



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

جذب تولوئن از جریان هوای آلوده با استفاده از کربن فعال پوشانده شده با اکسیدهای فلزی منگنز و منیزیم

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

- ۱- دکترای آلودگی محیط زیست، گروه آلودگی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
- ۲- (نویسنده مسئول): دکترای بهداشت محیط، استاد گروه بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
- ۳- دکترای مهندسی منابع طبیعی، دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
- ۴- دکترای شیمی تجزیه، استاد گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

اطلاعات مقاله:	چکیده
تاریخ دریافت: ۹۴/۰۷/۱۵	زمینه و هدف: یکی از رایج‌ترین روش‌های حذف آلاینده‌های فرار از هوا جذب سطحی است. در حال حاضر تحقیق بر روی جاذب‌های گزینش‌پذیر و ارزان با قابلیت بالای حذف آلاینده از نظر اقتصادی حائز اهمیت است. در این تحقیق کارائی جاذب‌های کامپوزیتی MnO/GAC و MgO/GAC برای جذب تولوئن از هوا در مقیاس آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفتند.
تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۱۴	روش بررسی: جاذب‌های MnO/GAC و MgO/GAC با روش سل-زل تولید و با آنالیزهای XRF ، BET و SEM تعیین مشخصات شدند. متغیرهای زمان ماند (۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۴ S)، غلظت تولوئن ورودی (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ppmv) و دمای هوای ورودی (۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ °C) بعنوان پارامترهای عملکردی موثر بر فرایند جذب مورد مطالعه قرار گرفتند. کارائی جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC بر اساس زمان نقطه شکست و ظرفیت جذب تعیین و از نظر آماری مقایسه شدند.
واژگان کلیدی: جذب سطحی، تصفیه هوا، کربن فعال، اکسید منگنز، اکسید منیزیم	یافته‌ها: زمان نقطه شکست ستون جاذب MgO/GAC و MnO/GAC با افزایش زمان ماند از ۰/۵ به ۴ S به میزان ۹۰٪ افزایش یافت. افزایش غلظت تولوئن ورودی از ۱۰۰ به ۴۰۰ ppmv باعث کاهش زمان نقطه شکست و افزایش ظرفیت جذب به ترتیب به میزان ۶۵٪ و ۳۹٪ برای MgO/GAC و ۵۹٪ و ۶۱٪ برای MnO/GAC شد. کارائی جاذب MnO/GAC و MgO/GAC با افزایش دما از ۲۵ به ۱۰۰ °C رابطه مستقیم داشت و به ترتیب ۷۸٪ و ۲۳٪ افزایش یافت.
پست الکترونیکی نویسنده مسئول: moussavi@modares.ac.ir	نتیجه‌گیری: یافته‌های تحقیق نشان داد که جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC کارائی بالائی در جذب تولوئن از جریان هوا دارند. اختلاف کارائی دو جاذب از نظر آماری معنی‌دار بود ۰/۰۰۱ و MgO/GAC نسبت به MnO/GAC پتانسیل بالاتری در جذب ترکیبات آلی فرار از جریان هوای آلوده داشت.

مقدمه

تولوئن (C_7H_8) یکی از رایج‌ترین ترکیبات آلی فرار (VOCs) در اتمسفر است (۱). این ترکیب دارای کاربرد گسترده در صنایع مختلف از جمله صنعت نفت، صنایع رنگ، پلاستیک، تولید ضد عفونی کننده و گندزداها، فراورده‌های دارویی، جوهر چاپ، چسب، ساخت فوم، تولید بنزن بنزآلدئید، اسید بنزوئیک و TNT است (۲). تحقیقات نشان داده است که قرارگیری مداوم و مکرر در معرض حلال‌های آلی نظیر تولوئن، در طول ماه‌ها و یا سال‌ها تأثیرات احتمالا دائمی و طولانی مدت بر سیستم اعصاب مرکزی دارد. به علاوه تولوئن آزاد شده به اتمسفر باعث تخریب ازن در لایه استراتوسفر، تشکیل مه دود فتوشیمیایی و افزایش اثرات گلخانه‌ای در سطح زمین می‌شود (۲، ۳). بنابراین حذف تولوئن از جریان گازهای خروجی در صنایع و جلوگیری از انتشار آن در اتمسفر امری ضروری است. تاکنون مطالعات مختلفی برای حذف تولوئن از جریان هوا با استفاده از فرایندهای جذب سطحی (۴، ۵)، اکسیداسیون حرارتی (۶)، اکسیداسیون کاتالیستی (۷)، جداسازی با غشاء (۸) و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (۹) صورت گرفته است. فرایند جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های متخلخل یکی از رایج‌ترین و کارآمدترین روش‌های حذف VOCs از جریان هوا است (۳، ۴). از میان جاذب‌های مختلف کربن فعال بدلیل خصوصیات ظرفیت جذب بالا، سطح ویژه زیاد، غیر قطبی بودن، قیمت ارزان و سهولت استفاده به صورت گسترده در فرایند جذب VOCs از جریان هوا استفاده می‌شود (۴، ۵). اگرچه در حال حاضر در کاربردهای صنعتی عمر مفید ستون کربن فعال به تنهایی در جذب آلاینده‌های هوا رضایت بخش نیست. اشباع سریع ستون جاذب به ویژه در غلظت‌های زیاد از آلاینده و نیاز مکرر به احیا، کاربرد صنعتی کربن فعال را با چالش روبرو ساخته است (۵، ۹). بنابراین مطالعه بر روی جاذب‌های جدید با توانایی بیشتر در حذف آلاینده و افزایش عمر مفید جاذب ضروری است. یکی از راهکارهایی که در دهه‌های اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته است استفاده

هم‌زمان از کربن فعال و اکسیدهای فلزی واسطه برای جذب آلاینده‌های آلی بوده است (۶، ۷). در واقع با بکارگیری جاذب کربن فعال و اکسیدهای فلزی واسطه در کنار یکدیگر می‌توان به صورت هم‌زمان از قابلیت جذبی کربن فعال و توانایی کاتالیزوری اکسیدهای فلزی برای حذف آلاینده از جریان سیال استفاده کرد (۷).

به این منظور اکسیدهای فلزی واسطه مختلفی شامل MnO ، ZnO ، CuO ، MoO ، FeO ، VO ، CoO ، NiO و ... به تنهایی و یا به صورت پوشانده شده بر روی بستر برای حذف آلاینده‌های آلی از جریان هوا مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. تحقیقات نشان داده که یکی از فعال‌ترین و کارآمدترین اکسیدهای فلزی واسطه در حذف آلاینده‌های هوا اکسیدهای منگنز هستند (۶، ۷). در این راستا مطالعات Piumetti و همکاران (۲۰۱۵) در حذف اتیلن، تولوئن و پروپیلن با استفاده از اکسیدهای منگنز نشان داد که جاذب‌های Mn_xO_y به دلیل وجود گروه‌های عاملی سطحی شامل هیدروکسیل، کربنات، O^- و O_2^{2-} توانایی حذف و شکست مولکول‌های آلی را دارند (۱۰). Saqer و همکاران (۲۰۰۹) برای حذف تولوئن از جریان هوا از اکسیدهای فلزی منگنز، مس و سزیم پوشانده شده بر روی آلومینا استفاده کردند. نتایج مطالعه آنها نشان داد که اکسیدهای منگنز واکنش پذیری اکسیژن‌های سطحی را افزایش داده و توانایی کاتالیست را در حذف تولوئن افزایش می‌دهند (۱۱). هم‌چنین Mishra و همکاران (۲۰۰۸) نشان دادند که ترکیب اکسیدهای فلزی منگنز و آهن پوشانده شده بر روی مونتورینولیت برای جذب استون (550 ppmv) از جریان هوا باعث افزایش زمان نقطه شکست بستر در مقایسه با جاذب رس به تنهایی شد (۱۲). بر اساس مطالعات انجام شده کارایی بالای Mn_xO_y در حذف آلاینده‌های هوا به چند ظرفیتی بودن ساختار آن و قدرت جابه‌جایی اکسیژن در شبکه اکسید فلزی نسبت داده شده است (۱۳، ۱۴). به‌علاوه مشخص شده است که وجود جای خالی کاتیون‌ها در ساختار اکسید منگنز کارایی آن را در حذف ترکیبات آلاینده بهبود

می‌بخشد (۱۴، ۱۵).

