

بررسی عوامل موثر در تصفیه اکسیدهای نیتروژن در یک راکتور پلاسمای سرد

رسول یاراحمدی^۱

سید باقر مرتضوی^{۲*}

Sbmortazavi@yahoo.co.uk

محمد رضا امید خواه^۳

حسن اصیلیان^۴

علی خوانین^۴

تاریخ پذیرش: ۸۶/۹/۱۰

تاریخ دریافت: ۸۶/۶/۲۰

چکیده

هدف از این تحقیق تصفیه و حذف اکسیدهای نیتروژن در راکتور پلاسما در شرایط اتمسفریک و غیر حرارتی است. این فن آوری علاوه بر قابلیت کاهش مصرف انرژی در فرایند حذف آلاینده ها، دارای انعطاف پذیری ویژه در تصفیه و تقلیل آلاینده های فرعی به طور هم زمان است.

در این تحقیق به منظور تبدیل موثر اکسید های نیتروژن (NO_x)، از فرایند پلاسمای نوع تخلیه با مانع دی الکتریک^۵ (DBD) استفاده شده است. در اثر برخورد الکترون ها با جریان هوای حاوی اکسید های نیتروژن، رادیکال ها و مولکول های فعال در یک حجم محدود و تحت کنترل (راکتور پلاسما) تولید و سپس در حضور هیدروکربن احیا کننده عمل تبدیل و تصفیه انجام می شود. در این تحقیق از بین عوامل موثر بر تبدیل NO_x در محیط پلاسما متغیرهای دما، سرعت فضایی، نسبت مولی گاز پروپان به اکسید های نیتروژن و ولتاژ مورد بررسی قرار گرفت. اهمیت تاثیر عامل دما، اختلاف ولتاژ و گاز احیا کنند به ترتیب مشخص شد. سرعت فضایی در محدوده $11500-23000 h^{-1}$ تاثیر معنی داری بر تبدیل آلودگی NO_x نشان نداد.

۱- دانشجوی دکترای بهداشت حرفه ای، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس* (مسئول مکاتبات).

۲- دانشیار گروه بهداشت حرفه ای، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس.

۳- دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تربیت مدرس.

۴- استادیار گروه بهداشت حرفه ای دانشگاه تربیت مدرس.

بررسی نتایج نشان می دهد که شرایط بهینه به منظور تبدیل NO به N_2 ، O_2 و NO_2 عبارتند از، دمای $180^\circ C$ ، نسبت مولی برابر پروپان و اکسید های نیتروژن و ولتاژ 10 کیلو ولت که در این حالت درجه تبدیل بهینه 0.78 با انحراف معیار 0.12 حاصل شد.

در حالی که شرایط بهینه برای تبدیل و تصفیه NOx دمای $180^\circ C$ ، نسبت مولی گاز پروپان به اکسید های نیتروژن برابر 0.3 با ولتاژ 5 کیلو ولت می باشد. در این حالت درجه تبدیل بهینه برابر 0.53 با انحراف معیاری معادل 0.15 به دست آمد.

واژه های کلیدی: اکسیدهای نیتروژن، پلاسمای سرد، کرونا، تخلیه، دی الکتریک..

مقدمه

ساختار مخلوطی از هوا، گاز احیاکننده پروپان و اکسید های نیتروژن پس از اختلاط در مخلوط کن اولیه^۳ و ثانویه^۴ توسط کوره گرم و روی راکتور پلاσμα انتقال پیدا می کند. فرایند پلاسمای انتخابی از نوع کرونای با مانع^۵ می باشد. از مزایای این طرح افزایش قابلیت بر همکنش و اختلاط طبیعی آلایندها و عوامل تاثیر گذار بر سیستم تبدیل آلودگی است. همچنین به منظور کنترل متغیرهای موثر بر راکتور پلاσμα، سرعت جریان متناسب با هواگذر و قطر راکتور به گونه ای انتخاب شده تا با زمان ماند کافی فرصت مناسب واکنش تجزیه^۶ و ترکیب هم زمان مولکول ها و رادیکال های فعال فراهم شود. دیمانسیون های فضایی و غیر خطی از جمله سرعت فضایی گاز^۷ و زمان ماند^۸ معیار تصمیم و قضاوت در برهمکنش های شیمیایی قرار گرفت است. از جمله مزایای دیگر پلاسمای سرد^۹ می توان به قابلیت عملکرد تصفیه ای آن در ماتریس منابع انتشار به ویژه در صنایع نفت و گاز و مجتمع های پتروشیمی اشاره کرد (۹).

کنترل سرعت و زمان ماند خروج گاز از منابع ثابت و متحرک در اختلاط و تکمیل واکنش های نهایی تصفیه پلاسمایی بسیار مهم و تاثیر گذار است که با کمترین هزینه و رعایت جنبه های فنی و اقتصادی می توان از این توان بهره گرفت. مزیت دیگر

گازی که به طور نسبی یا کامل یونیزه شده و حاوی الکترون ها، یون ها و رادیکال های آزاد است پلاσμα نامیده می شود. گستره کاربرد فنی پلاσμα روز به روز در حال توسعه است. این موضوع به ویژگی ها و ماهیت فن آوری پلاσμα مربوط می شود. مهم ترین عوامل موثر در عملکرد فرایند پلاσμα پارامترها و متغیرهای سیستم پلاسمایی است (۱ و ۲).

