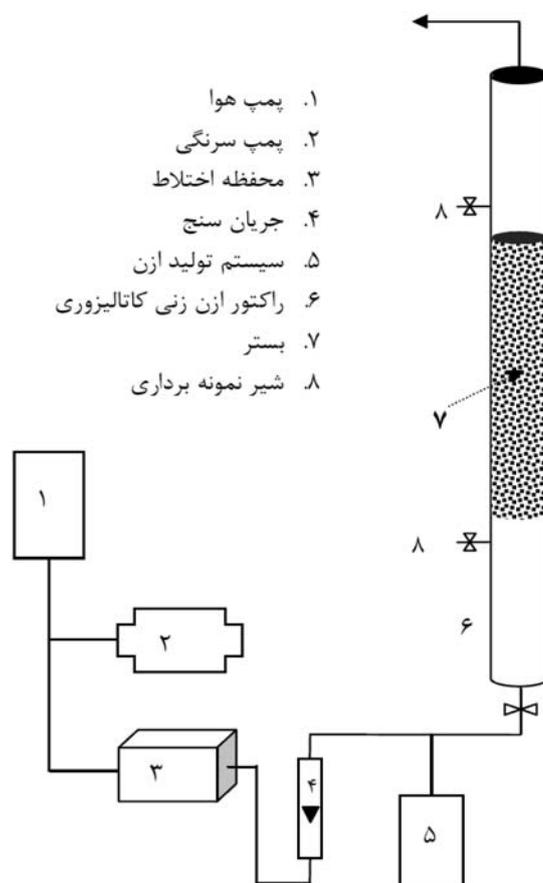
در این تحقیق از یک راکتور ازنزنی کاتالیزوری در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شد. سیستم آزمایشی مورد استفاده در این تحقیق شامل راکتور، پمپ تزریق سرنگی (Syringe pump)، پمپ تزریق هوا، دستگاه مولد ازن، محفظه اختلاط، روتامتر، شبکه لوله کشی و سایر متعلقات مربوطه می باشد. نمایی کلی از سیستم مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است.

در این تحقیق، جهت نزدیک کردن شرایط فرایند با شرایط واقعی، از راکتور با جریان مداوم به صورتی که

فتوشیمیایی، گرم شدن کره زمین، تغییرات آب و هوایی و دیگر مشکلات محیط زیستی شوند [۲ و ۳]. بنابراین، برای جلوگیری از مشکلات بهداشتی و زیست محیطی، می بایستی VOC ها از جریان هوای آلوده قبل از تخلیه به محیط حذف شوند.

یکی از مهمترین و گسترده ترین روشهای مورد استفاده برای کنترل VOC ها، فرایند جذب سطحی است [۴]. در میان جاذبهای مختلفی که در فداوری جذب سطحی استفاده می شوند، کربن فعال به علت سادگی کار با آن، هزینه های عملیاتی پایین و بازیافت مؤثر اغلب VOC ها، بطور گسترده برای حذف VOC ها از هوای آلوده در صنایع استفاده می شود [۵ و ۶]. کارایی کربن فعال در حذف آلاینده های آلوده در دهه های اخیر به اثبات رسیده است [۵] و در حال حاضر، روش جذب سطحی با جاذب کربن متخلخل، گسترده ترین روش تصفیه هوای حاوی ترکیبات فرار از هوا است [۷]. از مهمترین معایب این روش کاهش کارایی آن در زمانی است که با مواد جذب شده سطحی به حالت اشباع یا تعادل رسیده، در نتیجه نیاز به احیای مکرر آن و به دنبال آن افزایش هزینه است. همچنین فرایند جذب سطحی فقط باعث تغییر فاز آلاینده از هوا به روی جسم جامد می شود [۵]. از دیگر فرایندهای مورد استفاده برای تصفیه VOC ها روش اکسیداسیون شیمیایی بویژه استفاده از گاز ازن است، اما استفاده از این روش برای حذف VOC ها با توجه به کارایی کم، امکان تولید ترکیبات واسطه خطرناک و انتشار ازن در محیط، دارای محدودیت هایی است [۸]. با این وجود، این گاز پتانسل اکسیداسیون زیادی داشته و بیشتر ترکیبات آلی فرار را اکسید می کند و اکسیژن و دیگر محصولات جانبی اکسیداسیون تولید می کند [۹].