MnO/GAC در شرایط مختلف آزمایشی است. در مطالعه حاضر اثر فاکتورهای زمان ماند، غلظت آلاینده ورودی و دمای هوای ورودی بعنوان پارامترهای عملکردی موثر در فرایند جذب سطحی بر کارایی جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC بررسی شد و در نهایت نتایج بدست آمده از کارایی جاذب‌ها مورد مقایسه و تحلیل قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و به منظور بررسی کارایی جاذب‌های کامپوزیتی MnO/GAC و MgO/GAC در جذب تولوئن از هوا انجام شد. در این تحقیق آزمایشات بصورت تغییر یک متغیر در هر زمان (One variable at a time) طراحی و انجام شدند (۱۸). سه متغیر زمان ماند، غلظت تولوئن ورودی و دمای هوای ورودی به عنوان پارامترهای عملکردی موثر در فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفتند (۲۱-۱۹). بر اساس طرح آزمایشات مذکور در هر مرحله از آزمایش تنها اثر یک متغیر مورد بررسی قرار گرفت و سایر متغیرها ثابت نگه داشته شدند. متغیرهای مورد مطالعه در تحقیق و سطوح آزمایشی هر یک از آنها در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱- متغیرهای مورد مطالعه در آزمایش

متغیرهای مورد آزمایش	سطوح متغیر
زمان واکنش (زمان ماند)	۰/۵-۱-۱/۵-۲-۴ s
نوع جاذب	MnO/GAC - MgO/GAC
غلظت تولوئن ورودی به راکتور	۱۰۰-۲۰۰-۳۰۰-۴۰۰ ppmv
دمای گاز ورودی	۲۵-۵۰-۷۵-۱۰۰ °C

برای انجام آزمایشات جذب راکتوری از جنس شیشه پیرکس و با مشخصات زیر طراحی و ساخته شد: شکل استوانه با جریان مداوم از پایین به بالا، ارتفاع ۵۰ cm، قطر داخلی ۱۵ mm، صفحه مشبک نصب شده در فاصله ۱۰ cm از انتهای راکتور برای قرار دادن جاذب‌ها. شماتیک کلی سیستم آزمایشی در

علاوه بر اکسیدهای فلزی واسطه یکی دیگر از اکسیدهای فلزی که در سال‌های اخیر در فرایند حذف آلاینده‌های آلی مورد توجه محققین قرار گرفته اکسید منیزیم از گروه فلزات قلیایی خاکی است. مطالعه Przepiorski و همکاران (۲۰۱۲) نشان داد که جاذب کامپوزیت کربن فعال و اکسید منیزیم قادر به حذف SO₂ از جریان هوا است (۱۶). هم‌چنین Moussavi و همکاران (۲۰۱۰) برای حذف فنل از فاضلاب شور، از کریستال‌های اکسید منیزیم همراه با ازن استفاده کردند. نتایج مطالعه آنها نشان داد که در شرایط بهینه کریستال‌های MgO قادر به حذف ۹۶٪ از فنل از فاضلاب شور بودند (۱۷). ویژگی اصلی MgO، وجود جایگاه‌های فعال بازی در سطح است که باعث افزایش کارایی آن در فرایند جذب و اکسیداسیون آلاینده‌های آلی می‌شود (۱۸). به‌علاوه MgO دارای ویژگی جذب تخریبی، واکنش‌پذیری سطحی بالا، ظرفیت جذب سطحی بالا و ناحیه سطحی ویژه بالا است (۱۷، ۱۸). 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 (Support) گرانولی جهت ثابت نگه داشتن پودر اکسید منگنز و اکسید منیزیم استفاده کرد. در این تحقیق کربن فعال با توجه به خصوصیت ظرفیت جذب سطحی بالا و کاربرد گسترده در صنایع بعنوان بستر نگهدارنده استفاده شد (۳، ۵). بررسی متون نشان می‌دهد که تاکنون از جاذب کامپوزیت اکسید منگنز پوشانده شده بر سطح کربن فعال (MnO/GAC) و اکسید منیزیم پوشانده شده بر سطح کربن فعال (MgO/GAC) در جذب تولوئن از جریان هوای آلوده استفاده نشده است. بنابراین هدف از این مطالعه بطور مشخص بررسی کارایی اکسیدهای فلزی منگنز و منیزیم پوشانده شده بر روی کربن فعال در حذف تولوئن از جریان هوای آلوده و مقایسه پتانسیل جذب جاذب‌های کامپوزیتی MgO/GAC و

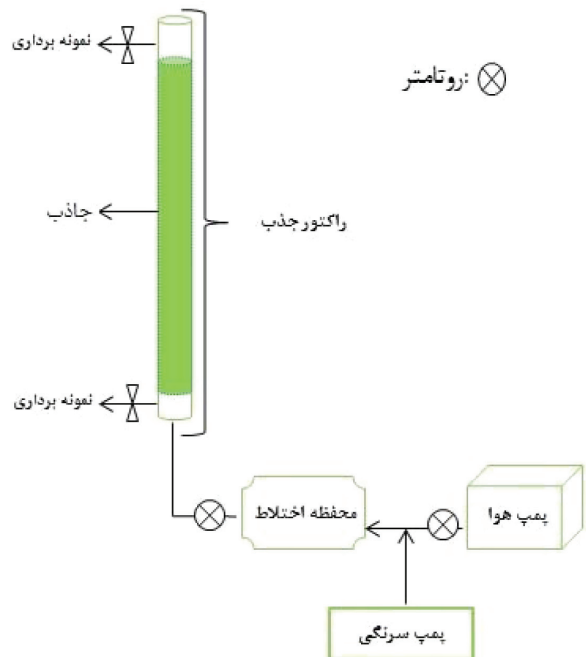
ذرات $1/1-0/8$ mm بعنوان بستر نگهدارنده استفاده شد و بارگذاری اکسیدهای منگنز و منیزیم بر روی بستر طی فرایند سل-ژل به ترتیب زیر انجام شد (۱۸، ۲۲):

ابتدا $2/5$ g نیترات منگنز $(Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ و 5 g نیترات منیزیم $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ در 50 mL آب مقطر بصورت جداگانه در دو بشر حل شد و پس از 10 min هم زدن در هر بشر محلول یکنواختی بدست آمد. سپس هر یک از سوسپانسیون‌های تهیه شده با افزودن هیدروکسید سدیم $1N$ و افزایش pH محلول ($pH=9$) به ژل تبدیل شد (۲۲). پس از تشکیل ژل حاوی ذرات هیدروکسید فلزی، مقدار 5 g از کربن فعال به هر بشر اضافه و به مدت 30 min با دستگاه جار تست 100 rpm بهم زده شد. مخلوط‌های بدست آمده به مدت 24 h در آون در دمای $100^\circ C$ خشک شدند. در نهایت فرایند کلسینه کردن برای تولید اکسید منگنز در دمای $550^\circ C$ به مدت 4 h (۱۳، ۲۳) و برای اکسید منیزیم در دمای $500^\circ C$ به مدت 2 h (۱۸) در کوره تحت گاز اکسیژن انجام شد. به این ترتیب جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC با نسبت وزنی فلز به کربن برابر با 5% تولید شدند. در گام بعد به منظور تعیین ویژگی‌های جاذب‌های تولید شده از آنالیزهای BET، SEM، XRF استفاده شد. مساحت سطحی ویژه و حجم تخلخل کل منافذ جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC با استفاده از دستگاه آنالیز سطحی BET اندازه‌گیری و تعیین شدند. ترکیب نیمه کمی هر یک از جاذب‌ها با آنالیز XRF مشخص شد. مرفولوژی جاذب‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه SEM تعیین و با یکدیگر مقایسه شدند.

- بررسی اثر متغیرهای مورد مطالعه

در این تحقیق طراحی آزمایشات به صورت **One variable at a time** انجام شد (۱۸). بنابراین به منظور بررسی اثر زمان مانند بر کارایی هر یک از جاذب‌ها، غلظت تولوئن ورودی در سطح 100 ppmv و دمای هوای ورودی $25^\circ C$ تنظیم و ثابت نگه داشته شد و دبی هوای ورودی به راکتور از $0/1$ به $0/2$ ، $0/3$ ، $0/4$ و $0/8$ L/min (معادل زمان‌های ماند 1 ، $1/5$ ، 2 ، 4 ، 8 min) تغییر دادند.

شکل ۱ آورده شده است. سیستم مورد استفاده شامل سه بخش ورودی، راکتور و بخش خروجی بود. بخش ورودی شامل پمپ هوا، پمپ سرنگی، محفظه اختلاط و روتامتر بود. برای تولید غلظت‌های موردنظر از تولوئن از دستگاه پمپ تزریق سرنگی به همراه پمپ هوا استفاده شد (۱۸). جهت یکنواخت و ثابت کردن غلظت گاز تولوئن تولیدی از یک محفظه اختلاط بعد از دستگاه تزریق سرنگی استفاده شد. میزان دبی هوای ورودی به راکتور توسط روتامترهای نصب شده در مسیر کنترل شد. بخش خروجی سیستم آزمایشی شامل دریچه‌های نمونه برداری و خروجی هوای تصفیه شده بود.