هدف اصلی این مقاله شناسایی، اصلاح و بهینه سازی متغیرها و پارامترهای فیزیکی و شیمیایی برای تصفیه بهینه آلودگی اکسید های نیتروژن در گازهای ناشی از احتراق^۱ است. انتشار وسیع آلایندهای گازی در محیط کار و زیست سبب بروز اثرات جبران ناپذیری بر انسانها، گیاهان، خاک و آب شده است. از طرفی پایبندی به الزامات و تعهدات ملی و بین المللی در قالب پروتکل ها و مصوبات کاهش انتشار آلایندها منتشره باعث اهمیت دو چندان کنترل اکسیدهای نیتروژن به عنوان دومین آلاینده اتمسفریک پس از ذرات هواگرد^۲ شده است. از بین تکنیک های کنترل آلودگی اکسیدهای نیتروژن روش های احیای انتخابی، احیای غیر انتخابی، شیمیایی و حذف با کمک پلاσμα هر کدام دارای مشخصات و قابلیت های خاص خود هستند که به دلیل سادگی در فرایند تصفیه، پایین بودن هزینه های طراحی، ساخت و نگه داری، عدم نیاز به متعلقات مکانیکی و شیمیایی در راکتور پلاσμα و از طرفی نو بودن فن آوری پلاσμα به عنوان روش پیشنهادی برتر در امر تصفیه هوا در دهه اخیر، از اهمیت بالایی برخوردار است (۸-۳). در این

3-Primary mixing zone(p.m.z)

4-Secondary mixing zone (s.m.z)

5-Dielectric Barrier Discharge

6-Recomposit , Decomposit

7-Space Velocity

8-Space Time

9-Non Thermal plasma

1- Exhaust gases

2-Airborne

تولید هاله و حتی کرونا ی برگشتی فراهم گردد. همچنین به منظور توزیع یکنواخت جریان ، جلوگیری از حجم مرده هوا و ممانعت از کرونا ی برگشتی در راکتور ؛ سطح خارجی کاتد، نوع و محل نگه دارنده ها، جنس و سطح داخلی سیلندر به گونه ای طراحی و انتخاب شده تا میزان تجمع ذرات ورودی و سایر مولکول های سرگردان در سطح داخلی سیستم به حداقل برسد (شکل ۱).

دمای ورودی راکتور پلاسما توسط سنسورهای حرارتی با دقت 0.1°C اندازه گیری و به سیستم پایش حرارتی کوره جهت کنترل ارسال می گردد. در این پژوهش از مکانیسم تخلیه با مانع دی الکتریک^۴ در فرایند پلاسمای سرد تحت شرایط اتمسفریک در محدوده دمای $100-180^{\circ}\text{C}$ استفاده شده است. پس از عمل اختلاط در دو قسمت اختلاط اولیه (P.M.Z) و اختلاط ثانویه (S.M.Z) جریان حاوی آلاینده های NO_x به داخل کوره حرارتی جهت تعادل حرارتی با رعایت زمان ماند مشخص تا 180°C گرم و سپس روی راکتور تزریق می گردید. نرخ حرارتی کوره $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ می باشد که توسط سیستم ترموکوپل (TC_1) و سنسورهای حرارتی تعبیه شده در قبل و بعد از راکتور پلاسما کنترل می گردد. واحد های اختلاط از جنس شیشه پیرکس با حجم 200°C به شکل استوانه طراحی و ساخته شده است. واحد اختلاط ثانویه به منظور تکمیل اختلاط به یک صفحه مشبک آلومینیومی مجهز شده است.

سیستم تغذیه توسط کپسول های اکسیژن و نیتروژن با درصد خلوص 99.99% و میکروکپسول های دی اکسید و منواکسید نیتروژن و پروپان (Microgas) با غلظت حجمی معین تامین گردید. میزان حجم هوای وردی سیستم توسط کنترل گر دبی جرمی^۵ تنظیم و سپس به واحدهای مخلوط کننده و حرارتی هدایت می شد. کلیه رابط ها با توجه به ملاحظات حرارتی و فشار ناشی از دمش جریان از مواد مناسب و مقاوم به حرارت و فشار انتخاب شده است. از آنجایی که هوای حاوی آلاینده ها با عناصر فیزیکی و شیمیایی مشخص وارد

این طرح از نظر آرایش و مراحل طراحی و ساخت^۱ این است که در صورت بالابودن تراکم آلودگی در خروجی و لزوم تصفیه تکمیلی آن به عنوان یک جریان ثانویه، خوراک راکتور بعدی (مثلا شیمیایی) قرار می گیرد. به دلیل رعایت ملاحظات فنی در امر طراحی ساختار و شکل هندسی راکتور پلاسما، دو عامل کلیدی افت فشار و حجم مرده به عنوان عوامل تاثیر گذار در کاهش بازده تصفیه به حداقل رسیده است (۱۲-۱۰). از جمله محصولات جنبی این روش تولید ازون به عنوان یک ترکیب ناخواسته است که توسط مانع حفاظتی^۲ و همچنین تنظیم حجم تخلیه هوا به طور نسبی کنترل می شود. از این رو شناسایی و تعیین عوامل موثر بر تصفیه اکسید های نیتروژن، بررسی برهمکنش عوامل تاثیر گذار بر متغیر پاسخ "بازده تصفیه" با رویکرد بهینه سازی در شرایط کنترل شده آزمایشگاهی مهم ترین محورهای این پژوهش است. (۱۴ و ۱۳) بنابراین به منظور پیشرفت موفقیت آمیز در کاربرد چنین فن آوری هایی به فهم بیشتر از جنبه های اصلی و بنیادی آن نیاز می باشد، اگر چه چند ده سال تلاش محققان و پژوهشگران را نباید نادیده گرفت ولی می توان گفت در طرح یک مدل موثر از نوسانات میدان الکتریکی، شکل و هندسه راکتور به تحقیقات بیشتر نیاز می باشد.

۲- روش بررسی

دستگاه آزمایش یک سیلندر استوانه ای شکل به ابعاد 160 میلی متر طول، 11 میلی متر قطر و $1/1$ میلی متر ضخامت بدنه از جنس کوارتز می باشد .

سیم تنگستن به قطر $1/4$ میلی متر با درجه خلوص 98.5% و به طول 180 میلی متر در نقش کاتد مرکزی توسط نگه دارنده هایی^۳ از جنس آلومینا در دو سر سیلندر از جنس کوارتز (مانع دی الکتریک و نگه دارنده) مهار شده است. لایه ای از فویل مسی (آند) سیلندر راکتور را به گونه ای احاطه نموده که در شرایط خاص و در صورت لزوم قابلیت مشاهده از ناحیه

- 1-Arrangment
- 2-Dielectric barrier
- 3-Spacer

- 4-Dielectric barrier
- 5-Mass Flow Controller (MFC)

