

حذف تولوئن از جریان هوای آلوده در فرایند ازن زنی کاتالیستی با استفاده از کاتالیست‌های MgO/GAC و MnO/GAC

فاطمه رضائی^۱، غلامرضا موسوی^{۲*}، علیرضا ریاحی بختیاری^۳، یداله یمینی^۴

- ۱- دکترای آلودگی محیط زیست، فارغ التحصیل گروه آلودگی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس
- ۲- دکترای بهداشت محیط، استاد گروه بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس
- ۳- دکترای مهندسی منابع طبیعی، دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس
- ۴- دکترای شیمی تجزیه، استاد گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس

Email: moussavi@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۹۵/۱۲/۲۳]

تاریخ دریافت: [۹۵/۰۴/۱۴]

چکیده - مهمترین پارامتر برای حذف آلاینده‌های آلی در روش ازن زنی کاتالیستی بکارگیری کاتالیست مناسب است. در این پژوهش کارایی کاتالیست‌های MgO/GAC و MnO/GAC برای حذف تولوئن از هوا در حضور ازن در مقیاس آزمایشگاهی مطالعه شد. کاتالیست‌های MgO/GAC و MnO/GAC با روش سل-زل تولید و با آنالیزهای BET، XRD و SEM تعیین مشخصات شدند. متغیرهای زمان ماند (۰/۵، ۱/۵، ۲ و ۴ Sec)، غلظت تولوئن (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ppmv) و دمای هوای ورودی (۲۵، ۵۰، ۷۵ و $100^{\circ}C$) بعنوان پارامترهای عملکردی موثر در فرایند ازن زنی کاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفتند. دوز ازن ورودی معادل 0.1 g/h در کلیه آزمایش‌ها ازن زنی کاتالیستی ثابت نگه داشته شد. کارایی کاتالیست‌های MgO/GAC و MnO/GAC در حذف تولوئن در حضور ازن بر اساس زمان نقطه شکست و ظرفیت حذف تعیین و از نظر آماری مقایسه شدند. نتایج نشان داد افزایش زمان ماند از ۰/۵ به ۴ Sec زمان شکست ستون MgO/GAC و MnO/GAC را به ترتیب ۱۱/۳ و ۱۳/۹ برابر افزایش داد. افزایش غلظت تولوئن (۱۰۰-۴۰۰ ppmv) باعث کاهش زمان نقطه شکست و افزایش ظرفیت حذف به ترتیب به میزان ۶۵٪ و ۳۹/۱٪ برای MgO/GAC و ۶۲/۴٪ و ۵۰/۴٪ برای MnO/GAC شد. کارایی کاتالیست MgO/GAC و MnO/GAC با افزایش دما از $25^{\circ}C$ به $100^{\circ}C$ به ترتیب ۷۸/۳٪ و ۳۱/۵٪ افزایش یافت. یافته‌های پژوهش نشان داد کاتالیست‌های MgO/GAC و MnO/GAC پتانسیل بالایی برای حذف ترکیبات آلی فرار از جریان هوا در حضور ازن دارند. کاتالیست MgO/GAC نسبت به MnO/GAC پتانسیل بالاتری در حذف تولوئن از جریان هوا در حضور ازن داشت ($P \leq 0.05$).

واژگان کلیدی: ازن زنی، تصفیه هوا، کاتالیست، اکسید منگنز، اکسید منیزیم.

۱. مقدمه

کبد و سیستم اعصاب مرکزی و حتی در صورت تماس طولانی مدت شغلی موجب جهش‌زایی و سرطان شود [4-5]. علاوه بر آثار بهداشتی، تولوئن به عنوان یکی از ترکیبات آلی فرار منجر به تشکیل ازن استراتوسفری و ایجاد مه‌دود فتوشیمیایی در اتمسفر می‌شود. ACGIH در گزارش سالیانه خود مقدار حد آستانه مجاز تولوئن را

تولوئن یکی از ترکیبات آلی فرار است که کاربردهای گسترده‌ای در صنایع دارد [1-3]. مطالعه روی آثار بهداشتی تولوئن بر سلامتی انسان نشان داده که این ترکیب می‌تواند سبب تحریک بخش فوقانی سیستم تنفسی، تحریک چشم‌ها، سردرد، تهوع، آسیب به کلیه‌ها و

پوشانده شده بر روی آلومینا استفاده کردند [10]. نتایج مطالعه آنها نشان داد که اکسیدهای منگنز واکنش پذیری اکسیژن‌های سطحی را افزایش داده و توانایی کاتالیست را در حذف تولوئن افزایش می‌دهند [10]. خصوصیت کاتالیستی Mn_xO_y مربوط به توانایی منگنز برای تشکیل اکسید با حالت‌های اکسیداسیونی مختلف، ظرفیت بالا برای ذخیره اکسیژن و قدرت جابه‌جایی بیشتر اکسیژن شبکه‌ای است [16-14]. یکی دیگر از اکسیدهای فلزی که در سال‌های اخیر در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است اکسید منیزیم از گروه فلزات قلیایی خاکی است. مطالعه Asgari و همکاران نشان داد که اکسید منیزیم دارای پتانسیل کاتالیزوری برابر با ۶۰٪ در تجزیه اسید هیومیک در محیط‌های آبی بود [12]. Moussavi و همکاران نشان دادند که در شرایط بهینه کریستال‌های MgO در حضور ازن قادر به حذف ۹۶٪ از فنل از فاضلاب شور بودند [17]. ویژگی اصلی MgO به عنوان کاتالیست وجود جایگاه‌های فعال بازی در سطح است که باعث افزایش کارایی آن در فرایندهای اکسیداسیون می‌شود [17, 18]. به علاوه MgO دارای ویژگی جذب تخریبی، واکنش‌پذیری سطحی بالا، ظرفیت جذب سطحی بالا و ناحیه سطحی ویژه بالا است [12, 17, 18]. بر اساس مطالعات انجام شده اکسیدهای فلزی Mg و Mn قابلیت خوبی در حذف آلاینده‌های آلی دارند. با این حال از آنجا که شکل خالص اکسیدهای منگنز و منیزیم به صورت پودری است بنابراین برای بکارگیری آن‌ها در ستون‌های جذب آلاینده‌های هوا باید از یک بستر نگهدارنده آگرانولی برای ثابت نگه داشتن پودر اکسید منگنز و اکسید منیزیم استفاده کرد. در این پژوهش کربن فعال با توجه به ویژگی ظرفیت جذب سطحی بالا، سطح غیر قطبی، قیمت ارزان و کاربرد گسترده در صنایع به عنوان بستر نگهدارنده استفاده شد [1, 3, 4]. بررسی متون نشان می‌دهد که تاکنون از کاتالیست کامپوزیت اکسید منگنز پوشانده شده بر سطح کربن فعال (MnO/GAC) و اکسید منیزیم پوشانده شده بر سطح کربن فعال (MgO/GAC) در فرایند ازن‌زنی ترکیبات فرار از جریان هوای آلوده استفاده نشده است. بنابراین هدف از این مطالعه به طور مشخص بررسی کارایی کاتالیست‌های اکسیدهای فلزی منگنز و منیزیم پوشانده شده روی کربن فعال در حذف تولوئن از جریان هوای آلوده در فرایند ازن‌زنی کاتالیستی و مقایسه پتانسیل کاتالیستی MgO/GAC و

$70 mg/m^3$) ۲۰ ppm برای هشت ساعت کار روزانه بر اساس سمیت و تاثیر تولوئن روی سیستم اعصاب مرکزی پیشنهاد کرده است [6]. انجمن NIOSH مقدار آن را ۱۰۰ ppm برای ۸ ساعت کار روزانه و ۲۰۰ ppm برای ده دقیقه در یک شیفت کاری و هم‌چنین کمیته فنی بهداشت حرفه‌ای ایران حد مجاز یک شیفت کاری را ۲۰ ppm اعلام نموده است [6, 7] با توجه به آثار مضر بهداشتی و محیط زیستی ناشی از تولوئن در هوا به کارگیری روش‌هایی برای کاهش و یا حذف این آلاینده از جریان گازهای خروجی از صنایع ضروری است [5, 6]. در سال‌های اخیر توجه پژوهشگران به استفاده از روش‌هایی نوین و دوستدار محیط‌زیست در حذف آلاینده‌های آلی جلب شده که از نظر مصرف انرژی و هزینه مقرون به صرفه باشند و ترکیباتی با خطرات کمتر برای سلامتی تولید کنند [6-8].