در سالهای اخیر تحقیقات زیادی برای رفع محدودیتهای روش ازنزنی شده است، که از مهمترین آنها، بویژه برای غلظتهای پایین VOC ها، استفاده از فرایند ازنزنی کاتالیزوری می باشد [۱۰]. در این فرایند از مواد مختلفی از جمله اکسیدهای فلزی بعنوان کاتالیزور، استفاده شده است [۱۱]. نتایج مطالعه اینگا (Einaga) و فوجامورا (Futamura) بر روی اکسیداسیون کاتالیزوری بنزن با استفاده از ازن و اکسیدهای منگنز نشانده شده روی آلومینیا بعنوان کاتالیزور، نشان

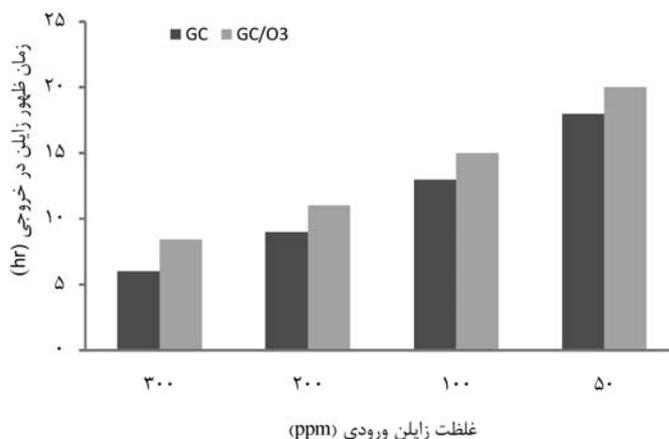


شکل ۱- شماتیک سیستم آزمایش مورد استفاده در مطالعه

گردید. مایع زایلن با خلوص ۹۹٪ از شرکت Merck تهیه گردید. با توجه به اینکه هر گونه نوسان در میزان دبی پمپ تزریق هوا می تواند بر میزان غلظت گاز تأثیر داشته باشد و همچنین جهت یکنواخت سازی و ثابت کردن غلظت مورد نظر، یک محفظه اختلاط بعد از دستگاه تزریق سرنگی نصب گردید. همچنین جهت سنجش میزان دقیق دبی هوا از یک روتامتر کالیبره شده استفاده گردید. برای ارزیابی کارایی سیستم در سطوح مختلف رطوبت نسبی (۷۰-۵٪)، با استفاده از یک ایمپینجر حاوی آب مقطر، هیتر و پمپ تزریق، رطوبت های مورد نظر ساخته شد. بدین منظور با تغییر سطح آب داخل ایمپینجر، دمای هیتر یا دبی پمپ، رطوبت نسبی مورد نظر ساخته شده و از طریق یک شیر به سیستم تزریق می شد. برای اندازه گیری رطوبت از رطوبت سنج استفاده شد.

از کربن فعال با اندازه ۲/۳۸-۲ میلیمتر (مش ۱۰-۸)

جهت جریان از پایین به بالا بود، استفاده شد. راکتور مورد استفاده از جنس شیشه پیرکس و به شکل استوانه، به ارتفاع ۵۰ سانتی متر و قطر داخلی ۳۰ میلیمتر ساخته شد و برای قرار دادن کربن فعال در درون راکتور، در فاصله ۱۰ سانتیمتری از انتهای راکتور، یک صفحه مشبک نصب شد. برای تولید ازن مورد نیاز از ژنراتور تولید ازن با نشان تجاری ARDA مدل ۵S- AEGCOG استفاده شد. در این ژنراتور، ازن از طریق ایجاد تخلیه الکتریکی به وسیله جریان متناوب در میان یک شکاف تخلیه و با حضور اکسیژن یا هوای خشک تولید می شود. جهت تأمین هوا و تولید میزان دوزهای مختلف ازن از یک پمپ تزریق هوا که دبی آن با کمک درجه تنظیم پمپ امکان پذیر بود، به همراه یک روتامتر استفاده شد. برای تهیه هوای حاوی زایلن در غلظتهای مورد نظر (۳۰۰-۵۰ ppm) از دستگاه تزریق سرنگی به همراه پمپ تزریق هوا استفاده