محیط پلاسما می شود، عمل یونیزاسیون و تحریک مولکول ها ، اتم ها و ذرات تحت تاثیرمیدان و انرژی الکتریکی انجام می گردد. منبع تغذیه راکتور پلاسما یک مولد ۲۰ کیلو ولتی با حداکثر شدت ۲۰ میلی آمپر و حد تشخیص ۰/۰۱ میلی آمپر است. به منظور رسیدن به نتایج با سطح معنی داری بالاتر و دقت بیشتر، آزمایش ها روی سه عامل اصلی دما، ولتاژ و نسبت مولی پروپان در سه سطح ^۱(۳^k) انجام گرفت. مطابق مشخصات دو طرح آزمایشی تعداد ۴۳ نمونه در دو مرحله آزمون ها برای تعیین شرایط بهینه هر کدام از عوامل انجام یافته است (جدول ۱). به منظور تعیین محدوده تاثیر عوامل^۲ و شناسایی کمی و کیفی متغیرهای تحقیق یا بر همکنش مثبت و موثر هر عامل ابتدا از طرح آزمایشی در دو سطح^۳ با کمک عوامل تاثیر گذار احتمالی یعنی دما، نسبت مولی گاز پروپان، سرعت فضایی^۴ و ولتاژ مصرفی استفاده شده است. با کمک نتایج آماری و تحلیلی این مرحله متغیر سرعت فضایی به دلیل تاثیر ضعیف در تبدیل آلودگی حذف گردید (جدول ۲).

هدف از این روش به دست آوردن اطلاعات و نتایج منطقی و دقیق با کمک یک طرح آزمایشی عملی است. محصولات ناشی از تجزیه و بر همکنش گازهای ورودی سیستم در نقاط قبل و بعد از راکتور به دو شیوه و با دو هدف مورد سنجش و اندازه گیری قرار گرفت. در شیوه اول و با هدف ارزیابی کمی توسط دستگاه گاز سنج قرائت مستقیم^۵ از نقاط نمونه برداری^۶ آنالیز آبی به عمل آمده است. در شیوه دوم و با هدف آنالیز جامع کمی و کیفی توسط نمونه های حجمی و سریع^۷ پس از جمع آوری در ظروف شیشه ای که به طور موازی در کنار نمونه گیرهای قرائت مستقیم نصب شده توسط دستگاه گاز کروماتوگراف با طیف سنجی جرمی^۸ آنالیز کلیه پارامترهای احتمالی و عوامل مزاحم و مداخله گر یا تولید شده ناخواسته

انجام گرفت. همچنین از نتایج هدف دوم و شیوه جامع آنالیز می توان از موازنه جرم آلاینده های مورد مطالعه نیز بهره مند شد. شماتیک دستگاه آزمایش در شکل ۲ آمده است.