یکی از روش‌های نوین در حذف آلاینده‌های آلی که در سال‌های اخیر به آن توجه شده روش ازن‌زنی کاتالیستی است [9-1]. روش ازن‌زنی کاتالیستی نه تنها می‌تواند سرعت تجزیه ترکیبات آلی فرار را بهبود دهد بلکه آلودگی ثانویه نیز تولید نمی‌کند [1]. به علاوه این روش ساده و با کارایی بالا است که منجر به کاربرد روزافزون آن در حذف آلاینده‌های آلی از محیط شده است [1, 8, 9]. مطالعاتی که در این زمینه انجام شده‌اند نشان می‌دهد که مهمترین فاکتور برای دستیابی به بیشینه راندمان حذف آلاینده در فرایند ازن‌زنی کاتالیستی انتخاب نوع کاتالیست مناسب است [1, 6, 9]. اگرچه کاتالیست‌های فلزات نجیب برای حذف آلاینده‌ها بسیار فعال هستند، اما قیمت بالا و محدودیت دسترسی باعث تمایل به جایگزینی آنها با اکسیدهای فلزی شده است [9, 7]. به علاوه با انتخاب ترکیب مناسب از اکسیدهای فلزی پایداری حرارتی بیشتر و فعالیت بالاتری در مقایسه با فلزات نجیب به دست می‌آید [4, 6]. در این راستا مطالعات نشان داده‌اند که اکسیدهای فلزی منگنز یکی از پر کاربردترین کاتالیست‌ها در فرایندهای ازن‌زنی کاتالیستی برای حذف آلاینده‌های آلی هستند [13-10]. مطالعه Kim و همکاران روی استفاده از اکسیدهای فلزی $Mn, Ni, Zn, Co, V, Fe, Mo, Cu$ پوشانده شده بر سطح آلومینا در حضور ازن نشان داد که اکسید منگنز از میان اکسیدهای فلزات نامبرده بالاترین کارایی را برای تجزیه تولوئن داشت [6]. Saqer و همکاران برای حذف تولوئن از جریان هوا از اکسیدهای فلزی منگنز، مس و سربوم

شکل استوانه با جریان مداوم از پایین به بالا، ارتفاع راکتور cm ۵۰، قطر داخلی راکتور ۱۵ mm، صفحه مشبک نصب شده در فاصله ۱۰ cm از انتهای راکتور برای قرار دادن کاتالیست‌ها. شماتیک کلی سیستم آزمایشی در شکل (۱) آورده شده است. برای تولید غلظت‌های موردنظر از تولون از دستگاه پمپ تزریق سرنگی مدل Pilot-A2 به همراه پمپ هوا استفاده شد [9, 18]. برای یکنواخت و ثابت کردن غلظت گاز تولون تولیدی از یک محفظه اختلاط بعد از دستگاه تزریق سرنگی استفاده شد. جهت تولید ازن از دستگاه مولد ازن مدل ARDA- AEGCOG-4S استفاده شد. میزان دبی هوای ورودی به راکتور توسط رواترهای نصب شده در مسیر کنترل شد.

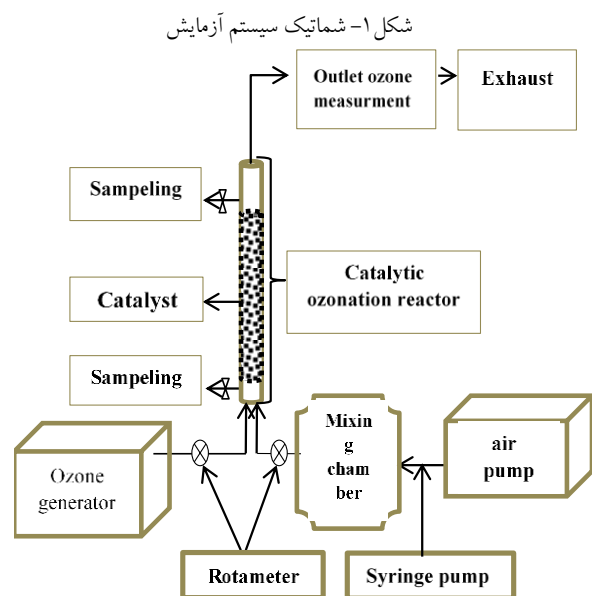


Fig: Schematic of experimental setup

۲-۱- آماده‌سازی، ساخت و تعیین مشخصات کاتالیست‌های

MgO/GAC و MnO/GAC

در این مطالعه کاتالیست‌های MnO/GAC و MgO/GAC مطابق با روش سل-ژل تهیه و ساخته شدند [18, 22]. به این ترتیب از کربن فعال ساخت مرک (Merck Co.) با اندازه ذرات ۱/۸-۱/۱۰ mm به عنوان بستر نگهدارنده استفاده شد و بارگذاری اکسیدهای منگنز و منیزیم روی بستر در فرایند سل-ژل به ترتیب زیر انجام شد [18, 22] ابتدا ۲/۵ g نیترات منگنز $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ و ۵ g نیترات منیزیم $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ در ۵۰ ml آب مقطر به صورت جداگانه در دو بشر حل شد و پس از ۱۰ min هم زدن در هر بشر محلول

MnO/GAC در شرایط یکسان آزمایشی است. از آنجا که تولون یکی از رایج‌ترین ترکیبات فرار منتشر شده از صنایع است، هم‌چنین با توجه به مخاطرات تولون برای سلامتی انسان و محیط زیست این ترکیب به عنوان یک آلاینده مدل از گروه ترکیبات هیدروکربن دار انتخاب شد [8, 3, 2]. در این مطالعه اثر متغیرهای زمان ماند (۰/۵-۴ ثانیه)، غلظت آلاینده ورودی (۱۰۰-۴۰۰ ppmv) و دمای هوای ورودی (۲۵-۱۰۰°C) بر کارایی کاتالیست‌های MgO/GAC و MnO/GAC در حذف تولون از هوا در فرایند ازن زنی کاتالیستی بررسی شد. در نهایت نتایج به دست آمده از کارایی کاتالیست‌ها مورد مقایسه و تحلیل قرار گرفت.

۲. روش تحقیق

مطالعه حاضر در آزمایشگاه دانشکده بهداشت محیط دانشگاه تربیت مدرس و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. به منظور بررسی کارایی کاتالیست‌های MnO/GAC و MgO/GAC در حذف تولون از هوا آزمایش‌ها به صورت تغییر یک متغیر در هر زمان طراحی و انجام شدند [18]. سه متغیر زمان ماند، غلظت تولون ورودی و دمای هوای ورودی به عنوان پارامترهای عملکردی موثر در فرایند ازن‌زنی کاتالیستی بررسی شدند [19, 21]. متغیرهای مطالعه شده در تحقیق و سطوح آزمایشی هر یک از آنها در جدول (۱) خلاصه شده است.

جدول ۱- متغیرهای مطالعه شده در آزمایش:

Functional parameter	Levels
Retention time (EBCT)	0.5- 1- 1.5-2- 4 Sec
Type of catalyst	MgO/GAC MnO/GAC
Toluene inlet concentration	100- 200- 300- 400 ppmv
Inlet air temperature	25- 50- 75- 100 °C

Functional parameters in experiments

به منظور سنجش اثر متغیرهای مورد آزمایش بر کارایی کاتالیست‌های MgO/GAC و MnO/GAC راکتوری از جنس شیشه پیرکس و با مشخصات زیر طراحی و ساخته شد:

One variable at a time

تنظیم و ثابت نگه داشته شد و دمای هوای ورودی از ۲۵ به ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ °C تغییر داده شد.

۲-۳- نمونه برداری از هوا

پس از قرار دادن کاتالیست آزمایش شده در راکتور و تنظیم شرایط سیستم، برای تعیین غلظت تولوئن ورودی به راکتور و نیز پایش مداوم غلظت تولوئن خروجی از ستون، نمونه برداری از هوا با استفاده از دستگاه خوانش مستقیم Phocheck مدل Tiger با حد تشخیص ۱ ppb انجام شد [9, 18]. آشکارساز دستگاه فوچک از نوع PID^۱ بوده که به صورت همزمان نمونه برداری و اندازه گیری را انجام می‌داد.