شکل ۲- مقایسه زمان ظهور زایلین در سیستم کربن فعال (GC) با فرایند ازن زنی کاتالیزوری (GC/O3) در غلظتهای مختلف

عبارت بودند از: دما  $25^{\circ}\text{C}$ - $23^{\circ}\text{C}$ ؛ دبی جریان هوای ورودی به راکتور  $1/17\text{L}/\text{min}$ ؛ کربن فعال  $10$  گرم؛ رطوبت نسبی  $5\%$ ؛ دوز ازن  $2.2\text{mg}/\text{h}$ ؛ غلظت زایلین در هوای ورودی  $300$ - $50$  ppm. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت زایلین، نقطه ظهور زایلین در خروجی سیستم بطور محسوسی در هر دو سیستم کاهش یافته است. همان طور که در شکل ۲ دیده می شود، نقطه ظهور زایلین در خروجی سیستم کربن فعال به تنهایی با افزایش غلظت از  $50$  به  $300$  ppm از  $18$  به  $6$  ساعت و در فرایند ازن زنی کاتالیزوری از  $20$  به  $8/4$  ساعت کاهش یافت.

**اثر میزان رطوبت نسبی هوای ورودی بر کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری (کربن فعال و ازن) در حذف زایلین:** در این مرحله از آزمایش تأثیر رطوبت نسبی در گستره  $50$ - $70\%$  بر کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری در غلظت  $200$  ppm زایلین مورد ارزیابی قرار گرفت و سایر متغیرهای تأثیر گذار بر کارایی سیستم مانند مرحله قبل ثابت نگه داشته شد. یافته ها که در شکل ۳ ترسیم شده است نشان می دهد که با افزایش رطوبت نسبی از  $50\%$  به  $70\%$ ، کارایی سیستم در حذف زایلین ارتقاء یافت، بطوریکه ظرفیت جذب سطحی کربن فعال از  $40$  به  $106$   $\text{mg}/\text{g}$  افزایش یافت. با افزایش بیشتر رطوبت نسبی (بالای  $50\%$ )، کارایی سیستم تنزل یافت و ظرفیت جذب تا  $99\text{mg}/\text{g}$  کاهش یافت.

با سطح ویژه  $900\text{m}^2/\text{g}$ ، ساخت شرکت Merck، بعنوان کاتالیزور استفاده شد. جهت حذف هر گونه آلودگی احتمالی و رطوبت از سطح کربن، قبل از استفاده از آن، به مدت  $4$  ساعت در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد قرار داده شد. برای هر مرحله کلیه آزمایشها سه بار تکرار شد و میانگین سه بار تکرار هر پارامتر به عنوان مقدار آن گزارش شد. همچنین تمامی آزمایشها در دمای آزمایشگاه ( $23^{\circ}\text{C}$ - $25^{\circ}\text{C}$ ) و فشار اتمسفر و زیر هود انجام شد. اندازه گیری غلظت زایلین با استفاده از دستگاه قرائت مستقیم  $5000$  Phocek ساخت کشور انگلستان که با روش آشکارسازی یونها (PID) و به صورت هم زمان نمونه برداری و اندازه گیری را انجام می دهد صورت گرفت. همچنین به منظور اندازه گیری غلظت ازن در فاز گازی از روش جذب یدید پتاسیم و به دنبال آن یدومتری استفاده شد [۱۵].