شکل ۱- شماتیک سیستم آزمایش

- آماده سازی، ساخت و تعیین مشخصات جاذب‌های

MgO/GAC و MnO/GAC

در این مطالعه تهیه و ساخت جاذب‌های MnO/GAC و MgO/GAC با روش سل-ژل انجام شد (۱۸، ۲۲). به این ترتیب از کربن فعال ساخت مرک (Merck Co.) با اندازه

شده تا زمان نقطه شکست به ازای واحد جرم جاذب (mg/g)،
 T_{bk} زمان نقطه شکست بر حسب Q, h دبی هوای ورودی به
 راکتور بر حسب m^3/h و $g_{adsorbent}$ مقدار جاذب مورد استفاده
 بر حسب g است.

همچنین نتایج بدست آمده برای هر یک از جاذب‌ها و نیز
 مقایسه نتایج کارائی دو جاذب 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 جاذب با
 استفاده از آزمون آماری Independent sample t-test
 سنجش شدند. مقایسه نتایج بین دو جاذب در سطوح مختلف
 یک متغیر با استفاده از آزمون آماری تی-استیودنت مستقل
 Independent samples t-test انجام شد.

یافته‌ها

- خصوصیات جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC
 نتایج مربوط به مساحت سطحی و حجم کل منافذ جاذب‌های
 تولید شده از روش سل-ژل در جدول ۲ آورده شده است.
 بر اساس نتایج در جدول ۲ مساحت سطحی ویژه و تخلخل
 کل منافذ برای جاذب MgO/GAC به ترتیب $1082 m^2/g$
 و $0.4837 cm^3/g$ و برای جاذب MnO/GAC به ترتیب
 برابر با $1103 m^2/g$ و $0.4907 cm^3/g$ بدست آمد. نتایج
 مربوط به ترکیب نیمه کمی جاذب‌های تولید شده در جدول ۳
 (الف و ب) آورده شده است. بر اساس نتایج جدول ۳ (الف)
 اکسید آلومینیوم، دی‌اکسید سیلیس و اکسید منیزیم به ترتیب
 بیشترین درصد اکسیدهای فلزی را در جاذب MgO/GAC
 بخود اختصاص داده‌اند. بیشترین درصد اکسیدهای فلزی در
 جاذب MnO/GAC به ترتیب مربوط به اکسید آلومینیوم،
 دی‌اکسید سیلیس و اکسید منگنز است (جدول ۳ (ب)).
 تصاویر مرفولوژی سطحی جاذب‌های MgO/GAC و
 MnO/GAC در شکل ۲ آورده شده است. بر اساس تصاویر
 SEM اکسیدهای فلزی منگنز و منیزیم بصورت یکنواخت بر

و $S_0/5$ تغییر داده شد. به منظور بررسی اثر غلظت تولوئن
 ورودی بر کارائی هر یک از جاذب‌ها، زمان ماند معادل ۱ S
 و دمای هوای ورودی $25^\circ C$ در آزمایشات تنظیم و ثابت نگه
 داشته شد و غلظت تولوئن ورودی به راکتور از ۱۰۰ به ۲۰۰،
 ۳۰۰ و $400 ppmv$ تغییر داده شد. به منظور بررسی اثر دمای
 هوای ورودی بر کارائی هر یک از جاذب‌ها، زمان ماند معادل
 ۱ S و غلظت تولوئن ورودی در سطح $100 ppmv$ تنظیم و
 ثابت نگه داشته شد و دمای هوای ورودی از ۲۵ به ۵۰، ۷۵ و
 $100^\circ C$ تغییر داده شد.

- نمونه برداری از هوا

پس از قرار دادن جاذب مورد آزمایش 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 Tiger
 با حد تشخیص $1 ppb$ انجام شد (۱۸). آشکارساز دستگاه
 فوچک از نوع (Photo Ionization Detector) PID
 بوده که بصورت همزمان نمونه برداری و اندازه‌گیری را انجام
 می‌داد.

- شاخص سنجش کارائی جاذب‌های MnO/GAC و
 MgO/GAC و آزمون‌های آماری

به منظور بررسی اثر هر یک از متغیرهای مورد آزمایش
 بر کارائی جاذب‌های MnO/GAC و MgO/GAC
 آزمایشات جذب با دو بار تکرار انجام شدند و میانگین بعنوان
 نتیجه گزارش شد (۱۳، ۱۸). در نهایت شاخص عملکرد هر
 یک از جاذب‌ها بر اساس ظرفیت جذب تولوئن و زمان نقطه
 شکست (نسبت C_0/C_1 معادل ۵٪) سنجیده شد (۱۳، ۱۶،
 ۱۸). به منظور محاسبه ظرفیت جذب هر یک از جاذب‌های
 مورد آزمایش از رابطه ۱ استفاده شد (۱۱، ۱۸):

رابطه ۱)

$$BC = (C_{in} \times T_{bk} \times Q) / g_{adsorbent}$$

در این رابطه BC ظرفیت جذب بر حسب mg آلاینده جذب

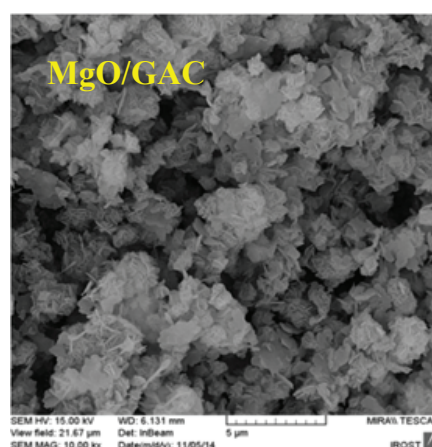
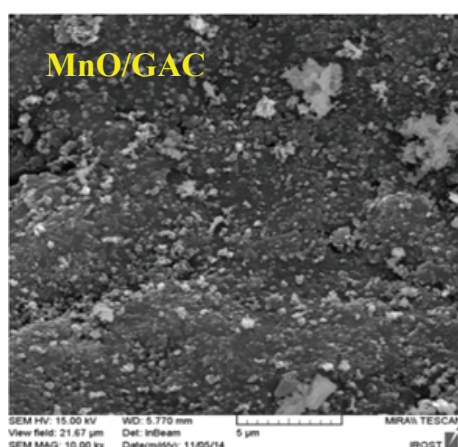
سطح کربن فعال بارگذاری شده‌اند. هم‌چنین بر اساس تصاویر SEM اندازه ذرات اکسید منگنز و منیزیم پوشانده شده بر روی بستر کربن فعال در مقیاس نانو بوده است.

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

کاتالیست		واحد	پارامتر
MnO/GAC	MgO/GAC		
۱۱۰۳	۱۰۸۲	m ² /g	مساحت سطحی (BET)
۰/۴۹۰۷	۰/۴۸۳۷	cm ³ /g	حجم تخلخل کل (P/P ₀ =۰/۹۹)
۲۵۳/۷۱	۲۴۵/۲۴	cm ³ /g	حجم میکروپور
۱/۷۶	۱/۷۹	nm	میانگین قطر منافذ

جدول ۳- ترکیب نیمه کمی جاذب‌ها با آنالیز XRF

جاذب MgO/GAC								
Zr	Ni	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	اکسید فلزی	
۰/۰۵	۰/۰۱	۷/۵۲	۱۵/۴۷	۰/۵۲	۱۲/۴۶	۶۳/۹۷	درصد وزنی	
جاذب MnO/GAC								
Zr	Ni	Na ₂ O	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	Al ₂ O ₃	اکسید فلزی
۰/۰۹	۰/۰۲	۱/۱	۱۳/۹۳	۱۲/۳۸	۰/۳۹	۱۱/۶۵	۵۹/۴۴	درصد وزنی