۲-۴- تعیین دوز ازن ورودی

در این پژوهش دوز ازن استفاده شده در کلیه آزمایش‌ها ثابت و برابر با ۰/۱ g/h در نظر گرفته شد. این میزان بر اساس کمینه مقدار ازن باقیمانده در خروجی سیستم و راندمان قابل قبول در آزمایش‌های ازن زنی کاتالیستی انتخاب شد [19, 29].

۵-۲- شاخص سنجش کارایی کاتالیست‌های MnO/GAC و MgO/GAC و آزمون‌های آماری

به منظور بررسی اثر هر یک از متغیرهای مورد آزمایش بر کارایی کاتالیست‌های MnO/GAC و MgO/GAC آزمایش‌های ازن زنی کاتالیستی با دو بار تکرار انجام شدند و میانگین به عنوان نتیجه گزارش شد [18, 21] در نهایت شاخص عملکرد هر یک از کاتالیست‌ها بر اساس ظرفیت حذف تولوئن و زمان نقطه شکست (نسبت C_0/C_t معادل ۵٪) سنجیده شد [22, 24]. به منظور محاسبه ظرفیت حذف هر یک از کاتالیست‌های آزمایش شده از رابطه ۱ استفاده شد [18, 11]:

$$RC = (C_{in} \times T_{bk} \times Q) / g_{catalyst} \quad (1) \text{ رابطه (۱)}$$

در این رابطه RC ظرفیت حذف بر حسب mg آلاینده حذف شده تا زمان نقطه شکست به ازای واحد جرم کاتالیست (T_{bk} , mg/g) زمان نقطه شکست بر حسب h، Q دبی هوای ورودی به راکتور بر

یکنواختی به دست آمد. سپس هر یک از سوسپانسیون‌های تهیه شده با افزودن هیدروکسید سدیم ۱ نرمال و افزایش pH محلول به ژل تبدیل شد [22]. پس از تشکیل ژل حاوی ذرات هیدروکسید فلزی، مقدار ۵ g از کربن فعال به هر بشر اضافه و به مدت ۳۰ min با دستگاه جارتست (100 rpm) بهم زده شد. مخلوط‌های به دست آمده به مدت ۲۴ h در آن در دمای ۱۰۰ °C خشک شدند. در نهایت فرایند کلسینه کردن برای تولید اکسید منگنز در دمای ۵۵۰ °C به مدت ۴ h [23, 13] و برای تولید اکسید منیزیم در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۲ h [18] در کوره تحت گاز اکسیژن انجام شد. به این ترتیب کاتالیست‌های MnO/GAC و MgO/GAC با نسبت وزنی فلز به کربن برابر با ۵٪ (5% Wt.) تولید شدند. در گام بعد به منظور تعیین ویژگی‌های کاتالیست‌های تولید شده از آنالیزهای BET، SEM و XRD استفاده شد. مساحت سطحی ویژه و حجم تخلخل کل منافذ کاتالیست‌ها با استفاده از دستگاه آنالیز سطحی BET مدل micromeritics/Gemini 2372 اندازه‌گیری و تعیین شدند. ساختار کریستالی اکسیدهای فلزی بارگذاری شده روی بستر کربن فعال با دستگاه XRD مدل Xpert و با تیوب مس (طول موج ۱/۵۴ انگستروم) تعیین شد. مورفولوژی کاتالیست‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه SEM - TESCAN مدل MIRA تعیین و با یکدیگر مقایسه شدند.

۲-۲- بررسی اثر متغیرهای مورد مطالعه

در این پژوهش طراحی آزمایش‌ها به صورت One variable at a time انجام شد [18]. بنابراین به منظور بررسی اثر زمان ماند بر کارایی هر یک از کاتالیست‌ها، غلظت تولوئن ورودی در سطح ۱۰۰ ppmv و دمای هوای ورودی در ۲۵ °C تنظیم و ثابت نگه داشته شد و دبی هوای ورودی به راکتور از ۰/۱ به ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۸ L/min (معادل زمان‌های ماند ۴، ۲، ۱/۵، ۱ و ۰/۵ Sec) تغییر داده شد. به منظور بررسی اثر غلظت تولوئن ورودی بر کارایی هر یک از کاتالیست‌ها، زمان ماند معادل ۱ Sec و دمای هوای ورودی ۲۵ °C در آزمایشات تنظیم و ثابت نگه داشته شد و غلظت تولوئن ورودی به راکتور از ۱۰۰ به ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ppmv تغییر داده شد. به منظور بررسی اثر دمای هوای ورودی بر کارایی هر یک از کاتالیست‌ها، زمان ماند معادل ۱ Sec و غلظت تولوئن ورودی در سطح ۱۰۰ ppmv

۳-۲- نتایج بررسی زمان ماند (زمان واکنش)

اثر زمان ماند بر کارایی هر یک از کاتالیست‌های MgO/GAC و MnO/GAC در حذف تولوئن به صورت جداگانه در چهار سطح ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۴ Sec بررسی و نتایج مربوطه در شکل ۱ (الف و ب) نشان داده شده است.

شکل ۱- منحنی نقطه شکست کاتالیست MgO/GAC (الف) و کاتالیست MnO/GAC (ب) در زمان‌های ماند ۴ ثانیه (دایره توپر)، ۲ ثانیه (مربع)، ۱/۵ ثانیه (لوزی)، ۱ ثانیه (دایره توخالی) و ۰/۵ ثانیه (مثلث) - غلظت تولوئن ورودی ppmv ۱۰۰ - دمای هوای ورودی ۲۵ °C.

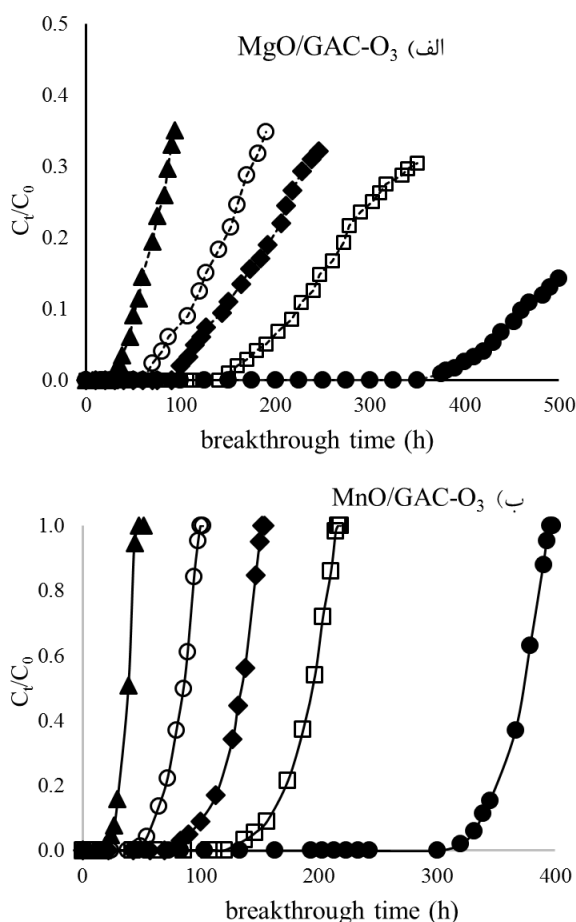


Fig: Effect of contact time (EBCT) on toluene removal in COP with MgO/GAC and MnO/GAC (operating conditions: EBCT = 0.5, 1, 1.5, 2, 4 s; inlet toluene concentration = 100 ppmv; ozone dosage = 0.1 g/h; bed temperature = 25 °C).

بر اساس شکل ۱ (الف) زمان نقطه شکست ستون کاتالیست MgO/GAC با کاهش زمان ماند از ۴ به ۰/۵ Sec به ترتیب از ۴۳۰ به ۱۸۰، ۱۱۵، ۸۰/۲ و ۳۸ h کاهش یافت. بر اساس شکل ۱

حسب m^3/h و $g_{catalyst}$ مقدار کاتالیست استفاده شده بر حسب g است. همچنین نتایج به دست آمده برای هر یک از کاتالیست‌ها و نیز مقایسه نتایج کارایی دو کاتالیست از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۵٪ مورد سنجش قرار گرفت. برای این منظور نرمال بودن داده‌ها با آزمون کولموگروف-اسمیرنوف تأیید شد و سپس نتایج مربوط به سطوح مختلف یک متغیر در یک کاتالیست با استفاده از آزمون آماری تی-استیودنت تک نمونه‌ای^۱ سنجش شدند. مقایسه نتایج بین دو کاتالیست در سطوح مختلف یک متغیر با استفاده از آزمون آماری تی-استیودنت مستقل انجام شد [22].