1-Tree Level Factorial Design

2-Range finding

3-Two Level Factorial Design

4-Space velocity

5-MRU Air , Industrial Varioplus

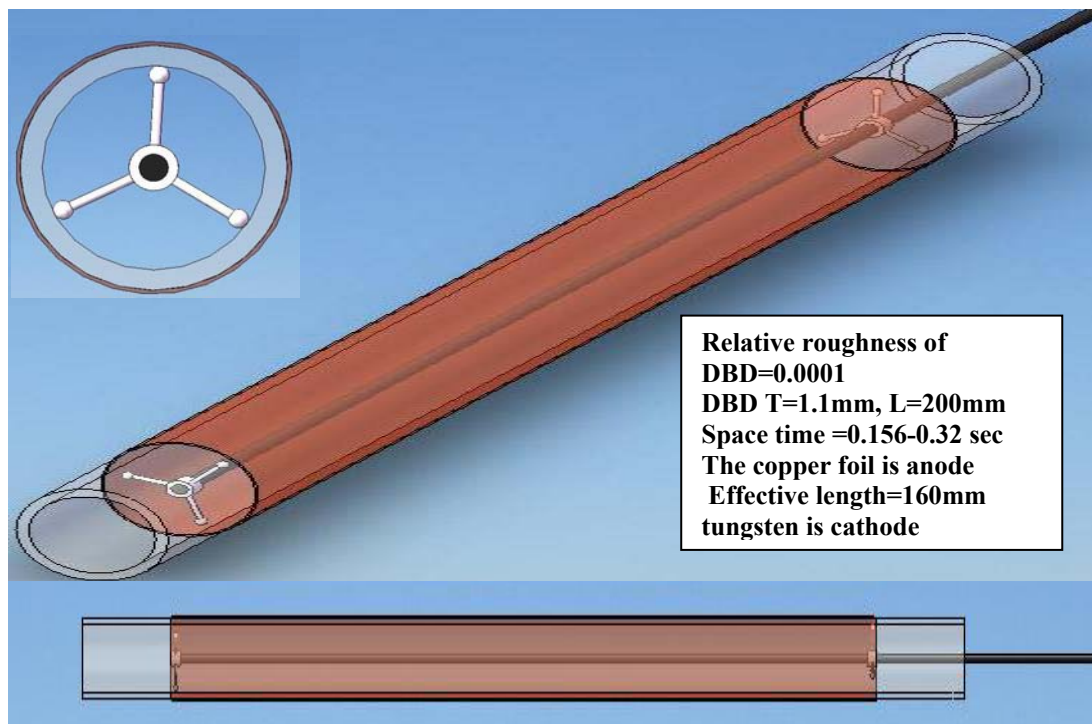
6-Sampling point

7-Grap sample

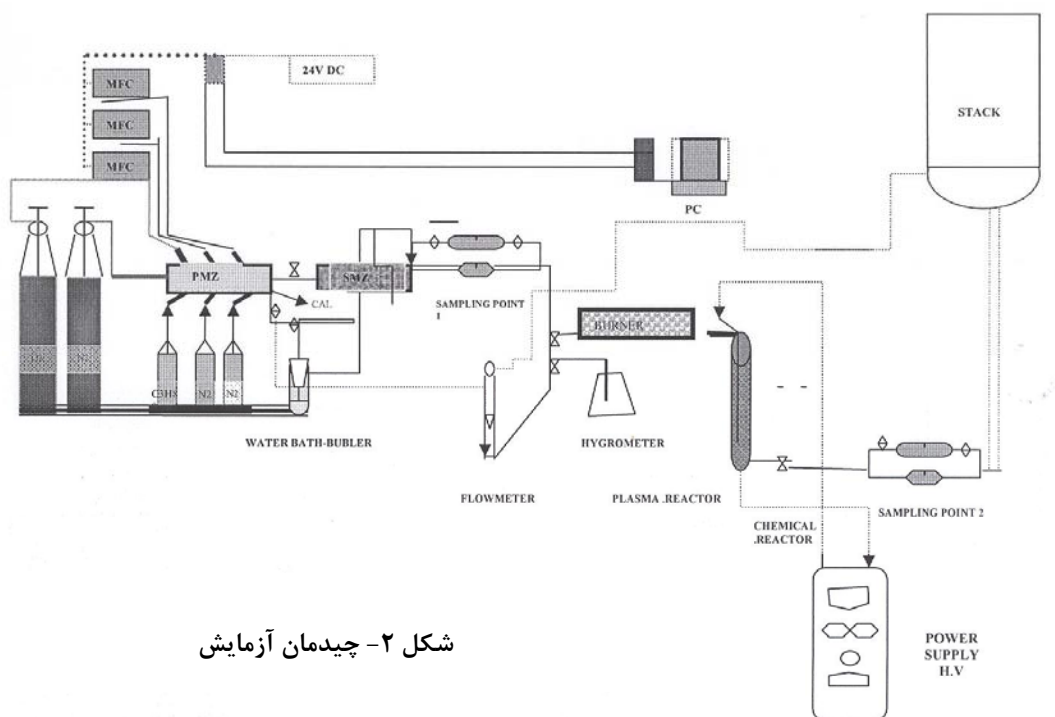
8-Gas Chromatography With Spectrometric GC – MS

جدول ۱- مشخصات طرح آزمایش های تحقیق در سه سطح .

آزمایش شماره	درجه حرارت (°C)	نسبت مولی پروپان به اکسید های نیتروژن	ولتاژ (KV)	ملاحظات
۱	۱۰۰	۰/۳	۵	Space Time (sec)= $\frac{1}{SV} \times 3600$ Upper level of ST =0.31 sec Lower level of ST =0.156 sec
۲	۱۴۰	۰/۳	۵	
۳	۱۰۰	۰/۵	۵	
۴	۱۸۰	۰/۳	۵	به منظور تعیین محدوده چهار عامل اصلی در دو سطح تعداد آزمایش ها برابر ۱۶ (=۲ ^۴) برآورد شده است .
۵	۱۴۰	۰/۵	۵	
۶	۱۸۰	۰/۵	۵	
۷	۱۰۰	۱	۵	
۸	۱۴۰	۱	۵	
۹	۱۸۰	۱	۵	
۱۰	۱۰۰	۰/۳	۷	تعیین دقیق مقدار کمی عوامل موثر در آزمون قبلی (آزمون در دو سطح) نسبت به تبدیل NOx برای سه عامل دما، ولتاژ و نسبت مولی پروپان در سه سطح آزمایش ها انجام شد (۳ ^۳ =۲۷)
۱۱	۱۴۰	۰/۳	۷	
۱۲	۱۰۰	۰/۵	۷	
۱۳	۱۸۰	۰/۳	۷	
۱۴	۱۴۰	۰/۵	۷	
۱۵	۱۸۰	۰/۵	۷	
۱۶	۱۰۰	۱	۷	
۱۷	۱۴۰	۱	۷	
۱۸	۱۸۰	۱	۷	
۱۹	۱۰۰	۰/۳	۱۰	
۲۰	۱۴۰	۰/۳	۱۰	
۲۱	۱۰۰	۰/۵	۱۰	
۲۲	۱۸۰	۰/۳	۱۰	
۲۳	۱۴۰	۰/۵	۱۰	
۲۴	۱۸۰	۰/۵	۱۰	
۲۵	۱۰۰	۱	۱۰	
۲۶	۱۴۰	۱	۱۰	
۲۷	۱۸۰	۱	۱۰	



شکل ۱- شماتیک راکتور پلاسما و متعلقات آن



شکل ۲- چیدمان آزمایش

حجم مولی هر مولکول گاز در شرایط STP تحت تاثیر فشار و دما مطابق رابطه ۱ محاسبه می گردد.

$$V_1 = V_2 \times \frac{p_a}{760} \times \left(\frac{273.15}{273.15 + t} \right) \quad (1)$$

محاسبات مربوط به ضریب تبدیل اکسید های نیتروژن ($X_{\text{Conversion NO}_x}$) مطابق فرمول ذیل انجام یافته

است.

کلیه واحدهای ورودی و خروجی در روابط بالا بر حسب میلی گرم در دقیقه محاسبه شده است (۱۷).

بر اساس مطالعات انجام یافته میزان رطوبت و اکسیژن در فرایندهای پلاسمای سرد^۱ معمولاً در حد ثابتی در واکنشهای تصفیه و تبدیل آلودگیهای اکسید نیتروژن موثر می باشد که بر همین مبنا میزان اکسیژن ۵٪ و رطوبت هوا ۱۰٪ در کلیه آزمایشهای ثابت گرفته شده است (۱۸ و ۱۹). در این تحقیق از جریان هوای با غلظت حجمی ۱۰۰ PPM_V از اکسیدهای نیتروژن (90%NO, 10%NO₂) و هواگذر ۵-۲ LPM استفاده شده است.

در تمام مراحل تجزیه و تحلیل داده ها پس از جمع آوری و دسته بندی توسط نرم افزارهای SPSS ver11 و Minitab 14 انجام گرفت به منظور آزمون فرضیه های تحقیق از آزمونهای T-Test, Correlation, Paired T-Test, Two-Way -ANOVA و گراف های دو و سه بعدی Minitab استفاده شده است.

نتایج

شناسایی عوامل موثر در تبدیل اکسیدهای نیتروژن^۲:
بر همکنش عوامل ثابت یعنی دما، اختلاف ولتاژ، سرعت فضایی و نسبت مولی پروپان بر متغیر پاسخ (تبدیل اکسیدهای نیتروژن) اساس آزمایشها این قسمت بوده است. با کمک نتایج به دست آمده می توان یک مدل بهینه از اثرات اصلی و یا ترکیب عوامل در تبدیل آلودگی ارایه نمود.
مطابق روش و استراتژی تحقیق، آزمون تحلیلی آنالیز واریانس چند طرفه^۳ با سطح اطمینان بیش از ۹۵٪ و سطح معنی داری کمتر از ۰/۰۵ بر روی تبدیل اکسیدهای نیتروژن (NO, NO_x) به عنوان متغیر پاسخ انجام یافته است. در کلیه آزمایشها در دو سطح، دما در محدوده ۱۸۰-۱۰۰°C، سرعت فضایی در محدوده ۱۱۵۰۰-۲۳۰۰۰ h⁻¹، ولتاژ در محدوده

V₂=حجم مولی گاز در شرایط اندازه گیری شده (T, Pa) بر حسب لیتر .