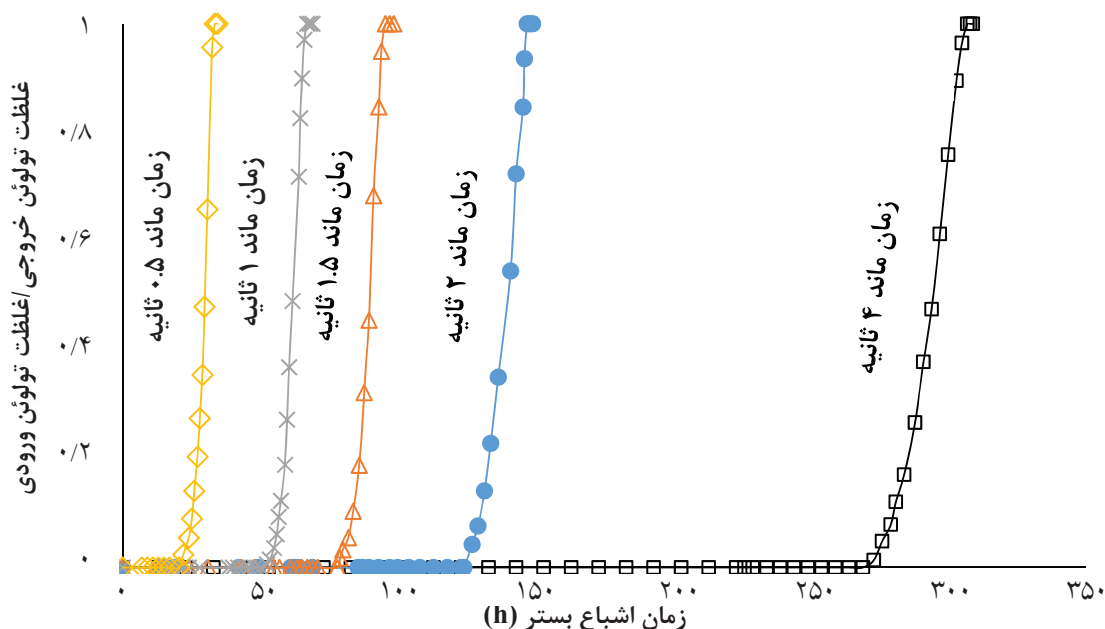
شکل ۲- تصاویر مرفولوژی سطحی جاذب‌های MnO/GAC و MgO/GAC (بزرگنمایی ۱۰۰۰Kx)

۴، با کاهش زمان ماند از ۴ به ۰/۵ S ظرفیت جذب جاذب جاذب MgO/GAC از ۱۸۲/۹ به ۱۲۶/۶ mg/g و ظرفیت جذب جاذب MnO/GAC از ۱۷۴/۵ به ۱۱۲/۸ mg/g کاهش یافت. بر اساس آزمون *Independent sample t-test* در هر جاذب زمان‌های نقطه شکست ستون با تغییر زمان ماند دارای اختلاف معنی‌دار بود. مقایسه زمان‌های نقطه شکست بین دو آزمایش شده در زمان‌های ماند ۱ تا ۴S نشان داد که زمان نقطه شکست MgO/GAC و MnO/GAC با سطح اطمینان ۹۵٪ با یکدیگر دارای اختلاف معنی‌دار بودند. اما کارایی جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC در زمان ماند ۰/۵ S از نظر آماری اختلاف معنی‌دار نداشت.

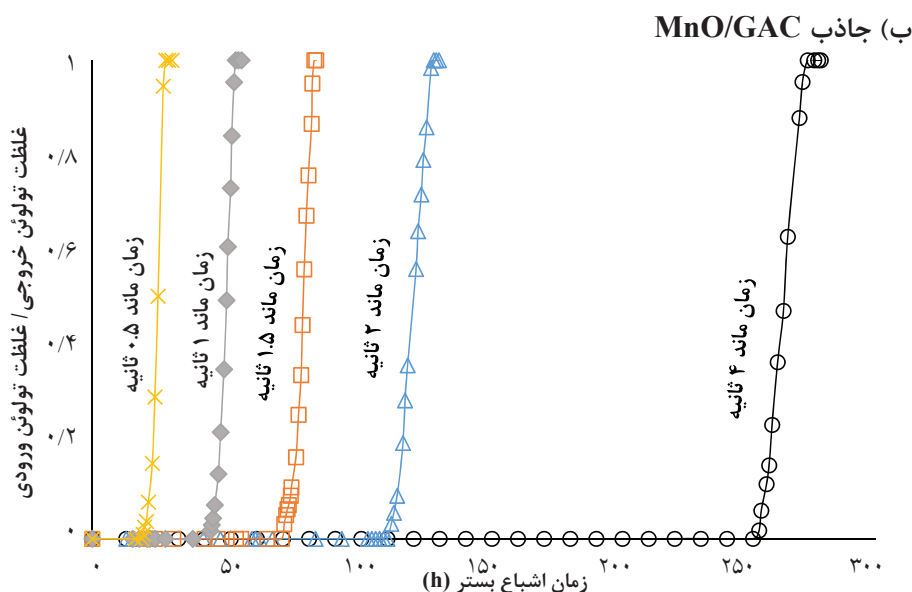
- اثر زمان ماند (زمان واکنش)

نتایج مربوط به اثر زمان ماند بر کارایی جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC در حذف تولوئن در نمودار ۱ (الف و ب) هم‌چنین ظرفیت جذب محاسبه شده برای هر جاذب تا زمان نقطه شکست در جدول ۴ آورده شده است. بر اساس نمودار ۱ (الف) و جدول ۴ زمان نقطه شکست جاذب MgO/GAC با کاهش زمان ماند از ۴ به ۲، ۱/۵، ۱ و ۰/۵ S به ترتیب از ۲۷۶ به ۱۲۷، ۸۲، ۵۵ و ۲۴ h کاهش یافت. بر اساس نمودار ۱ (ب) و جدول ۴ با کاهش زمان ماند از ۴ به ۰/۵ S زمان نقطه شکست با استفاده از جاذب MnO/GAC از ۲۵۶/۱ به ۱۱۵/۵، ۷۴/۲، ۴۶/۲ و ۲۰/۷ h کاهش یافت. بر اساس جدول

الف) جاذب MgO/GAC



نمودار ۱- منحنی نقطه شکست جاذب MgO/GAC (الف) و MnO/GAC (ب) در زمان‌های ماند ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۴ S و ۰/۵ S، غلظت تولوئن ورودی ۱۰۰ ppmv، دمای هوای ورودی ۲۵ °C.



ادامه نمودار ۱- منحنی نقطه شکست جاذب MgO/GAC (الف) و MnO/GAC (ب) در زمان‌های ماند ۰.۴، ۰.۲، ۰.۱/۵، ۱ و ۰/۵ s، غلظت تولوئن ورودی ۱۰۰ ppmv، دمای هوای ورودی $25^{\circ}C$.

جدول ۴- نتایج کارایی جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC برای جذب تولوئن از هوا در زمان‌های ماند (۰.۴، ۰.۲، ۰.۱/۵، ۱ و ۰/۵ s)، غلظت تولوئن ورودی (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ppmv)، دمای هوای ورودی (۲۵، ۵۰، ۷۵ و $100^{\circ}C$).

شماره آزمایش	زمان ماند (s)	متغیر		کاتالیست	کارایی	
		غلظت تولوئن ورودی (ppmv)	دمای هوای ورودی ($^{\circ}C$)		زمان شکست (h)	ظرفیت جذب (mg/g)
۱	۰/۵	۱۰۰	۲۵	MgO/GAC	۲۴/۰	۱۲۶/۶
۲	۱	۱۰۰	۲۵	MnO/GAC	۲۰/۷	۱۱۲/۸
۳	۱/۵	۱۰۰	۲۵	MgO/GAC	۸۲/۰	۱۶۲/۸
۴	۲	۱۰۰	۲۵	MnO/GAC	۷۴/۲	۱۵۱/۶
۵	۴	۱۰۰	۲۵	MgO/GAC	۱۲۷/۰	۱۶۸/۳
۶	۱	۴۰۰	۲۵	MnO/GAC	۱۱۵/۵	۱۵۷/۳
	۴	۱۰۰	۲۵	MgO/GAC	۲۷۶/۰	۱۸۲/۹
	۱	۴۰۰	۲۵	MnO/GAC	۲۵۶/۱	۱۷۴/۵
	۱	۴۰۰	۲۵	MgO/GAC	۲۱/۰	۲۲۲/۳
	۱	۴۰۰	۲۵	MnO/GAC	۱۸/۶	۲۰۲/۶

ادامه جدول ۴- نتایج کارایی جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC برای جذب تولوئن از هوا در زمان‌های ماند (۰/۵ s و ۱، ۱/۵، ۲، ۴)، غلظت تولوئن ورودی (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ppmv)، دمای هوای ورودی (۲۵، ۵۰، ۷۵ و $100^{\circ}C$).