۳. یافته‌ها

۳-۱- ویژگی‌های کاتالیست‌های MgO/GAC و MnO/GAC

خلاصه نتایج مربوط جدول (۲) به مساحت سطحی و حجم کل منافذ کاتالیست‌های تولید شده از روش سل-ژل را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج جدول (۲) برای کاتالیست MgO/GAC مساحت سطحی ویژه و تخلخل کل منافذ به ترتیب $1082 m^2/g$ و $0.483 cm^3/g$ و برای کاتالیست MnO/GAC به ترتیب برابر با $1103 m^2/g$ و $0.497 cm^3/g$ به دست آمد. بر اساس تصاویر SEM در شکل (۲) اکسیدهای فلزی منگنز و منیزیم به صورت یکنواخت بر سطح کربن فعال بارگذاری شده‌اند. بر اساس آنالیز XRD ساختار بلوری اکسید منیزیم و اکسید منگنز به ترتیب شش وجهی و چهار وجهی به دست آمد. اندازه کریستالیت محاسبه شده بر اساس فرمول دبی-شرر برای اکسید منیزیم و اکسید منگنز به ترتیب برابر با ۱۰ و ۱۲ نانومتر به دست آمد.

جدول ۲- مساحت سطحی ویژه و حجم تخلخل کل کاتالیست‌های MgO/GAC و MnO/GAC با آنالیز BET

Parameter	unit	catalyst	
		MgO/GAC	MnO/GAC
Surface area (BET)	m^2/g	1103	1082
Total pore volume (P/P ₀ = 0.99)	cm^3/g	0.490	0.483
Mean pore diameter	nm	1.76	1.79

Table : BET and total pore volume of MgO/GAC and MnO/GAC catalysts)

One sample t-test

۳-۳- نتایج بررسی غلظت تولوئن ورودی

نتایج مربوط به اثر غلظت تولوئن ورودی در شکل ۲ (الف و ب) نشان داده شده است. بر اساس شکل ۲ (الف و ب) با افزایش غلظت تولوئن ورودی از ۱۰۰ به ۴۰۰ ppmv زمان نقطه شکست کاتالیست MgO/GAC به ترتیب از ۸۰/۲ به ۵۰، ۳۵ و ۲۸ h و زمان نقطه شکست ستون کاتالیست MnO/GAC از ۵۴/۶ به ۳۶، ۳۷ و ۲۶ h کاهش یافت. افزایش غلظت تولوئن ورودی از ۱۰۰ به ۴۰۰ ppmv باعث افزایش ظرفیت حذف کاتالیست‌های MgO/GAC و MnO/GAC به ترتیب به میزان ۳۹٪ و ۵۰٪ شد. بر اساس آزمون تی-استیودنت کارائی هر کاتالیست در سطوح مختلف از غلظت تولوئن ورودی اختلاف معنی‌دار داشته است (Sig = 0.002). هم‌چنین زمان‌های نقطه شکست بین دو کاتالیست آزمایش شده در کلیه سطوح غلظت تولوئن از ۱۰۰ تا ۳۰۰ ppmv با سطح اطمینان ۹۵٪ با یکدیگر دارای اختلاف معنی‌دار بودند (Sig = 0.005) و تنها در غلظت تولوئن ورودی ۴۰۰ ppmv دارای اختلاف معنی‌دار نبود (Sig = 0.052).

نمودار ۲- منحنی نقطه شکست کاتالیست MgO/GAC (الف) و کاتالیست

MnO/GAC (ب) در غلظت‌های تولوئن ورودی ۱۰۰ (دایره)، ۲۰۰ (مثلث)، ۳۰۰ (مربع) و ۴۰۰ ppmv (لوژی) - زمان ماند Sec -۱ دما °C ۲۵.

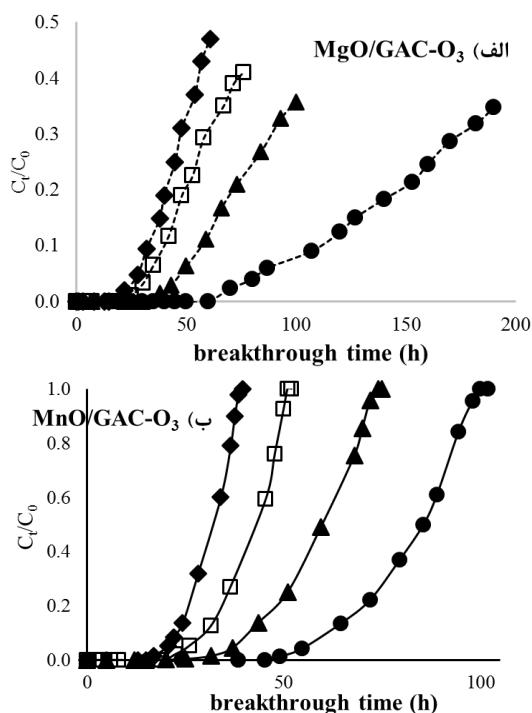


Fig: Effect of inlet toluene concentration on the performance of MgO/GAC and MnO/GAC in COP (operating conditions: EBCT = 1 s; inlet toluene concentration = 100, 200, 300, 400 ppmv; ozone dosage = 0.1 g/h; bed temperature = 25 °C).

(ب) با کاهش زمان ماند از ۴ به ۰/۵ Sec زمان نقطه شکست با استفاده از کاتالیست MnO/GAC از ۳۳۱/۵ به ۱۴۵/۹، ۸۹/۷، ۵۴/۶ و ۲۳/۸ h کاهش یافت. هم‌چنین با کاهش زمان ماند از ۴ به ۰/۵ Sec ظرفیت حذف کاتالیست MgO/GAC از ۲۸۳/۹ به ۲۰۰ mg/g و ظرفیت حذف کاتالیست MnO/GAC از ۲۲۵/۴ به ۱۲۸/۹ mg/g کاهش یافت.

شکل ۲- تصاویر مرفولوژی سطحی کاتالیست‌های MgO/GAC و

MnO/GAC (بزرگنمایی ۱۰۰۰ Kx)

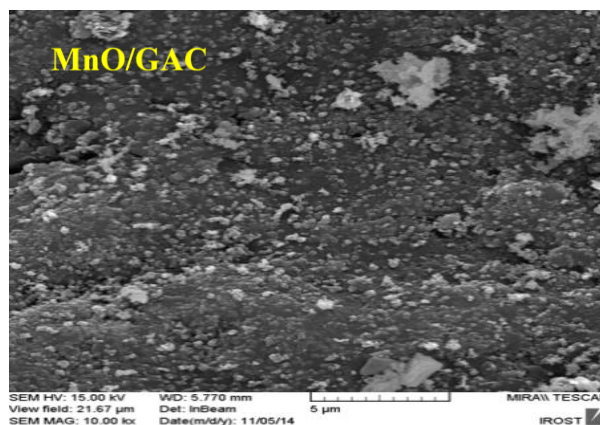
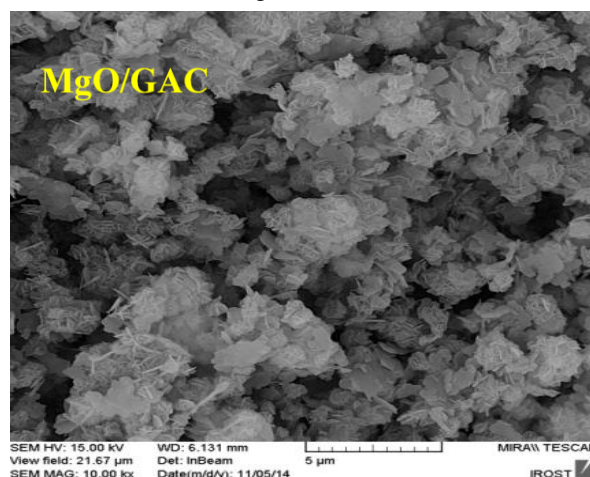


Fig: Images of surface morphology of MgO/GAC and MnO/GAC catalysts (1000 Kx)

بر اساس آزمون تی-استیودنت تک نمونه‌ای در هر کاتالیست زمان‌های نقطه شکست ستون با تغییر زمان ماند دارای اختلاف معنی‌دار بود (Sig = 0.001). مقایسه زمان‌های نقطه شکست بین دو کاتالیست آزمایش شده در زمان‌های ماند ۱ تا ۴ Sec نشان داد که زمان نقطه شکست MgO/GAC و MnO/GAC با سطح اطمینان ۹۵٪ با یکدیگر دارای اختلاف معنی‌دار بودند (Sig = 0.002).