V₁=حجم مولی گاز در شرایط STP (273.15K, 760 mmHg) بر حسب لیتر .

P_a=فشار جریان سیال در سیستم بر حسب میلی متر جیوه
t=دمای جریان گاز در داخل سیستم بر حسب درجه سلسیوس
به منظور موازنه جرمی قبل و بعد از راکتور پلاσμα، کلیه غلظت های حجمی (PPM_V) مطابق رابطه زیر به غلظت جرمی تبدیل شده است.
(۲)

$$Mg_{min} = [PPM_v \times MW_{gr}] \times \left[\frac{Q_{STP}}{1000} \right]$$

Mg_{min}=دبی جرمی بر حسب میلی گرم در دقیقه

PPM = غلظت حجمی آلاینده بر حسب قسمت در میلیون

M_w=وزن مولکولی آلاینده بر حسب گرم

Q_{STP}=دبی حجمی سیستم بر حسب لیتر بر دقیقه در شرایط استاندارد

وزن مولکولی نسبی اکسیدهای نیتروژن (90%NO+10%NO₂) برابر رابطه ۳ محاسبه می شود (۱۵ و ۱۶).

$$MW_{MIX} = \sum_{i=n} [Volume \cdot Ratio \times MW_{gr}] \quad (۳)$$

ضریب تبدیل اکسید نیتروژن مطابق رابطه ۴ محاسبه می شود.
(۴)

$$NO_{Conversion}(\%) = \frac{NO_{IN} - NO_{OUT}}{NO_{in}} \times 100$$

ضریب تبدیل اکسیدهای نیتروژن به سایر محصولات دیگر غیر از NO_x مطابق رابطه ۵ محاسبه می شود.
(۵)

$$NO_x Conversion(\%) = \frac{NO_{X,IN} - NO_{X,OUT} - N_2O_{out}}{NO_{X,in}} \times 100$$

1-Non-thermal plasma

2-X_Conversion NO_x

3-General Linear Model_univariate(GLM)

Kv ۱۰-۵، نسبت مولی پروپان به اکسید های نیتروژن ۱-۰/۵
انتخاب شده است .
نتایج جدول ۲ نشان می دهد که عوامل دما، اختلاف ولتاژ و گاز احیا کننده بر تبدیل NO به طور معنی داری اثر گذار بوده است ($Pvalue \leq 0.05$). سرعت فضایی در محدوده h^{-1}

۲۳۰۰۰-۱۱۵۰۰ تأثیری معنی داری بر تبدیل آلودگی NOx نشان نداد ($Pvalue \geq 0.05$). سرعت فضایی بر تبدیل NOx در نقش هدف دوم تحقیق تأثیر معنی داری نشان می دهد ($Pvalue = 0.03$).

جدول ۲- نتایج سنجش تأثیر عوامل ثابت (دو سطح) بر تبدیل اکسید های نیتروژن.

آزمون تبدیل اکسیدهای نیتروژن (X-Conversion NO _x)			آزمون تبدیل اکسید نیتروژن (X- Conversion NO)			معیار اندازه گیری
میانگین اثر تبدیل	خطای استاندارد	P -value	P- value	خطای استاندارد	میانگین اثر تبدیل	محدوده آزمایش
۰/۰۵ ۰/۲۴	۰/۰۷	۰/۱۵۶	۰/۰۴	۰/۰۲	۰/۷۴ ۰/۶۵	۱۸۰ ۱۰۰
۰/۰۸ ۰/۴	۰/۰۷	۰/۰۰۳	۰/۷۶۳	۰/۰۲	۰/۶۹ ۰/۷۰	۲۳۰۰۰ ۱۱۵۰۰
۰/۱۳ ۰/۲۰	۰/۰۷	۰/۵۰۶	۰/۰۰۱	۰/۰۲	۰/۸۲ ۰/۵۶	۱۰ ۵
۰/۲۲ ۰/۱	۰/۰۷	۰/۲۷	۰/۰۲۷	۰/۰۲	۰/۷۴ ۰/۶۵	۱ ۰/۵
						نسبت مولی پروپان (C ₃ H ₈ /NO _x)

نتایج آنالیز عوامل اصلی و ترکیبی در آنالیز فاکتوریل در سه سطح (جدول ۳)، تأثیر عوامل اصلی را در تبدیل NO به ترتیب در دما، ولتاژ و نسبت مولی پروپان در سطح معنی داری نشان می دهد ($Pvalue \leq 0.05$). در تبدیل NOx تنها عامل

دما به طور معنی داری در تبدیل آلودگی اهمیت دارد ($Pvalue = 0.085$).

جدول ۳- نتایج اندازه گیری (three level factorial) محدوده سه عامل موثر برضریب تبدیل NO_x

آزمون تبدیل اکسیدهای نیتروژن (X-Conversion NO _x)			آزمون تبدیل اکسید نیتروژن (X- Conversion NO)			معیار اندازه گیری
میانگین اثر تبدیل	خطای استاندارد	P -value	P- value	خطای استاندارد	میانگین اثر تبدیل	محدوده آزمایش
۰/۴۶ ۰/۴۱ ۰/۲۶	۰/۰۶۲	۰/۰۸۵	۰/۰۰۰۱	۰/۰۵۴	۰/۷۱ ۰/۳۵ ۰/۴۹	۱۸۰ ۱۴۰ ۱۰۰
۰/۳۹ ۰/۴۱ ۰/۳۳	۰/۰۶۲	۰/۶۷	۰/۰۳۹	۰/۰۵۳	۰/۶۴ ۰/۴۴ ۰/۴۷	۱۰ ۷ ۵
۰/۴۵ ۰/۲۸ ۰/۴۰	۰/۰۶۲	۰/۱۵	۰/۰۹۸	۰/۰۵۳	۰/۵۹ ۰/۵ ۰/۵۳	۱ ۰/۵ ۰/۳
						نسبت مولی پروپان (C ₃ H ₈ /NO _x)