#### یافته ها

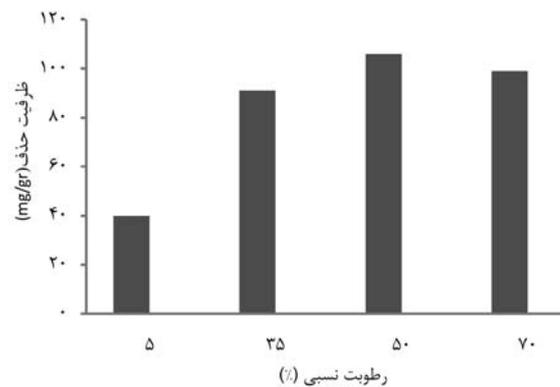
**اثر غلظت زایلین در هوای ورودی بر عملکرد فرایند ازن زنی کاتالیزوری:** نتایج کارایی کربن فعال به تنهایی و فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حذف زایلین از جریان هوای آلوده بر مبنای زمان ظهور زایلین در خروجی راکتور در شکل ۲ نشان داده شده است. بر اساس این شکل نقطه شکست حذف زایلین در سیستم ازن زنی کاتالیزوری نسبت به سیستم جذب روی کربن فعال به تنهایی دیرتر اتفاق می افتد.

شرایط آزمایش انتخابی در این مرحله از آزمایش

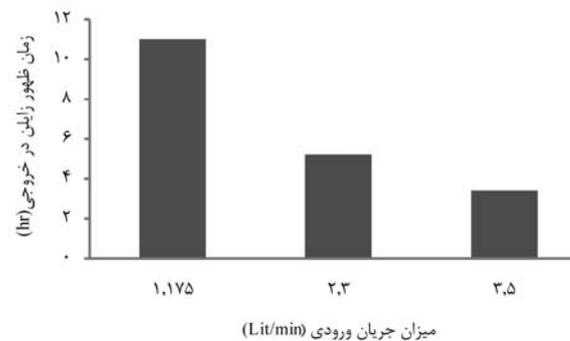
میزان جریان هوا (کاهش زمان ماند)، زمان ظهور زایلین در خروجی راکتور کاهش یافته است، اما یافته‌ها نشان داد ظرفیت حذف، یعنی مقدار زایلین حذف شده به ازای واحد جرم کربن فعال افزایش یافت. شکل ۵ نیز اثر دوز ازن در هوای ورودی در گستره  $0/2-0/76 \text{ g/h}$  بر کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری بر حذف زایلین بر حسب ظرفیت حذف را نشان می‌دهد. نتایج تحقیق نشان می‌دهد که با افزایش دوز ازن در ورودی راکتور، ظرفیت سیستم در حذف زایلین نیز افزایش یافته است. به عبارت دیگر، با افزایش دوز ازن از  $0/2$  به  $0/76 \text{ g/h}$ ، ظرفیت حذف زایلین حدود  $62\%$  افزایش داشته است.