۳-۴- نتایج بررسی دمای هوای ورودی

۴. بحث

۴-۱- اثر زمان ماند

نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها اثر زمان ماند بر کارایی کاتالیست‌های MgO/GAC و MnO/GAC نشان می‌دهد که افزایش زمان ماند از ۰/۵ به ۴ Sec باعث افزایش زمان نقطه شکست و ظرفیت حذف در هر دو کاتالیست آزمایش شده است ($Sig = 0.001$) (شکل ۱ الف و ب)). نتایج به دست آمده با مطالعات پژوهشگران دیگر هماهنگی دارد. Moussavi و همکاران (۲۰۱۳) در بررسی تاثیر زمان واکنش بر میزان حذف بنزن از هوا با استفاده از UV/O_3 نشان دادند که با افزایش زمان واکنش، مولکول بنزن برای مدت بیشتری در معرض خاصیت اکسیدکنندگی UV/O_3 قرار گرفت و در نتیجه تجزیه آن بیشتر شد [18] Chao و همکاران در مطالعه حذف تولوئن با استفاده از ازن و جاذب زئولیت نشان دادند که افزایش زمان واکنش منجر به افزایش ۵۰٪ راندمان در فرایند اکسیداسیون و حذف تولوئن شد [1]. مطالعات رحیمی و همکاران و لاریمی و آیتی نتایج مشابهی به دست داد [25, 26]. به طور کلی با کاهش زمان ماند مولکول‌های گازی فرصت کمتری برای نفوذ به بستر کاتالیست دارند و بنابراین احتمال باند شدن مولکول آلاینده و ازن با جایگاه‌های فعال بر سطح کاتالیست کاهش می‌یابد. [20, 27] از سوی دیگر با کاهش زمان ماند امکان واکنش مولکول‌های تولوئن و ازن در فاز گازی کمتر شده که بر راندمان کلی حذف آلاینده تاثیر منفی دارد [18, 22, 24]. مقایسه منحنی‌های شکست در نمودار ۱ الف و ب) نشان می‌دهد که نقطه شکست و اشباع ستون در حضور کاتالیست MgO/GAC نسبت به MnO/GAC در زمان طولانی‌تری به دست آمده است. دلیل این امر احتمالاً مربوط به توانایی اکسید منیزیم برای تخریب تولوئن جذب شده روی سطح کاتالیست است [18, 22]. در این راستا Moussavi و همکاران و Liu و همکاران پیشنهاد دادند که تخریب مولکول آلاینده آلی با استفاده از اکسیدهای فلزات قلیایی خاکی از سازوکار مشخصی تبعیت می‌کند [18, 27]. بر اساس مطالعات، ازن روی جایگاه‌های فعال کاتالیست MgO/GAC جذب شده و به رادیکال اکسیژن اتمی تجزیه می‌شود. رادیکال اکسیژن متعاقباً با بخار آب موجود در هوای ورودی واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند. در نهایت تجزیه تولوئن از طریق واکنش با رادیکال اکسیژن اتمی، رادیکال هیدروکسیل و یا واکنش مستقیم با مولکول ازن صورت

نتایج مربوط به اثر دمای هوای ورودی بر زمان نقطه شکست در شکل ۳ (الف و ب) نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده افزایش دما از ۲۵ به $100^\circ C$ باعث افزایش زمان نقطه شکست ستون به ترتیب از ۸۰/۲ به ۸۸، ۹۶ و ۱۴۳ h برای کاتالیست MgO/GAC و از ۶۱/۷، ۵۸/۵ به ۵۴/۶ h برای کاتالیست MnO/GAC شد. با افزایش دمای هوای ورودی از ۲۵ به $100^\circ C$ ظرفیت حذف MgO/GAC از ۲۱۱/۵ به ۲۹۷/۹ mg/g افزایش یافت. بر اساس آزمون تی-استیودنت کارایی هر کاتالیست در دماهای مختلف دارای اختلاف معنی‌دار بود ($Sig = 0.003$). هم‌چنین زمان-های نقطه شکست بین دو کاتالیست آزمایش شده در کلیه سطوح دماهای هوای ورودی از ۲۵ تا $100^\circ C$ با سطح اطمینان ۹۵٪ با یکدیگر اختلاف معنی‌دار داشتند ($Sig = 0.004$).

نمودار ۳- منحنی نقطه شکست کاتالیست MgO/GAC (الف) و کاتالیست MnO/GAC (ب) در دمای هوای ورودی ۲۵ (دایره)، ۵۰ (مثلث)، ۷۵ (مربع) و $100^\circ C$ (لوزی)- غلظت تولوئن ورودی ۱۰۰ ppmv - زمان ماند ۱ Sec.

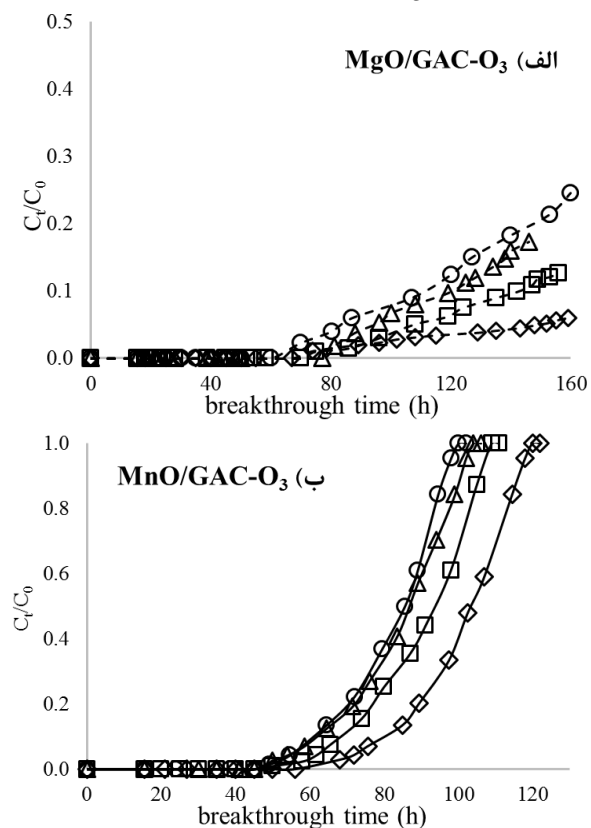


Fig: Effect of bed temperature on toluene removal using $MgO/GAC-O_3$ and $MnO/GAC-O_3$ (operating conditions: EBCT = 1 s; inlet toluene concentration = 100 ppmv; ozone dosage = 0.1 g/h; temperature = 25, 50, 75, 100 °C).