شماره آزمایش	متغیر			کارایی	
	زمان ماند (s)	غلظت تولوئن ورودی (ppmv)	دمای هوای ورودی ($^{\circ}C$)	کاتالیست	زمان شکست (h)
۷	۱	۳۰۰	۲۵	MgO/GAC	۲۵/۵
				MnO/GAC	۱۸۷/۷
۸	۱	۲۰۰	۲۵	MgO/GAC	۳۶/۰
				MnO/GAC	۱۷۴/۲
۹	۱	۱۰۰	۲۵	MgO/GAC	۵۵/۰
				MnO/GAC	۱۲۵/۷
۱۰	۱	۱۰۰	۵۰	MgO/GAC	۵۷/۰
				MnO/GAC	۱۲۲/۲
۱۱	۱	۱۰۰	۷۵	MgO/GAC	۶۴/۰
				MnO/GAC	۱۱۸/۴
۱۲	۱	۱۰۰	۱۰۰	MgO/GAC	۷۵/۰
				MnO/GAC	۱۲۳/۷

استیودنت تک نمونه‌ای کارایی هر جاذب در سطوح مختلف از غلظت تولوئن ورودی اختلاف معنی دار داشته است. بر اساس آزمون تی-استیودنت مستقل زمان‌های نقطه شکست بین دو جاذب آزمایش شده در سطوح غلظت تولوئن ۱۰۰ و ۲۰۰ ppmv با سطح اطمینان ۹۵٪ با یکدیگر دارای اختلاف معنی دار بودند. اما زمان نقطه شکست دو جاذب آزمایش شده در سطح غلظت تولوئن ۳۰۰ و ۴۰۰ ppmv از نظر آماری با یکدیگر اختلاف معنی دار نداشت.

- اثر دمای هوای ورودی

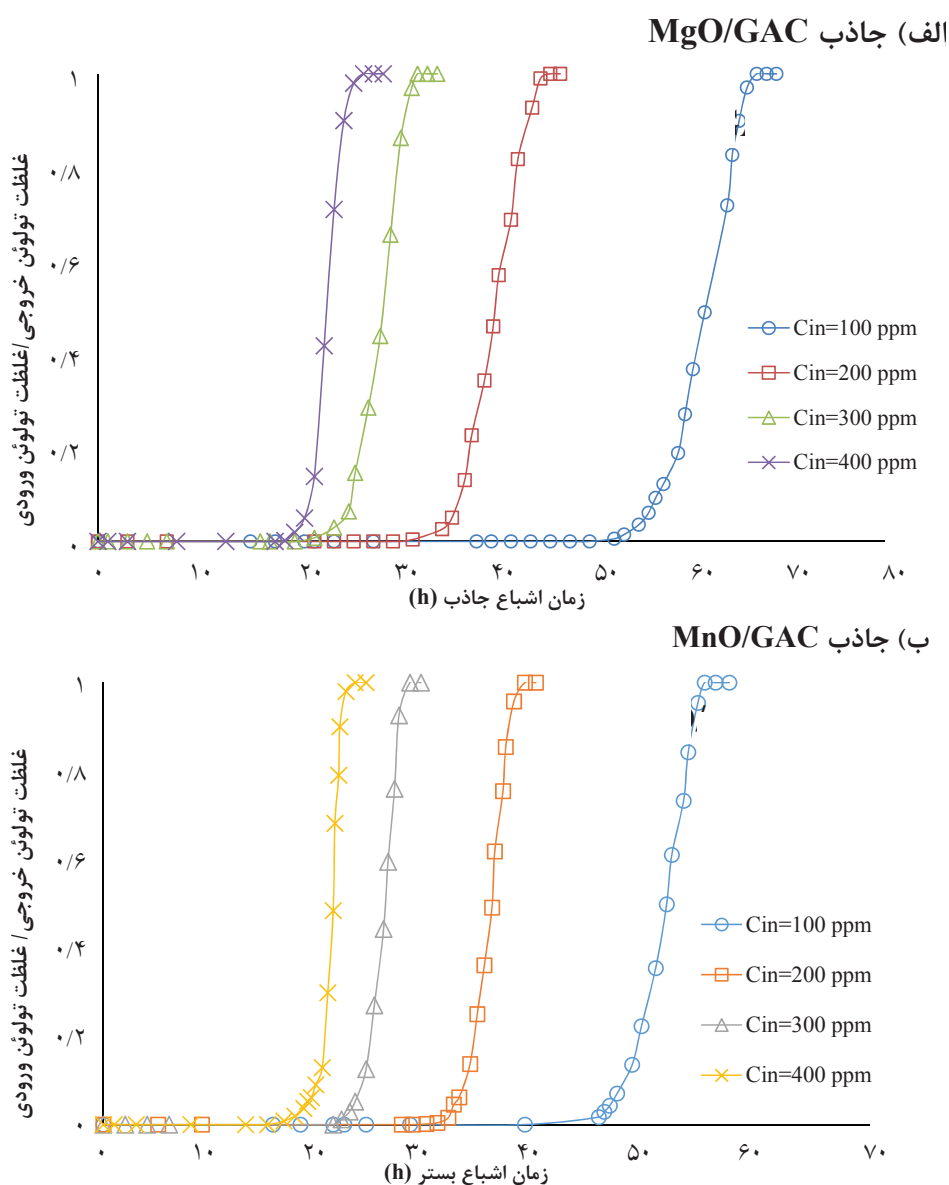
نتایج مربوط به اثر دمای هوای ورودی بر زمان نقطه شکست در نمودار ۳ (الف و ب) نشان داده شده است. هم‌چنین ظرفیت جذب جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC

- اثر غلظت تولوئن ورودی

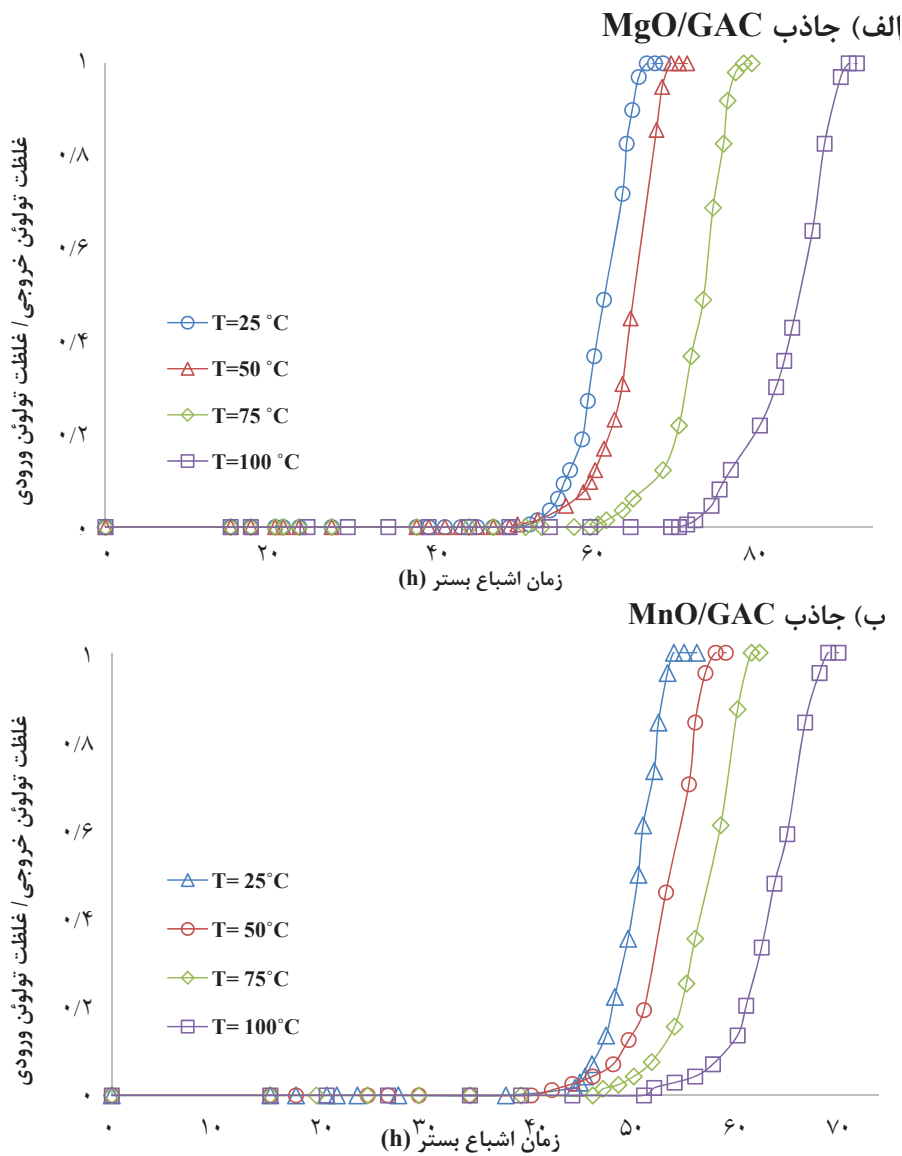
نتایج مربوط به اثر غلظت تولوئن ورودی بر زمان نقطه شکست در نمودار ۲ (الف و ب) و ظرفیت جذب محاسبه شده برای جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC در جدول ۴ نشان داده شده است. بر اساس نمودار ۲ (الف و ب) و جدول ۴ با افزایش غلظت تولوئن ورودی از ۱۰۰ به ۳۰۰ ppmv و ۴۰۰ زمان نقطه شکست جاذب MgO/GAC به ترتیب از ۵۵ به ۳۶، ۲۵/۵ h و ۲۱ h و زمان نقطه شکست جاذب MnO/GAC از ۴۶/۲ به ۳۲، ۲۳ و ۱۸/۶ h کاهش یافت. افزایش غلظت تولوئن ورودی از ۱۰۰ به ۳۰۰ ppmv باعث افزایش ظرفیت جذب جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC به ترتیب به میزان ۵۳٪ و ۶۱٪ شد. بر اساس آزمون تی-