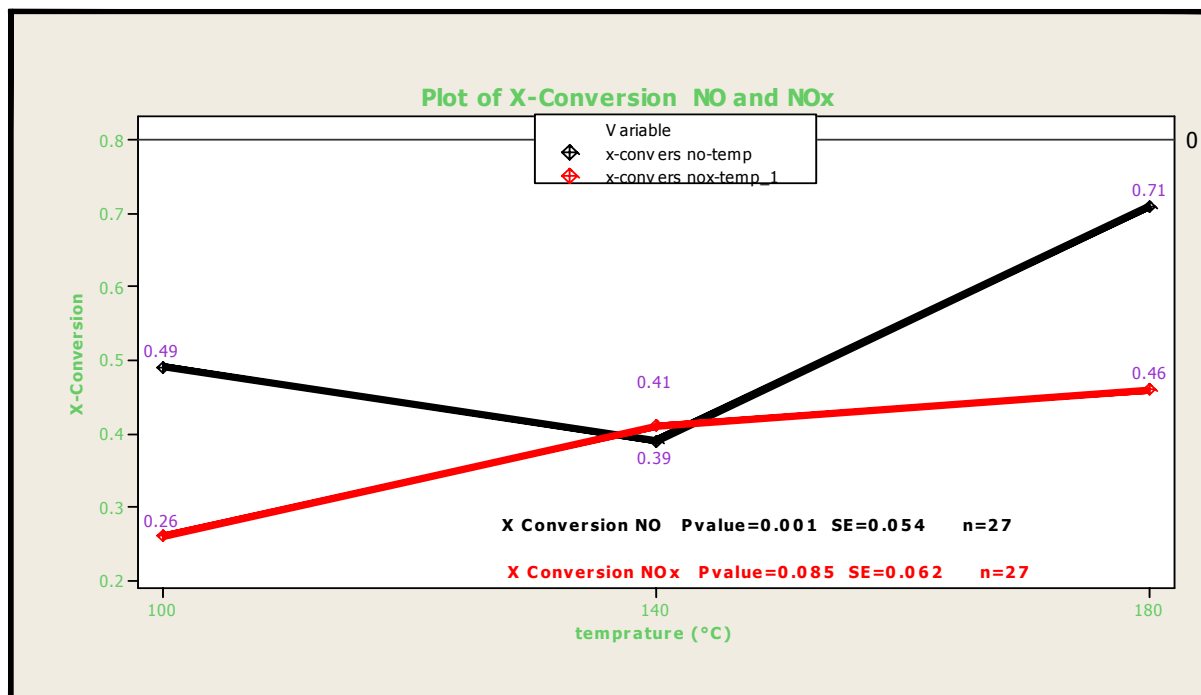
در شرایط یکسان ولتاژ و مصرف گاز پروپان، میزان گسترش و همگرایی ضریب تبدیل NO_x در نمودار ۳ نشان داده شده است همچنین ضریب تبدیل گاز NO در مقایسه با ضریب تبدیل گاز NO_x در شرایط آزمایش ها همواره در سطح بالاتری قرار گرفته است .

نتایج بررسی روند عوامل تاثیر گذار بر تبدیل اکسید های نیتروژن به طور جداگانه کورد بررسی قرار گرفت (نمودار ۴، ۵ و ۶).

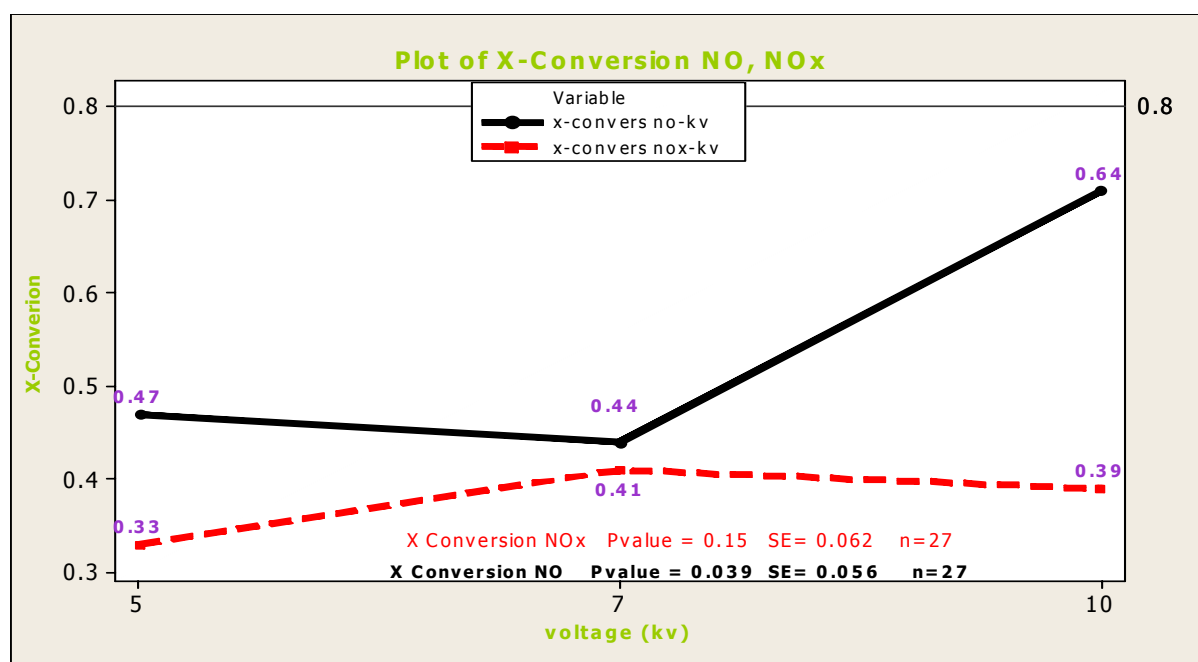
نتایج آزمایش ها در جدول ۴ نشان می دهد که شرایط بهینه در تبدیل NO و NO_x در دمای 180°C درجه سلسیوس می باشد در حالی که ولتاژ مصرفی و نسبت مولی گاز احیا کننده در فرایند تبدیل NO و NO_x متفاوت می باشد همچنین شرایط بهینه به دست آمده در ضریب تبدیل NO در مقایسه با NO_x از توان بیشتری برخوردار می باشد. همچنین در محدوده دمای 180°C و ولتاژ 10 KV از جریان متناوب ونسبت برابر از گاز پروپان و اکسید های نیتروژن ضریب تبدیل 0.7 و بیشتر برای NO به دست می آید (نمودارهای ۱ و ۲). فرایند تبدیل NO_x در آستانه تولید کرونا ($5/5\text{ KV}$) شروع و سپس با افزایش ولتاژ در 7 کیلو ولت به حداکثر ضریب تبدیل 0.41 می رسد (نمودار ۲).