۲-۴- اثر غلظت تولوئن ورودی

با توجه به نتایج به دست آمده در شکل‌های ۲ (الف) و (ب)، افزایش غلظت تولوئن ورودی از ۱۰۰ به ۴۰۰ ppmv منجر به کاهش زمان نقطه شکست و افزایش ظرفیت حذف کاتالیست‌های MgO/GAC و MnO/GAC شده است ($\text{Sig} = 0.002$). این یافته‌ها با مطالعات سایر پژوهشگران هماهنگی دارد. مطالعه Gangupomu و همکاران در جذب تولوئن از هوا با استفاده از کربن فعال [30]، مطالعه Yosefi و همکاران در حذف تولوئن با استفاده از کامپوزیت منگنز-کلینوپتیلولیت [31] و نیز مطالعه Chen و همکاران در حذف تولوئن با استفاده از ZSM-5 و کامپوزیت PSSF نشان داد که با کاهش غلظت تولوئن ورودی زمان نقطه شکست بستر افزایش یافت [32]. مطالعه Moussavi و همکاران و Einaga و همکاران نشان داد که در دوز ازن ثابت با افزایش غلظت آلاینده ورودی نسبت تعداد مولکول‌های آلاینده به تعداد مولکول‌های ازن در فاز گازی افزایش می‌یابد [33]. بنابراین تعداد کمتری از مولکول‌های ازن و رادیکال‌های اکسیژن برای تجزیه مولکول‌های آلاینده در دسترس خواهند بود. از سوی دیگر با افزایش غلظت نسبت تعداد مولکول‌های آلاینده به تعداد جایگاه‌های فعال موجود بر سطح کاتالیست افزایش می‌یابد در نتیجه سرعت انتشار و سرعت نفوذ در درون منافذ کاتالیست بیشتر می‌شود [13, 34, 35]. به طور کلی در غلظت‌های بالاتر جرم بیشتری از تولوئن به ازای واحد زمان از هوا حذف شده بنابراین زمان نقطه شکست و اشباع ستون کاهش یافته و اشباع کامل جایگاه‌های فعال موجود بر سطح کاتالیست در مدت زمان کوتاه‌تری رخ داده است [18, 22, 35]. مقایسه منحنی‌های شکست در غلظت‌های مختلف از تولوئن ورودی در نمودار ۲ نشان می‌دهد که شیب منحنی در کاتالیست MgO/GAC پس از زمان نقطه شکست بسیار ملایم و در مقایسه با نمونه MnO/GAC بسیار کمتر بوده است. در واقع شیب کم منحنی به علت تغییرات آهسته غلظت خروجی تولوئن نسبت به ورودی (C_t/C_0) بوده است [22, 28]. بر اساس این نتایج کاتالیست MgO/GAC حتی پس از رسیدن به نقطه شکست کارایی کاتالیستی خود را در تخریب مولکول تولوئن حفظ کرده است که این مسئله اشباع ستون MgO/GAC را در مقایسه با MnO/GAC به تاخیر انداخته است. بیشتر بودن ظرفیت حذف و اشباع طولانی‌تر ستون کاتالیستی MgO/GAC نسبت به MnO/GAC احتمالاً مربوط به

می‌پذیرد [18, 22, 27]. از آنجا که پتانسیل اکسیداسیون اکسیژن اتمی ($2/42$ ولت) و رادیکال هیدروکسیل ($2/80$ ولت) بیشتر از پتانسیل اکسیداسیون ازن ($2/07$ ولت) است [19] بنابراین تولید این رادیکال‌ها در واکنش باعث تخریب بیشتر مولکول تولوئن و سرعت بخشیدن به واکنش شده و ظرفیت حذف و زمان نقطه شکست در ستون افزایش می‌یابد [21, 22, 28]. به این ترتیب مولکول تولوئن روی بستر کاتالیستی اکسید منیزیم در حضور ازن به بخار آب و دی‌اکسید کربن تجزیه می‌شود [29].

رضائی و همکاران در مطالعه‌ای حذف تولوئن از جریان هوا با استفاده از MgO/GAC و MnO/GAC را در غیاب ازن و در زمان‌های ماند ۴-۵ ثانیه بررسی کردند [22]. مقایسه نتایج این پژوهش با مطالعه آنها نشان داد ظرفیت حذف کاتالیست MgO/GAC در حضور ازن نسبت به استفاده از کاتالیست به تنهایی ۳۹-۵۷٪ افزایش داشت [22]. این میزان برای کاتالیست MnO/GAC ۲۹-۱۴٪ بود [22]. دلیل این امر مربوط به تاثیر سینرژیستی استفاده از ازن و کاتالیست به طور همزمان بوده است [15, 20]. دلیل این امر آن است که در فرایند ازن-زنی کاتالیستی علاوه بر ویژگی جذبی مربوط به جاذب از رادیکال‌های آزاد تولید شده در واکنش برای تجزیه مولکول آلاینده استفاده می‌شود [8, 15, 1]. کاتالیست با فراهم کردن یک فضای بسته مدت زمان تماس بین مولکول ازن و تولوئن را افزایش می‌دهد و بنابراین امکان تخریب بیشتر مولکول ایجاد می‌شود [1]. هم‌چنین مولکول‌های ازن در سطح کاتالیست به رادیکال‌های اکسیژن اتمی و پراکسید و در صورت وجود بخار آب در جریان هوای ورودی به رادیکال هیدروکسیل تجزیه می‌شوند [15]. مولکول ازن و رادیکال‌های تولید شده به پیوندهای C-H و C-C در مولکول تولوئن که نسبت به باندهای دوگانه آن سست‌تر هستند حمله کرده و باعث تجزیه مولکول تولوئن می‌شوند [15, 19, 20]. به این ترتیب مولکول تولوئن در فرایند ازن‌زنی کاتالیستی هم از طریق اکسیداسیون مستقیم با ازن و هم از طریق اکسیداسیون غیرمستقیم به وسیله رادیکال‌های آزاد تجزیه می‌شود. بنابراین کارایی کلی حذف آلاینده در استفاده هم‌زمان از کاتالیست و ازن نسبت به بکارگیری هر یک به تنهایی بالاتر می‌رود. در مطالعه حاضر کاتالیست MgO/GAC در مقایسه با MnO/GAC در تمامی زمان‌های ماند مورد آزمایش کارایی بالاتری را به دست داد ($\text{Sig} = 0.002$). این یافته با مطالعات انجام شده هماهنگی داشت.

افزایش دما تا 500 K منجر به افزایش ۸۰٪ در فعالیت کاتالیستی اکسید منگنز و تجزیه تولوئن شد [6]. مقایسه یافته‌های این پژوهش با مطالعه رضائی و همکاران نشان می‌دهد راندمان حذف تولوئن در دماهای $25-100^\circ\text{C}$ در حضور ازن و کاتالیست MgO/GAC ۴۵-۸۷٪ بیشتر از شرایط عدم حضور ازن بود [22]. هم‌چنین راندمان حذف تولوئن با استفاده از کاتالیست MnO/GAC در حضور ازن ۱۷-۲۵٪ بالاتر بود [22]. در این راستا Rezaie و همکاران در مطالعه حذف تولوئن با استفاده از اکسید منگنز پوشانده شده بر آلومینا در حضور ازن نشان دادند که اکسید منگنز با افزایش دمای هوای ورودی از ۲۲ به 100°C درصد بیشتری از مولکول‌های ازن و تولوئن را تخریب کرد [13]. از آنجا که مولکول ازن از نظر حرارتی تا دمای 523 کلوین پایدار است بنابراین در دماهای پایین‌تر تنها در حضور یک کاتالیست می‌تواند به مولکول اکسیژن و اکسیژن اتمی تجزیه شود. به طور کلی می‌توان گفت افزایش جذب مولکول‌های تولوئن و ازن بر سطح بستر در دماهای بالاتر امکان بیشتری برای واکنش مولکول‌های تولوئن با ازن در سطح کاتالیست فراهم می‌کند [34,35]. با افزایش دما اثر سینرژیستی ازن و کاتالیست تشدید شده و متعاقباً منجر به تجزیه بیشتر مولکول‌های آلاینده و افزایش زمان نقطه شکست و اشباع ستون کاتالیست می‌شود [6,16,35].

نتایج این پژوهش نشان داد ظرفیت حذف و زمان نقطه شکست ستون در شرایط آزمایشی مختلف در حضور کاتالیست MgO/GAC در مقایسه با MnO/GAC به میزان معنی‌داری افزایش یافت ($\text{Sig}=0.004$). بیشترین میزان اختلاف در دمای 100°C به دست آمد. به طوری که ظرفیت حذف و زمان نقطه شکست ستون با استفاده از کاتالیست MgO/GAC نسبت به MnO/GAC به ترتیب ۹۱/۶٪ و ۹۹٪ افزایش داشته است. بر اساس نتایج این پژوهش کاتالیست MgO/GAC می‌تواند در گستره دمایی ۲۵ تا 100°C با کارایی بالاتری در مقایسه با کاتالیست MnO/GAC برای حذف آلاینده‌های فرار از هوا در حضور ازن مورد استفاده قرار گیرد. اما به طور کلی به منظور بررسی کاربرد کاتالیست‌های MgO/GAC و MnO/GAC در مقیاس صنعتی پیشنهاد می‌شود که کارایی این کاتالیست‌ها در حضور مخلوطی از جریان گازها بررسی شود. هم‌چنین پیشنهاد می‌شود احیاء و استفاده مجدد از کاتالیست‌های تولید شده بررسی شود.