### بحث

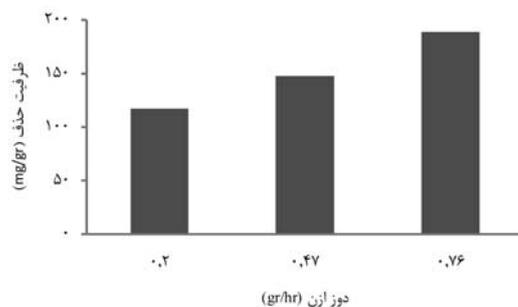
نتایج این تحقیق نشان داد زمان ظهور زایلین در خروجی ازن زنی کاتالیزوری در شرایط مشابه برای فرایند ازن زنی کاتالیزوری نسبت به کربن فعال به تنهایی بیشتر بوده است (شکل ۲). به عنوان نمونه این زمان برای غلظت  $300 \text{ ppm}$  در فرایند ازن زنی کاتالیزوری  $40\%$  نسبت به کربن فعال تنها افزایش یافته است و به طور متوسط، در تمامی غلظتها افزایش کارایی  $22\%$  مشاهده گردید. ونگ (kwong) و همکارانش جهت حذف تولوئن، تاثیر ازن عبوری بر روی جاذبه‌های سطحی زئولیت و  $MCM-41$  را مورد ارزیابی قرار دادند. یافته‌های آنها نشان داد که میزان حذف تولوئن در فرایند ازن زنی کاتالیزوری نسبت به فرایند جذب سطحی زئولیت و  $MCM-41$  به تنهایی  $40-20\%$  افزایش یافت [۱۳]. عوامل متعددی می‌تواند بر این افزایش کارایی تأثیر گذار باشند. دلیل بیشتر بودن حذف زایلین در فرایند ازن زنی کاتالیزوری نسبت به فرایند جذب به تنهایی این است که در فرایند ازن زنی کاتالیزوری جاذب سطحی به عنوان کاتالیزور عمل نموده و باعث تجزیه ازن به اتمهای اکسیژن می‌شود. همچنین کربن فعال با ایجاد یک بستر محصور کننده (با جذب سطحی هر دو ازن و VOC) زمان ماند برای واکنش ازن-VOC را افزایش می‌دهد، بعنوان کاتالیزور عمل نموده و باعث افزایش کارایی فرایند حذف می‌شود [۱۰]. از طرف دیگر جاذب سطحی باعث افزایش سطح تماس ازن و مولکولهای زایلین جذب شده بر روی جاذب سطحی می‌شود. نتایج تحقیقات



شکل ۳- ظرفیت جذب سطحی زایلین در فرایند ازن زنی کاتالیزوری در رطوبتهای مختلف



شکل ۴- زمان ظهور زایلین در فرایند ازن زنی کاتالیزوری در میزان جریانهای ورودی مختلف



شکل ۵- ظرفیت حذف زایلین در فرایند ازن زنی کاتالیزوری در دوزهای مختلف ازن

اثر زمان ماند و دوز ازن بر کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حذف زایلین: نتایج اثر زمان ماند و دوز ازن بر کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری در غلظت  $200 \text{ ppm}$  زایلین، به ترتیب در شکل ۴ و ۵ نشان داده شده است. شکل ۴ نشان می‌دهد که هر چند با افزایش



\* اکسیداسیون مستقیم:



intermediates



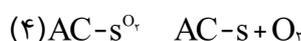
intermediates



intermediates

همانطور که در واکنشهای فوق دیده می شود، زایلن به دوروش اکسیداسیون غیرمستقیم (واکنشهای ۶ و ۷) و نیز اکسیداسیون مستقیم با ازن (واکنش ۸، ۹ و ۱۰) در فرآیند ازنزنی کاتالیزوری تجزیه و حذف می شود. در واقع رادیکالهای تولیدی یا ازن به باندهای C-C و C-H ترکیبات آلی فرار حمله کرده و باعث تجزیه VOCها به CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O می شوند [۱۷]. در صورت انجام واکنش کامل، محصول نهایی تجزیه زایلن، CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O خواهد بود. در عمل، به علت واکنش ناقص، ترکیبات واسطه نیز تولید می شود که به دلیل سطح ویژه بالای کربن فعال، می توانند جذب آن شده و این امکان وجود دارد که مجدداً توسط رادیکال های تولید شده و یا ازن تجزیه شوند. در این مطالعه مشاهده گردید، بعد از چندین ساعت کارایی سیستم کاهش یافت. این کاهش کارایی ممکن است به علت اشباع جایگاههای فعال جاذب سطحی و در نتیجه غیر فعال شدن کاتالیزور بر اثر جذب سطحی مولکولهای H<sub>2</sub>O، CO<sub>2</sub> و ترکیبات واسطه باشد [۱۰]. یافتهها نشان داد، بر خلاف کربن فعال، در فرآیند ازنزنی کاتالیزوری، غلظت خروجی پس از اشباع کمتر از غلظت ورودی به راکتور بوده است. این نشان دهنده اثر هم افزایی کاربرد توأم کربن فعال و ازن بوده که در آن کربن فعال به عنوان کاتالیزور عمل نموده و باعث تجزیه مولکولهای ازن به رادیکال اکسیژن و مولکول اکسیژن شده است. همچنین ازن قبل از ورود به بستر مقادیری از زایلن موجود در جریان هوای ورودی را اکسید نموده و بدین ترتیب می تواند باعث کاهش غلظت زایلن در خروجی سیستم گردد. تحقیقات صورت گرفته نشان می دهد در فرآیند ازنزنی کاتالیزوری، علاوه بر ازن، مولکول