آزمون Independent sample t-test کارایی هر جاذب در دماهای مختلف دارای اختلاف معنی دار بود. هم چنین بر اساس آزمون Independent sample t-test زمان های نقطه شکست بین دو جاذب آزمایش شده در کلیه سطوح دماهای هوای ورودی از ۲۵ تا ۱۰۰ °C با سطح اطمینان ۹۵٪ با یکدیگر اختلاف معنی دار داشتند.

در دماهای ۲۵ تا ۱۰۰ °C در جدول ۴ خلاصه شده است. بر اساس نتایج بدست آمده افزایش دما از ۲۵ به ۱۰۰ °C باعث افزایش زمان نقطه شکست ستون به ترتیب از ۵۵ به ۵۷، ۶۴ و ۷۵ h برای جاذب MgO/GAC و از ۴۶/۲ به ۴۹، ۵۱ و ۵۷ h برای جاذب MnO/GAC شد. هم چنین با افزایش دمای هوای ورودی از ۲۵ به ۱۰۰ °C ظرفیت جذب MgO/GAC از ۱۴۵/۷ به ۱۵۸/۷ mg/g افزایش یافت. بر اساس



نمودار ۲- منحنی نقطه شکست جاذب MgO/GAC (الف) و MnO/GAC (ب) در غلظت های تولوئن ورودی ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ppmv و زمان ماند ۱ s، دمای هوای ورودی ۲۵ °C



نمودار ۳- منحنی نقطه شکست جاذب MgO/GAC (الف) و MnO/GAC (ب) در دمای هوای ورودی ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ °C، غلظت تولوئن ورودی ۱۰۰ ppmv، زمان ماند ۱ s.

بحث

– اثر زمان ماند

بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۴ و با توجه به نمودارهای ۱ (الف) و (ب)، افزایش زمان ماند از ۰/۵ به ۴ s باعث افزایش زمان نقطه شکست و ظرفیت جذب جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC شده است. نتایج بدست آمده با مطالعات محققین دیگر مطابقت دارد. نتایج مطالعات Guo

و همکاران (۲۰۱۶) در جذب دی اکسید کربن بر سطح کربن فعال (۲۴) و Liu و همکاران (۲۰۱۱) در حذف تولوئن از جریان هوای آلوده با استفاده از GAC (۱۹) نشان داد که با کاهش زمان ماند کارایی جاذب در حذف آلاینده کاهش یافت. Chao و همکاران (۲۰۰۷) در مطالعه حذف تولوئن با استفاده از ازن و جاذب ژئولیت نشان دادند که افزایش زمان واکنش منجر به افزایش ۵۰٪ راندمان در فرایند اکسیداسیون و حذف

تولوئن شد (۱). مطالعات Kakavandi و همکاران (۲۰۱۵) و Mansoury و همکاران (۲۰۱۲) نتایج مشابهی بدست داد (۲۵، ۲۶). بطور کلی با کاهش زمان ماند آلاینده فرصت کمتری برای نفوذ به بستر جاذب دارد و بنابراین احتمال ماند شدن مولکول آلاینده با جایگاه‌های فعال جاذب کاهش می‌یابد (۲۰). به علاوه با افزایش دبی (بعبارتی کاهش زمان ماند) حجم هوای تصفیه شده به ازای واحد زمان افزایش یافته که متعاقبا منجر به اشباع ستون جاذب در مدت زمان کوتاه‌تری شده است (۱۸، ۱۹). بنابراین افزایش زمان ماند منجر به کارایی بالاتر جاذب‌های کامپوزیتی MgO/GAC و MnO/GAC در حذف آلاینده تولوئن از جریان هوا شده است.

مقایسه بین زمان‌های نقطه شکست و ظرفیت جذب جاذب‌های MnO/GAC و MgO/GAC در جدول ۴ نشان می‌دهد که MgO/GAC با وجود مساحت سطحی و تخلخل کمتر نسبت به MnO/GAC در تمامی زمان‌های ماند مورد آزمایش کارایی بالاتری (۷-۱۸٪) را نسبت به MnO/GAC در حذف تولوئن از هوا داشته است. بالاتر بودن ظرفیت جاذب MgO/GAC نسبت به MnO/GAC احتمالا مربوط به توانایی اکسید منیزیم برای تخریب تولوئن جذب شده بر روی سطح جاذب است (۱۸، ۲۲). خصوصیت جذب تخریبی اکسید منیزیم در تجزیه ترکیبات آلی در مطالعات مختلف به اثبات رسیده است (۱۸، ۲۲، ۲۷). Moussavi و همکاران (۲۰۱۳) در مطالعه جذب بنزن از جریان هوای آلوده با استفاده از اکسید منیزیم نشان دادند که زمان نقطه شکست ستون با استفاده از اکسید منیزیم در حذف غلظت 400 ppmv از بنزن در مقایسه با کربن فعال به تنهایی ۸۹٪ افزایش یافت (۱۸).



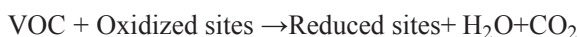
در این رابطه O_{lattice} نشان دهنده اتم اکسیژن در شبکه اکسید فلزی است. بر اساس مکانیسم پیشنهاد شده در رابطه ۳ تولوئن موجود در جریان هوای ورودی بر روی بستر جاذب MgO/GAC جذب شده و متعاقبا از طریق واکنش با اکسیژن شبکه اکسید فلزی اکسایش یافته و به بخار آب و دی‌اکسید کربن تجزیه می‌شود.

مطالعات نشان می‌دهند که اکسید منگنز بر اساس مکانیسم Mars-Van Krevelen ترکیبات آلی جذب شده بر روی بستر را اکسید می‌کند (۱۵، ۲۳). این مکانیسم در روابط ۳ و ۴ نشان داده است:

رابطه ۳



رابطه ۴



بر اساس این مکانیسم اکسیژن موجود در جریان هوای ورودی باعث اکسایش جایگاه‌های فعال بر روی بستر جاذب می‌شود. سپس مولکول آلاینده طی جذب بر روی جایگاه فعال به

در حذف آلاینده تولوئن از جریان هوا شده است. مقایسه بین زمان‌های نقطه شکست و ظرفیت جذب جاذب‌های MnO/GAC و MgO/GAC در جدول ۴ نشان می‌دهد که MgO/GAC با وجود مساحت سطحی و تخلخل کمتر نسبت به MnO/GAC در تمامی زمان‌های ماند مورد آزمایش کارایی بالاتری (۷-۱۸٪) را نسبت به MnO/GAC در حذف تولوئن از هوا داشته است. بالاتر بودن ظرفیت جاذب MgO/GAC نسبت به MnO/GAC احتمالا مربوط به توانایی اکسید منیزیم برای تخریب تولوئن جذب شده بر روی سطح جاذب است (۱۸، ۲۲). خصوصیت جذب تخریبی اکسید منیزیم در تجزیه ترکیبات آلی در مطالعات مختلف به اثبات رسیده است (۱۸، ۲۲، ۲۷). Moussavi و همکاران (۲۰۱۳) در مطالعه جذب بنزن از جریان هوای آلوده با استفاده از اکسید منیزیم نشان دادند که زمان نقطه شکست ستون با استفاده از اکسید منیزیم در حذف غلظت 400 ppmv از بنزن در مقایسه با کربن فعال به تنهایی ۸۹٪ افزایش یافت (۱۸). اندازه‌گیری مقدار بنزن باقیمانده بر سطح جاذب نشان داد که اکسید منیزیم ۹۸٪ از بنزن جذب شده بر روی سطح کاتالیست را تخریب کرده در حالی که کربن فعال به تنهایی قادر به تخریب ۶٪ از کل بنزن جذب شده بر روی بستر بوده است (۱۸). مطالعه Rajagopalan و همکاران (۲۰۰۲) در جذب پاراکسون از پتتان با استفاده از اکسید منیزیم (مساحت سطحی