توانایی اکسید منیزیم در تخریب تولوئن جذب شده بر روی بستر کاتالیست است [16-18]. این یافته با مطالعه Moussavi و همکاران و Mishra و همکاران مطابقت دارد [18-36]. مقایسه نتایج این پژوهش با یافته‌های رضائی و همکاران نشان می‌دهد بکارگیری ازن و کاتالیست به صورت هم‌زمان در مقایسه با استفاده از کاتالیست به تنهایی منجر به حذف مقدار بیشتری از آلاینده در شرایط مشابه شد [22]. مطالعات نشان داده کاتالیست با فراهم کردن یک بستر محصور برای واکنش بین مولکول‌های ازن و تولوئن [8,10]، تجزیه تعداد بیشتری از مولکول‌های ازن در سطح جایگاه‌های فعال [33] و متعاقباً تولید رادیکال‌های آزاد بیشتر قادر به حذف جرم بیشتری از آلاینده است [34,35]. از سوی دیگر مولکول‌های ازن به دلیل قدرت زیاد اکسیدکنندگی باعث اصلاح ویژگی‌های بافتی و شیمیایی در ساختار کاتالیست شده [8] و تعداد جایگاه فعال آزاد بیشتری را برای واکنش‌های کاتالیستی فراهم می‌کنند [8,17]. به این ترتیب زمان نقطه شکست و اشباع ستون در فرایند ازن‌زنی کاتالیستی به تاخیر می‌افتد [15,20,33]. این ویژگی مربوط به تاثیر سینرژیستی ازن در حضور کاتالیست است [15,20].

۳-۴- اثر دمای هوای ورودی

بر اساس شکل ۳ (الف و ب) افزایش دمای هوای ورودی از 25 به 100°C باعث افزایش کارایی کاتالیست‌های MgO/GAC و MnO/GAC در حذف تولوئن از هوای آلوده شده است ($\text{Sig}=0.003$). افزایش کارایی کاتالیست‌های MgO/GAC و MnO/GAC احتمالاً به دلیل فعالیت بیشتر اکسید منیزیم و اکسید منگنز در دماهای بالاتر برای تجزیه تولوئن و ازن در هوای ورودی است [16,21,35]. در این راستا مطالعه Song و همکاران در جذب دی‌اکسید کربن با استفاده از اکسید منیزیم نشان داد که جذب بر سطح اکسید منیزیم فرایندی شیمیایی بوده و از سینتیک درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند [21]. مشخص شده است که افزایش دما بر جذب شیمیایی آلاینده تاثیر مثبت دارد [16,21]. هم‌چنین مطالعه Przepiorski و همکاران نشان داد که افزایش دما ارتباط مستقیمی با کارایی کامپوزیت کربن فعال و اکسید منیزیم در حذف دی‌اکسید گوگرد از جریان هوای مرطوب داشت [16]. Kim و همکاران در مطالعه حذف تولوئن با استفاده از اکسید منگنز پوشانده شده بر سطح آلومینا نشان دادند که

- biocollagenic wastes of vegetable tanning". *Chemical Engineering Journal*; 2014, 245:80–8.
6. Kim SC, Shim WG. "Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts". *Journal of Applied Catalysis B:Environmental*. 2010,98(3):180–5.
 7. Threshold limit values. Ministry of Health and Medical Education, Center of Environmental Health and Occupation. 3rd Ed. 2012. Page 216. (In Persian).
 8. Moussavi Gh, Khavanin A, Mokarami H. "Removal of Xylene from waste air stream using catalytic ozonation process". *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010. 3 (3): 239-50. (In Persian).
 9. Piumetti M, Debora F, Nunzio R. "Mesoporous manganese oxides prepared by solution combustion synthesis as catalysts for the total oxidation of VOCs". *Journal of Applied Catalysis B:Environmental*; 2015,163:277–87.
 10. Saqer SM, Kondarides DI, Verykios XE. "Catalytic activity of supported platinum and metal oxide catalysts for toluene oxidation". *Journal of Topics in Catalysis*; 2009,52(5):517–27.
 11. Oyama ST, Li W, Zhang W, Hattori I. "A comparative study of ethanol oxidation with ozone on supported molybdenum and manganese oxide catalysts". *Journal of Science and Technology in Catalysis*. 1998, 121(1): 105-10.
 12. Asgari Gh, Ebrahimi A, Mohamadi A, Ghanizadeh Gh. "The investigation of humic acid adsorption from aqueous solutions onto modified pumice with hexadecyl trimethyl ammonium bromide". *International Journal of Environmental Health Engineering*. 2012,1 (9): 1-7.
 13. Rezaei E, Soltan J, Chen N. "Catalytic oxidation of toluene by ozone over alumina supported manganese oxides: effect of catalyst loading". *Journal of Applied Catalysis B:Environmental*; 2013,136:239–47.
 14. Wang HC, Liang HS, Chang MB. "Chlorobenzene oxidation using ozone over iron oxide and manganese oxide catalysts". *Journal of Hazardous Materials*; 2011,186(2):1781–7.
 15. Xi Y, Reed C, Lee Y, Oyama ST. "Acetone oxidation using ozone on manganese oxide catalysts". *Journal of Physics Chemistry B*; 2005,109(37):17587–96.
 16. Przepiórski J, Czyżewski A, Kapica J, Moszyński D, Grzmil B, Tryba B, et al. "Low temperature removal of SO₂ traces from air by MgO-loaded porous carbons". *Chemical Engineering Journal*; 2012,191:147-53.
 17. Moussavi G, khavanin A, Alizadeh R. "The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater". *Journal of Applied Catalysis B:Environmental*; 2010,97(1):160–7.
 18. Moussavi G, Rashidi R, Khavanin A. "The efficacy of GAC/MgO composite for destructive adsorption of benzene from waste air stream". *Chemical Engineering Journal*; 2013,228:741–7.
 19. Moussavi G, Aghapour AA, Yaghmaeian K. "The degradation and mineralization of catechol using ozonation catalyzed with MgO/GAC composite in a fluidized bed reactor". *Chemical Engineering Journal*; 2014,249:302–10.
 20. Einaga H, Futamura S. "Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides". *Journal of Catalysis*. 2004,227(2):304–12.

۴. نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد در فرایند ازنزنی کاتالیستی کارایی MgO/GAC و MnO/GAC برای حذف تولوئن از هوا با افزایش زمان ماند از ۰/۵ به ۴ Sec و افزایش دما از ۲۵ به ۱۰۰°C افزایش می یابد ($P \leq 0/05$). افزایش غلظت تولوئن ورودی از ۱۰۰ به ۴۰۰ ppmv منجر به کاهش زمان نقطه شکست ستون کاتالیست های MgO/GAC و MnO/GAC شد ($\text{Sig} = 0.002$). یافته های این پژوهش نشان داد که کاتالیست MgO/GAC در مقایسه با کاتالیست MnO/GAC پتانسیل بالاتری در حذف ترکیبات آلی فرار از جریان هوای آلوده دارد. بر اساس نتایج آزمون تی-استیودنت کارایی کاتالیست های MgO/GAC و MnO/GAC برای حذف تولوئن از جریان هوا در فرایند ازنزنی کاتالیستی در سطح اطمینان ۹۵٪ اختلاف معنی دار داشت ($P \leq 0/05$). با توجه به یافته های این پژوهش کربن فعال پوشانده شده با اکسید منگنز و به ویژه اکسید منیزیم توانایی خوبی در حذف تولوئن از جریان هوا در فرایند ازنزنی کاتالیستی دارد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از رساله با عنوان "حذف تولوئن از جریان هوای آلوده در فرایند ازنزنی کاتالیستی با استفاده از اکسیدهای فلزی منگنز و منیزیم پوشانده شده بر روی بستر کربن فعال" در مقطع دکتری در سال ۱۳۹۴ است که با حمایت دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است.