جدول ۴- نتایج اندازه گیری (three level factorial) در تعیین شرایط بهینه تبدیل NO_x

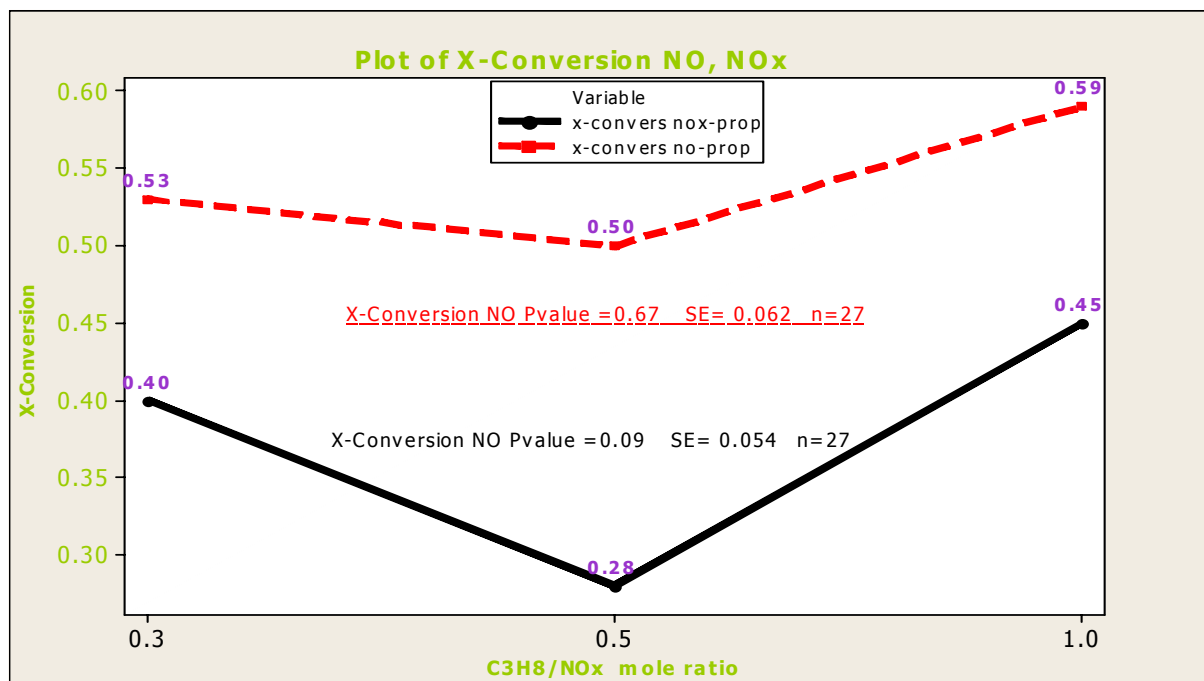
شرایط بهینه تبدیل اکسیدهای نیتروژن (X-Conversion NO_x)			شرایط بهینه تبدیل اکسید نیتروژن (X- Conversion NO)			معیار اندازه گیری
نسبت مولی پروپان ($\text{C}_3\text{H}_8/\text{NO}_x$)	اختلاف ولتاژ (KV)	دما (Temp)	نسبت مولی پروپان ($\text{C}_3\text{H}_8/\text{NO}_x$)	اختلاف ولتاژ (KV)	دما (Temp)	
۰/۳	۵	۱۸۰	۱	۱۰	۱۸۰	محدوده آزمایش
۰/۵۳			۰/۷۸			میانگین ضریب تبدیل
۰/۱۵			۰/۱۲			انحراف معیار (SD)



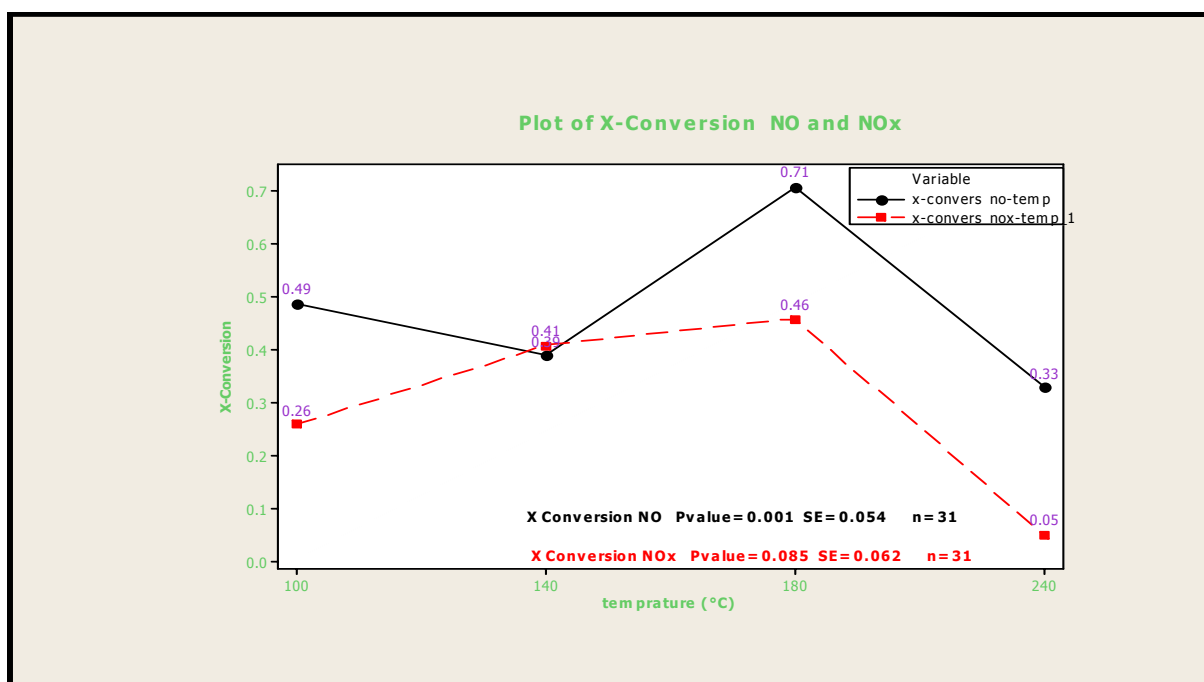
نمودار ۱- روند تاثیر درجه حرارت بر ضریب تبدیل NO و NOx در راکتور پلاسما.