نشان می دهد در فرآیند ازنزنی کاتالیزوری، در اثر واکنش میان ازن و جایگاه های اسید لوویس جاذب سطحی، ازن به اتمهای فعال اکسیژن (رادیکالهای اکسیژن) تجزیه می شود. این رادیکالها باعث اکسیداسیون مولکول های زایلن جذب شده بر روی جاذب سطحی می شوند [۹ و ۱۰]. مطالعات نشان می دهد، O<sub>3</sub> در جایگاههای اسید لوویس جاذب سطحی، طبق واکنشهای زیر به O<sup>0</sup> و O<sup>2</sup> تجزیه می شود [۱۲ و ۱۶]:



در این معادلات AC-s<sup>O<sub>2</sub></sup> و AC-s<sup>O<sub>0</sub></sup> به ترتیب نشانگر جایگاه اسید لوویس در جاذب سطحی و مولکولهای ازن جذب سطحی شده و AC-s<sup>O<sub>2</sub></sup> و AC-s<sup>O<sub>0</sub></sup> نشانگر گونه های اکسید سطحی هستند. AC-s<sup>O<sub>0</sub></sup> همچنین می تواند با مولکول های موجود در بخار آب در هوای ورودی، واکنش داده و طبق واکنش ۵، منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل (OH) شده که در تجزیه مولکول های آلی شرکت می کنند:



با عبور هوای حاوی زایلن و ازن و تماس آن با بستر، واکنشهای کاتالیز شده فوق انجام شده و زایلن طبق واکنش های کلی زیر تجزیه می شود. در فرآیند ازنزنی-کاتالیزوری در صورت واکنش کامل زایلن (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) با رادیکالهای حاصل از تجزیه O<sub>3</sub> از جمله OH<sup>0</sup> و O<sup>0</sup> و O<sup>2</sup>، معادله کلی می تواند به صورت زیر باشد:

\* اکسیداسیون غیرمستقیم:



intermediates



intermediates

فعال، رطوبت نسبی جریان هوانباید بیشتر از ۶۰٪ باشد [۵].

همچنین، یافته‌های این مطالعه نشان داد با افزایش دوز ازن ورودی به راکتور، کارایی فرایند ازنزنی کاتالیزوری بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت. جایگاه‌های اسید لوویس در جاذب‌های سطحی یک نقش کلیدی در فرایند ازنزنی کاتالیزوری ایفا می‌کنند. ازن در این جایگاهها به اتمهای اکسیژن تجزیه می‌شود و بطور متوالی VOCها را اکسید می‌کند [۹]. استفاده از دوز ازن ورودی بیشتر باعث می‌شود تعداد مولکولهای ازن بیشتری به جایگاههای فعال کربن فعال متصل شود و در نتیجه باعث تجزیه بیشتر زایلن می‌شود. اشباع این جایگاهها، مانع از جذب سطحی و تجزیه ازن و در نتیجه باعث کاهش کارایی فرایند می‌شود. همانطور که قبلاً ذکر شد، یکی از دلایل غیرفعال شدن جاذب سطحی و اشباع آن در فرایند ازنزنی کاتالیزوری، جذب سطحی ترکیبات واسطه است که در اثر واکنش ناقص ازن و ترکیبات VOC تشکیل می‌شوند [۱۰]. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد، استفاده از ازن بیشتر می‌تواند سبب کاهش تشکیل این ترکیبات گردد [۱۳]. علاوه بر اینها، با توجه به اینکه ازن یک ماده اکسید کننده است، مطابق با معادله‌های ۱۰-۸، بطور مستقیم با زایلن واکنش می‌دهد. میزان کارایی حذف بر اثر این مکانیسم، به دوز ازن بستگی دارد [۹]. لازم به ذکر است، هر چند ممکن است کارایی سیستم ازنزنی کاتالیزوری با استفاده از دوزهای بیشتر ازن افزایش یابد، اما میزان ازن باقیمانده در خروجی سیستم نیز باید مد نظر قرار گیرد.