(۲۰) نشان داد که با کاهش غلظت تولوئن ورودی زمان نقطه شکست بستر افزایش یافت (۲۰، ۳۰، ۳۱). Moussavi و همکاران (۲۰۱۳) در مطالعه جذب بنزن از جریان هوای آلوده با استفاده از کربن فعال نشان دادند که افزایش غلظت بنزن ورودی از ۸۰ به ۴۰۰ ppmv باعث کاهش زمان نقطه شکست ستون از ۳۶ به ۳ h شد (۱۸). مطالعات نشان می‌دهد با افزایش غلظت جرم بیشتری از تولوئن به ازای واحد زمان از هوا حذف شده بنابراین زمان نقطه شکست ستون و اشباع جاذب کاهش می‌یابد (۱۲، ۱۴). از سوی دیگر با افزایش غلظت نسبت تعداد مولکول‌های آلاینده به تعداد جایگاه‌های فعال موجود بر سطح جاذب افزایش می‌یابد و به دلیل افزایش سرعت انتشار و سرعت نفوذ در درون منافذ جاذب عمل جذب سریع‌تر رخ خواهد داد. بنابراین اشباع کامل جایگاه‌های جذب موجود بر سطح جاذب در مدت زمان کوتاه‌تری رخ می‌دهد (۱۳). مقایسه نتایج مربوط به ظرفیت جذب جاذب‌ها در غلظت‌های ورودی مختلف در جدول ۴ نشان می‌دهد که ظرفیت جذب MgO/GAC نسبت به جاذب MnO/GAC بطور کلی بین ۴۵ تا ۶۸٪ بیشتر بوده است. اگرچه در غلظت‌های ۳۰۰ و ۴۰۰ ppmv از تولوئن کارایی جاذب‌های مورد آزمایش در سطح اطمینان ۹۵٪ از نظر آماری با یکدیگر تفاوت معنی‌داری نداشت. با این وجود جاذب MgO/GAC در تمامی غلظت‌های مورد آزمایش زمان نقطه شکست بالاتری را در مقایسه با MnO/GAC داشت. بیشترین میزان اختلاف در کارایی MgO/GAC نسبت به MnO/GAC در غلظت تولوئن ورودی ۱۰۰ ppmv بدست آمد. به طوریکه در غلظت ۱۰۰ ppmv زمان نقطه شکست و ظرفیت جذب MgO/GAC به ترتیب ۷۳/۵٪ و ۶۸٪ نسبت به جاذب MnO/GAC بیشتر بوده است. بالاتر بودن ظرفیت جذب MgO/GAC نسبت به MnO/GAC احتمالاً مربوط به توانایی اکسید منیزیم در تخریب تولوئن جذب شده بر روی بستر جاذب است (۱۸، ۲۲، ۲۷). Moussavi و همکاران (۲۰۱۳) در مطالعه جذب بنزن از جریان هوای آلوده با استفاده از کربن فعال و کامپوزیت GAC/MgO نشان دادند که در

بخار آب و دی‌اکسید کربن تجزیه شده و باعث احیاء مجدد جایگاه فعال می‌شود. Santos و همکاران (۲۰۱۰) در مطالعه اکسیداسیون تولوئن با استفاده از MnO نشان دادند که کمبود اکسیژن در ساختار شبکه اکسید منگنز و وجود گروه‌های هیدروکسیل سطحی عوامل موثر در واکنش‌های تجزیه‌ای تولوئن با استفاده از MnO هستند (۲۹). یافته‌های تحقیق Santos و همکاران نشان داد که مولکول‌های تولوئن جذب شده بر سطح جایگاه فعال جاذب به مرور زمان باعث فعالیت کمتر اکسیژن در سطح شبکه اکسید فلزی منگنز شدند. این مساله می‌تواند منجر به اشباع جاذب MnO/GAC با گذشت زمان شود (۲۹). در مطالعه حاضر جاذب MgO/GAC در مقایسه با MnO/GAC در تمامی زمان‌های مانده مورد آزمایش کارایی بالاتری را به دست داد. اگرچه اختلاف کارایی دو جاذب تنها در زمان ماند ۰/۵ S از نظر آماری معنی‌دار نبود. این یافته احتمالاً به این دلیل است که در زمان ماند کم (معادل ۰/۵ S) جاذب کامپوزیتی اکسید منیزیم و کربن فعال فرصت کافی برای تخریب آلاینده جذب شده بر سطح بستر را نداشته و زمان نقطه شکست ستون در مقایسه با جاذب MnO/GAC افزایش معنی‌داری نداشته است. این یافته با مطالعه Song و همکاران (۲۰۱۶) مطابقت دارد (۲۱).

– اثر غلظت تولوئن ورودی

بر اساس نتایج جدول ۴ و نمودارهای ۲ (الف) و (ب)، افزایش غلظت تولوئن ورودی از ۱۰۰ به ۴۰۰ ppmv منجر به کاهش زمان نقطه شکست و افزایش ظرفیت جذب جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC شده است. اثر غلظت در فرایند جذب آلاینده‌ها از جریان هوای آلوده توسط برخی از محققین مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعات Gangupomu و همکاران (۲۰۱۶) در جذب تولوئن از هوا با استفاده از کربن فعال (۳۰)، مطالعه Yosefi و همکاران (۲۰۱۵) در حذف تولوئن با استفاده از جاذب منگنز-کلینوپتیلولیت (۳۱) و نیز مطالعه Chen و همکاران (۲۰۱۳) در حذف تولوئن با استفاده از ZSM-5 و کامپوزیت PSSF

غلظت‌های یکسان، زمان نقطه شکست و ظرفیت جذب با استفاده از کامپوزیت GAC/MgO نسبت به کربن فعال بین ۸ تا ۱۲ برابر افزایش یافت (۱۸). به علاوه مطالعات نشان داده‌اند مقدار اکسید آلومینیوم در ساختار جاذب ارتباط مستقیمی با چگالی جایگاه‌های فعال اسیدی در سطح جاذب دارد (۳۲). بنابراین افزایش مقدار اکسید آلومینیوم مستقیماً باعث افزایش فعالیت کاتالیستی جاذب در تجزیه مولکول آلی جذب شده بر روی بستر می‌شود. بر اساس نتایج آنالیز XRF در جدول ۳، جاذب MgO/GAC حاوی $63/97\%$ اکسید آلومینیوم بوده در حالی که مقدار اکسید آلومینیوم تعیین شده در جاذب MnO/GAC 7% کمتر از جاذب کربن فعال پوشانده شده با اکسید منیزیم و برابر با $59/4\%$ بوده است. این نتایج کارایی بالاتر جاذب کربن فعال پوشانده شده با اکسید منیزیم را در مقایسه با جاذب کربن فعال پوشانده شده با اکسید منگنز در حذف تولوئن از جریان هوای آلوده تصدیق می‌کند (۳۲). نتایج این مطالعه با تحقیقات *Moussavi* و همکاران (۲۰۱۳) و *Kwong* و همکاران (۲۰۰۸) مطابقت دارد (۱۸)، (۳۲). مطالعه *Kwong* و همکاران (۲۰۰۸) در حذف تولوئن از جریان هوا با استفاده از جاذب‌های NaX , $MCM-41$ و NaY نشان داد که میزان اکسید آلومینیوم موجود در ساختار جاذب با چگالی جایگاه‌های اسیدی بر سطح جاذب و میزان حذف آلاینده ارتباط دارد (۳۲).