۵. مراجع

1. Chao C, Kwong C, Hui K. "Potential use of a combined ozone and zeolite system for gaseous toluene elimination". *Journal of Hazardous Materials*; 2007,143(1):118–27.
2. Flowers L, Boyes W, Foster S, Gehlhaus M, Hogan K, Marcus A, et al. Toxicological review of toluene. 2nd ed. Washington D.C: Syracuse Research Corporation, 2000.
3. Ródenas M, Amorós D, Solano A. "Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations". *Journal of Carbon*; 2005,43(8):1758–67.
4. Qu F, Zhu L, Yang K. "Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH)". *Journal of Hazardous Materials*; 2009,170(1):7–12.
5. Gil RR, Ruiz B, Lozano MS, Martín MJ, Fuente E. "VOCs removal by adsorption onto activated carbons from

- Journal of Applied Catalysis B: Environmental; 2010,99(1):353-63.
30. Gangupomu RH, Sattler M, Ramirez D. "Comparative study of carbon nanotubes and granular activated carbon: physicochemical properties and adsorption capacities". Journal of Hazardous Materials; 2016,302:362-74.
 31. Yosefi L, Haghghi M, Allahyari S, Shokrani R, Ashkriz S. "Abatement of toluene from polluted air over Mn/clinoptilolite-CeO₂ nanopowder: impregnation vs ultrasound assisted synthesis with various Mn-loading". Journal of Advances Powder Technology; 2015,26(2):602-11.
 32. Chen H, Zhang H, Yan Y. "Adsorption dynamics of toluene in structured fixed bed with ZSM-5 membrane/PSSF composites". Chemical Engineering Journal; 2013,228:336-44.
 33. Einaga H, Futamura S. "Effect of water vapor on catalytic oxidation of benzene with ozone on alumina supported manganese oxides". Journal of Catalysis. 2006,243(2): 446-50.
 34. Kwong CW, Chao CY, Hui KS, Wan MP. "Catalytic ozonation of toluene using zeolite and MCM-41 materials". Journal of Environment Science and Technology; 2008,42(22):8504-9.
 35. Rezaei E, Soltan J, Chen N, Lin J. "Effect of noble metals on activity of MnOx/ γ -alumina catalyst in catalytic ozonation of toluene". Chemical Engineering Journal; 2013,214:219-28.
 36. Mishra T, Mohapatra P, Parida KM. "Synthesis characterization and catalytic evaluation of iron-manganese mixed oxide pillared clay for VOC decomposition reaction". Journal of Applied Catalysis B: Environmental; 2008,79(3):279-85.
 21. Song G, Zhu X, Chen R, Liao Q, Ding Y, Chen L. "An investigation of CO₂ adsorption kinetics on porous magnesium oxide". Chemical Engineering Journal; 2016,283:175-83.
 22. Rezaei F, Moussavi Gh, Riyahi B.A, Yamini Y. "Toluene adsorption from waste air stream using activated carbon impregnated with manganese and magnesium metal oxides". Iranian Journal of Health and Environment. 2016; 8 (4) :491-508. (In Persian).
 23. He K., Dong YM, Li Z., Yin L, Zhang AM, Zheng YC. "Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesite". Journal of Hazardous Materials. 2008,159(1): 587-92.
 24. Guo Y, Li Y, Zhu T, Wang J, Ye M. "Modeling of dioxin adsorption on activated carbon". Chemical Engineering Journal; 2016,283:1210-15.
 25. Rahimi M.GH, Khodadadi A, Ayati B. "Investigation of Moving Bed Biofilm Reactor Capability in Treating Wastewater Containing Petroleum and Gas Oil". Modares Civil Engineering Journal. 2015. 15 (2): 13-22. (In Persian).
 26. Larimi S.N, Ayati B. "Use of Walnut and Peanut Shells Activated Carbon in Direct Blue71 Removal: Kinetic and Isotherm". Modares Civil Engineering Journal. 2014. 14 (2): 27-37. (In Persian).
 27. Liu G, Wang J, Zhu Y, Zhang X. "Destructive adsorption of carbon tetrachloride on nanometer titanium dioxide". Journal of Physical Chemistry Chemical Physics; 2004,6:985-91.
 28. Rajagopalan S, Koper O, Decker S, Klabunde KJ. "Nanocrystalline metal oxides as destructive adsorbents for organo-phosphorus compounds at ambient temperatures". Journal of Chemistry; 2002,8(11):2602-7.
 29. Santos VP, Pereira M, Órfao J, Figueiredo JL. "The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds".

Toluene Removal from Waste Air Stream in Catalytic Ozonation Process Using MgO/GAC and MnO/GAC Catalysts

Fatemeh Rezaei¹, Gholamreza Moussavi^{*2}, Alireza Riyahi Bakhtiari³, Yadollah Yamini⁴

1 Ph.D., Environmental Pollution, Graduate from Department of Environmental Pollution, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University.

2 Ph.D., Environmental Health Engineering, Full professor of Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University.

3 Ph.D., Natural Resources Sciences, Associate professor of Department of Environmental Pollution, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University.

4 Ph.D., Analytical Chemistry, Full professor of Department of Analytical Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Tarbiat Modares University

*moussavi@modares.ac.ir

Abstract

Toluene, as one of the volatile organic compounds, is extensively used in industrial processes. Because of the harmful effects of toluene on environment and human health, removal of toluene from contaminated air stream is necessary. Catalytic ozonation process (COP) is one of the emergent technologies for removal of volatile compounds from air streams. Catalytic ozonation process is efficient, cost-effective and easy to operate for elimination of organic compounds. Type of the catalyst is one of the main factors directly affecting the VOC removal efficiency and ozone destruction rate. In this study potential of MnO/GAC and MgO/GAC catalysts is investigated for the elimination of toluene content of air stream in the presence of ozone, in lab scale.

The MnO/GAC and MgO/GAC catalysts are prepared by Sol-gel method and then characterized by BET, XRD and SEM analysis. Specific concentrations of toluene in air are produced by using an air pump and a syringe pump. Phocheck is used to measure the concentration of toluene in gas phase. The effect of retention time (0.5-4 Sec), inlet toluene concentration (100-400 ppmv) and air temperature (25-100°C) are investigated on catalysts efficiency in the presence of ozone. Ozone dosage (0.1 g/h) is kept constant in all experiments. Efficiency of the presence of MnO/GAC and MgO/GAC are determined from the breakthrough time and removal capacity and the results are compared statistically.

The BET surface area derived from N₂ adsorption-desorption isotherms. From the results the BET surface area of MnO/GAC (1103 m²/g) is greater than that of MgO/GAC catalyst (1082 m²/g). XRD patterns clearly illustrate the formation of MgO and MnO crystals on GAC surface. From XRD patterns the peaks at 2θ degrees of 50.3° and 73.8° were related to the MgO crystals. The peaks at 2θ degrees of 42.1°, 51.8° and 70.9° reveal the formation of Mn₃O₄. The crystallite phase of MgO and MnO was hexagonal and tetragonal, respectively. The average sizes of MgO and MnO crystals were 10 and 12 nm, respectively, calculated by Debby-Scherrer equation. Results of experiments in different retention times shows that breakthrough time of MnO/GAC and MgO/GAC catalysts increased by 11.3 and 13.9 times, respectively, by increasing retention time from 0.5 to 4 seconds. When inlet toluene concentration is increased from 100 to 400 ppmv, the breakthrough time of MgO/GAC and MnO/GAC columns decreased by 65% and 62.2%, respectively. In contrast, removal capacity of MgO/GAC and MnO/GAC increased by 39.1% and 50.4% by increasing inlet toluene concentration from 100 to 400 ppmv, respectively. The efficiency of MgO/GAC and MnO/GAC catalysts increased by 78.3% and 31.5% by increasing air temperature from 25 to 100 °C, respectively. These results demonstrates that increase of retention time and bed temperature could positively affect the performance of MgO/GAC and MnO/GAC catalysts in toluene removal from waste air stream in the presence of ozone.

It can be concluded that MgO/GAC and MnO/GAC catalysts have high potential in VOCs removal from air stream in the presence of ozone. The difference between the efficiency of MgO/GAC and MnO/GAC catalysts was significant (P ≤ 0.05) and MgO/GAC catalyst has higher efficiency than MnO/GAC for toluene removal from waste air in the presence of ozone.

Keywords: “Ozonation”, “Air Treatment”, “Catalyst”, “Manganese Oxide”, “Magnesium Oxide