به علاوه، نتایج نشان داد با کاهش زمان ماند، اگر چه ظرفیت حذف، یعنی مقدار زایلن حذف شده به ازای واحد جرم کربن فعال افزایش یافت، اما راندمان حذف کاهش داشت. دلیل افزایش ظرفیت حذف با کاهش زمان ماند (متناظر با افزایش میزان جریان هوا)، افزایش میزان بار جرمی زایلن ورودی به راکتور بوده است. افزایش میزان جریان هوا باعث کاهش زمان ماند آلاینده و در نتیجه کافی نبودن زمان برای انجام واکنش اکسیداسیون شده است که این مسئله منجر به کاهش درصد حذف زایلن گردیده است.

اکسیژن نیز نقش مهمی در تجزیه VOCها دارد. اکسیژن ترکیبات واسطه رادیکالی که یکی از دلایل غیر فعال شدن کاتالیزور است را اکسید می‌کند [۱۲]:



همچنین در صورت حضور اکسیژن، میزان تجزیه ازن برای اکسیداسیون VOCها افزایش می‌یابد [۱۸]. همان طور که در معادله ۵ نشان داده شده است، یکی از مکانیسم‌های دیگری که در فرایند ازنزنی کاتالیزوری رخ می‌دهد، تولید رادیکالهای هیدروکسیل است. هر دوی زایلن و ازن بر روی جاذب سطحی جذب می‌شوند. جذب ازن در حضور رطوبت هوا، می‌تواند فرایندهای تجزیه را دستخوش تغییر دهد و باعث تشکیل رادیکالهای OH می‌شود [۱۹]. این رادیکالها باعث تشدید تجزیه زایلن عبوری از بستر کربن می‌شوند. اثر رطوبت بر کارایی حذف زایلن رخداد این واکنش (تشکیل رادیکال هیدروکسیل) را در راکتور تدایی می‌کند، چون افزایش رطوبت نسبی تا ۵۰٪ باعث افزایش کارایی فرایند ازنزنی کاتالیزوری گردید، اما البته با افزایش رطوبت به بیش از ۵۰٪، کارایی سیستم در حذف زایلن کاهش یافت. در واقع میتوان گفت میزان رطوبت نسبی ۵۰٪، شرایط بهینه برای عملکرد سیستم بود. یافته‌های مطالعه یو (Yu) و همکارش بر روی تجزیه تولوئن با استفاده ترکیبی از ازن و دیاکسید تیتانیوم نشان داد، افزایش رطوبت نسبی از ۵ به ۲۰٪، باعث افزایش کارایی سیستم شده، اما رطوبتهای بالاتر تأثیر چندانی بر کارایی سیستم نداشت [۲۰]. ایشان نیز دلیل احتمالی برای مشاهده این یافته خود را تشکیل رادیکالهای OH بر اثر واکنش بین مولکولهای ازن و بخارات آب گزارش کردند. علاوه بر این، بخار آب باعث افزایش اکسیداسیون ترکیبات واسطه آلی با ازن بر روی کاتالیزور می‌شود [۲۱]. اما در رطوبتهای بالاتر از ۵۰٪، ممکن است به دلیل رقابت مولکولهای آب با مولکولهای زایلن، ازن در جذب شدن روی سطح کربن فعال، و همچنین به دلیل اینکه، جذب سطحی بخار آب مانع از تجزیه ازن بر روی جاذب می‌شود [۱۲]، کارایی فرایند کاهش یافته باشد. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد در فرایند جذب سطحی با استفاده از کربن