– اثر دمای هوای ورودی

نتایج نمودارهای ۳ (الف) و (ب) و جدول ۴ نشان می‌دهد که افزایش دمای هوای ورودی از $25^{\circ}C$ به $100^{\circ}C$ باعث افزایش کارایی جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC در جذب تولوئن از هوای آلوده شده است. افزایش کارایی جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC در دماهای بالاتر احتمالاً به دلیل فعالیت بیشتر اکسید منیزیم و اکسید منگنز در تجزیه تولوئن از هوای ورودی است (۱۶، ۲۱، ۳۳). نتایج مطالعه *Song* و همکاران (۲۰۱۶) 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 (۲۱). مشخص شده است که افزایش دما بر جذب شیمیایی آلاینده تاثیر مثبت دارد (۱۶، ۲۱). همچنین مطالعه *Przepiorski* و همکاران (۲۰۱۲) نشان داد که افزایش دما ارتباط مستقیمی با کارایی کامپوزیت کربن فعال و اکسید منیزیم در حذف دی‌اکسید گوگرد از جریان هوای مرطوب داشت (۱۶). آنها در مطالعه خود دریافتند که جذب SO_2 بر روی بستر کامپوزیت کربن فعال و اکسید منیزیم فرایندی شیمیایی بوده و بنابراین افزایش دما تشکیل پیوند شیمیایی بین مولکول‌های دی‌اکسید گوگرد و سطح جاذب را بهبود بخشید (۱۶). *Kim* و همکاران (۲۰۱۰) در مطالعه حذف تولوئن با استفاده از اکسید منگنز پوشانده شده بر سطح آلومینا نشان دادند که افزایش دما تا $500 K$ منجر به افزایش 80% در فعالیت کاتالیستی اکسید منگنز و تجزیه تولوئن شد (۶). *Rezaie* و همکاران (۲۰۱۳) 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 $22^{\circ}C$ به $100^{\circ}C$ درصد بیشتری از مولکول‌های ازن و تولوئن را تخریب می‌کند (۱۳). افزایش فعالیت اکسید منیزیم و اکسید منگنز در دماهای بالاتر منجر به تجزیه میزان بیشتری از تولوئن شده و بنابراین نقطه شکست و اشباع ستون در مدت زمان طولانی‌تری رخ می‌دهد (۶، ۱۶، ۳۳). نتایج مطالعات مذکور با یافته‌های بدست آمده در این تحقیق به خوبی مطابقت دارد. نتایج این پژوهش نشان داد که جاذب MgO/GAC ظرفیت جذب و زمان نقطه شکست ستون را در مقایسه با جاذب MnO/GAC در شرایط آزمایشی مختلف به میزان قابل توجهی افزایش داد. بیشترین میزان اختلاف در کارایی جاذب‌های مورد آزمایش در حذف تولوئن از هوا در دمای $100^{\circ}C$ بدست آمده است، به طوریکه ظرفیت جذب و زمان نقطه شکست ستون با استفاده از جاذب MgO/GAC نسبت به جاذب MnO/GAC به ترتیب افزایش $28/2\%$ و $31/5\%$ داشته است. بر اساس نتایج جاذب MgO/GAC می‌تواند در گستره دمایی $25^{\circ}C$ تا

این تحقیق نشان داد که جاذب MgO/GAC در مقایسه با جاذب MnO/GAC پتانسیل بالاتری در حذف ترکیبات آلی فرار از جریان هوای آلوده دارد. بر اساس نتایج آزمون تی- استیوندت کارایی جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC در حذف تولوئن از جریان هوا در سطح اطمینان ۹۵٪ اختلاف معنی‌دار داشت. با توجه به یافته‌های تحقیق پوشاندن سطح گرانول کربن فعال با اکسیدهای منگنز و بویژه اکسید منیزیم گزینه موثری برای بهبود توانایی گرانول کربن فعال در حذف تولوئن از جریان هوا است.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از رساله با عنوان "حذف تولوئن از جریان هوای آلوده در فرایند ازن‌زنی کاتالستی 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.

منابع

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 DC: 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. *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 Materi-*

als. 2009;170(1):7-12.

۱۰۰ با کارایی بالاتری در مقایسه با جاذب MnO/GAC برای جذب آلاینده‌های فرار از هوا مورد استفاده قرار گیرد. اما به طور کلی به منظور بررسی کاربرد جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC در مقیاس صنعتی پیشنهاد می‌شود که کارایی این جاذب‌ها در حضور مخلوطی از جریان گازها بررسی شود. هم‌چنین پیشنهاد می‌شود احیاء و استفاده مجدد از جاذب‌های تولید شده مورد بررسی قرار گیرد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق از جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC برای حذف تولوئن از جریان هوا استفاده شد. نتایج تحقیق نشان داد که کارایی جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC با افزایش زمان ماند از ۰/۵ به ۴ s و افزایش دما از ۲۵ به ۱۰۰°C افزایش می‌یابد. هم‌چنین افزایش غلظت تولوئن ورودی از ۱۰۰ به ۴۰۰ ppmv منجر به کاهش زمان نقطه شکست ستون جاذب‌های MgO/GAC و MnO/GAC شد. یافته‌های

5. Gil RR, Ruiz B, Lozano MS, Martín MJ, Fuente E. VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning. *Chemical Engineering Journal*. 2014;245:80-88.
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):180-85.
7. Deng Q, Ren T, Yuan Z. Mesoporous manganese oxide nanoparticles for the catalytic total oxidation of toluene. *Journal of Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*. 2012;108(2):507-18.
8. Zhang F, Feng H, Sun W, Zhang W, Liu J, Ren Z. Selective separation of toluene/n-heptane by supported ionic liquid membranes. *Journal of Chemical*

- Engineering and Technology. 2015;38(2):355-61.
9. Pengyi Z, Fuyan L, Gang Y, Qing C, Wanpeng Z. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemical*. 2003;156(1):189-94.
 10. 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.
 11. 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.
 12. 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.
 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):1781-87.
 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):160-67.
 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;228:741-47.
 19. Liu J, Yan Y, Zhang H. Adsorption dynamics of toluene in composite bed with microfibrinous entrapped activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2011;173(2):456-62.
 20. 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.
 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. 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.
 23. Einaga H, Futamura S. Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides. *Journal of Catalysis*. 2004;227(2):304-12.
 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. Kakavandi B, Rezaei R, Jonidi A, Esrafilly A, Gholizadeh A, Azari A. Efficiency of powder activated carbon magnetized by Fe₃O₄ nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solutions: equilibrium and kinetic studies of adsorption process. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2014;7(1):21-34 (in Persian).
 26. Mansoury MS, Godini H, Shams Gh. Photocatalytic removal of natural organic matter from aqueous solutions using zinc oxide nanoparticles immobilized on glass. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2015;8(2):181-90 (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):2602-607.
 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. *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, Haghighi 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. 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):8504-509.
33. 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.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Toluene adsorption from waste air stream using activated carbon impregnated with manganese and magnesium metal oxides

F. Rezaei¹, G. Moussavi^{2*}, A.R. Riyahi Bakhtiari³, Y. Yamini⁴

¹ Ph.D. of Environmental Pollution, Department of Environmental Pollution, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

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

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

⁴ Full professor of Analytical Chemistry, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

ARTICLE INFORMATIONS:

Received: 7 October 2015;

Accepted: 4 January 2016

Key words: Adsorption, Air Treatment, Activated Carbon, Manganese Oxide, Magnesium Oxide.

***Corresponding Author:**

moussavi@modares.ac.ir

Mob: +989354194550

Tel: +9821 82883827

ABSTRACT

Background and Objectives: Adsorption is one of the most common methods for VOCs elimination from waste air stream. The study on the application of a selective and cheap adsorbent with high efficiency in VOCs removal is important from economic aspects. In this study, the potential of MnO/GAC and MgO/GAC composites was investigated for toluene adsorption from air stream at lab scale.

Material and methods: The MnO/GAC and MgO/GAC adsorbents were prepared through Sol-gel method and then were characterized using BET, XRF, and SEM analysis. The effect of operational parameters including; retention time (0.5, 1, 1.5, 2, and 4 S), inlet toluene concentration (100, 200, 300, and 400 ppmv) and the temperature of the air stream (25, 50, 75, and 100 °C) were examined on the efficiency of both adsorbents. The efficiency of MnO/GAC and MgO/GAC were determined from the breakthrough time and adsorption capacity and the results were compared statistically.

Results: The breakthrough time of MnO/GAC and MgO/GAC adsorbents increased 90% by increasing retention time from 0.5 to 4 S. Adsorption capacity of MgO/GAC and MnO/GAC was increased 39 and 61.1% by increasing inlet toluene concentration from 100 to 400 ppmv, respectively. Breakthrough time of MgO/GAC and MnO/GAC decreased 65 and 59% by increasing inlet toluene concentration from 100 to 400 ppmv, respectively. The efficiency of MgO/GAC and MnO/GAC adsorbents had a direct relationship with the increase of air temperature from 25 to 100 °C. Accordingly, the efficiency of MgO/GAC and MnO/GAC was increased 78 and 32% by increasing air temperature, respectively.

Conclusion: The results of the study showed that MgO/GAC and MnO/GAC adsorbents had high efficiency in toluene removal from air stream. The difference between the efficiency of MgO/GAC and MnO/GAC adsorbents was significant and MgO/GAC adsorbent showed higher efficiency than MnO/GAC for toluene adsorption from waste air.

Please cite this article as: Rezaei F, Moussavi G, Riyahi Bakhtiari AR, 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.