10. 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.
11. Oyama ST. Chemical and catalytic properties of ozone. *Catal. Rev. Sci. Eng*; 2000, 42: 279-322.
12. Einaga H, Futamura S. Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides. *J. Cataly*; 2004, 227: 304-312.
13. Kwong CW, Chao CYH, Hui KS, Wan MP. Catalytic ozonation of Toluene using Zeolite and MCM-41 materials. *Environ. Sci. Technol*; 2008, 42: 8504-09.
14. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1996). Public Health Statement : Xylene [online]. Available: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp71-c1-b.pdf>
15. APHA, WEF, AWWA. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21nd ed. Washington: APHA Publisher; 2005. P.123-125.
16. Li W, Gibbs GV, Oyama ST. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. 1. In situ Raman spectroscopy and ab initio molecular orbital calculations. *J. Am. Chem. Soc*; 1998, 120:9041-9046.
17. Seto T, Kwon SB, Hirasawa M, Yabe A. Decomposition of toluene with surface-discharge microplasma device. *Jpn. J. Appl. Phys*; 2005, 44: 5206-5210.
18. Einaga H, Ogata A. Benzene oxidation with ozone over supported manganese oxide catalysts: Effect of catalyst support and reaction conditions. *J. Hazard. Mater*; 2009, 164: 1236-1241.
19. Kastner JR, Buquoi Q, Ganagavaram R, Das KC. Catalytic ozonation of gaseous reduced sulfur compounds using wood fly ash. *Environ. Sci. Technol*; 2005, 39: 1835-1842.
20. Yu KP, Lee GWM. Decomposition of gas-phase toluene by combination of ozone and photocatalytic oxidation process (TiO<sub>2</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>, and UV/O<sub>3</sub>). *Appl. Catal. B: Environ*; 2007, 75: 29-38.
21. Einaga H, Futamura S. Effect of water vapor on catalytic oxidation of benzene with ozone on alumina-supported manganese oxides. *J. Cataly*; 2006, 243:446-451.

## نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که استفاده از فرایند ازنزنی کاتالیزوری با توجه به کارآمدی و کم‌هزینه بودن، می‌تواند یک روش مؤثر برای حذف VOCها برای صنایع باشد.

نکته مهم اینکه کارایی این سیستم برای دیگر VOCها تحت شرایط آزمایشی مشابه، ممکن است متفاوت باشد. بنابراین برای تصدیق کارایی این سیستم به ارزیابی‌های بیشتری نیاز است. به علاوه، این سیستم می‌تواند به راحتی برای تبدیل سیستم‌های جذب کربن فعال حاضر به سیستم ازنزنی کاتالیزوری استفاده شود.

## منابع

1. Cooper D, Alley F. Air Pollution Control, 2nd ed. New York: Waver land Publisher; 2002, p.10-17.
2. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), Sources of indoor air pollution-organic gases (volatile organic compounds, VOCs). <http://www.epa.gov/iaq/voc.html>.
3. Uchiyama S, Hasegawa S. Investigation of a long-term sampling period for monitoring volatile organic compounds in ambient air. *Environ. Sci. Technol*; 2000, 34: 4656-4661.
4. Do DD. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics; Series on Chemical Engineering, 2nd ed. London: Imperial College Press; 1998. p. 234-250
5. Khan FI, Ghoshal AK. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J. Loss Prevent. Process Indus*; 2000, 13: 527-545.
6. Davidson CT, Daugulis A. The treatment of gaseous benzene by two-phase partitioning bioreactors: a high performance alternative to the use of biofilters. *J. Appl. Microbio. Biotechnol*; 2003, 62: 297-301.
7. Feny YY, Xiao DL, Shai XC. Adsorption of VOC on modified activated carbon fiber. *J. Porous Mater*; 2008, 23: 231-238.
8. Weschler CJ. Ozone in indoor environments: concentration and chemistry. *Indoor Air*; 2000, 10: 269-288.
9. Kwong CW, Chao YH, Hui KS, Wan MP. Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials. *J. Atmos. Environ*; 2008, 42: 2300-11.