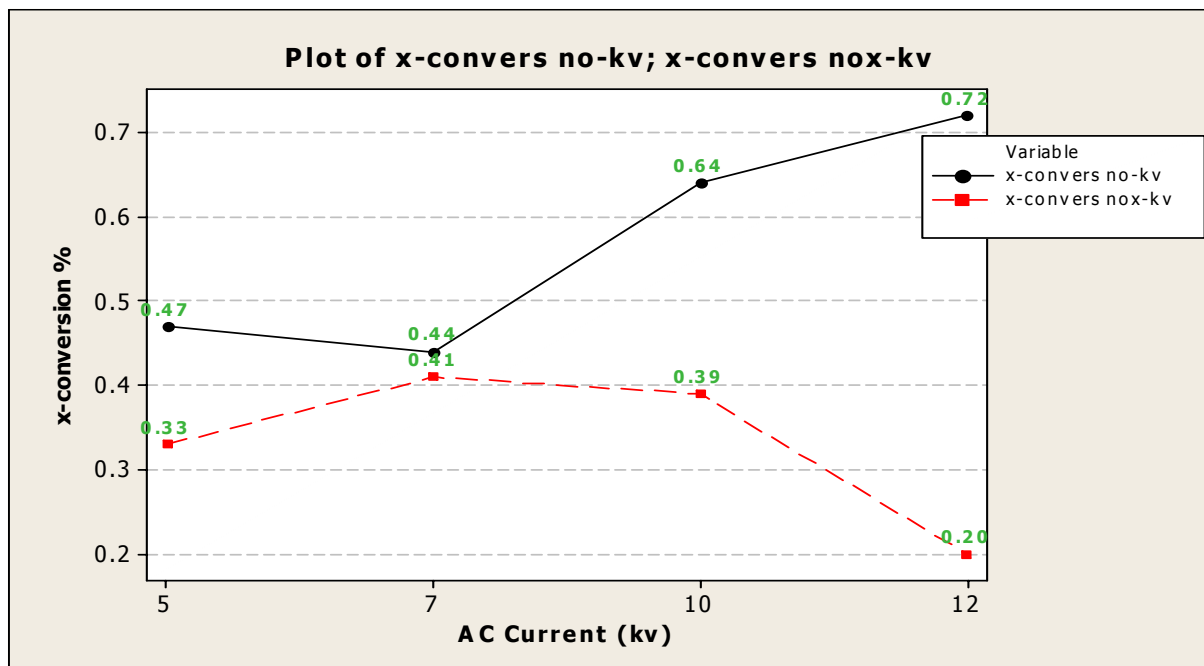
نمودار ۲- روند تاثیر ولتاژ بر ضریب تبدیل NO و NOx در راکتور پلاسما



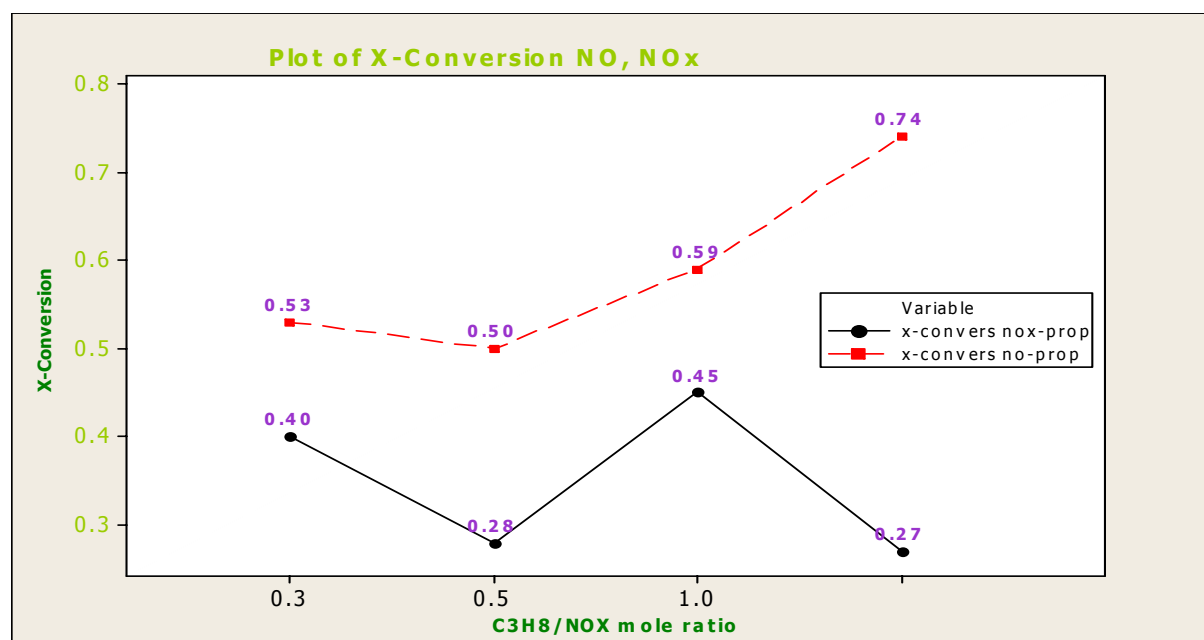
نمودار ۳- روند تاثیر نسبت مولی پروپان بر ضریب تبدیل NO و NOx در راکتور پلاسما



نمودار ۴- پیش بینی روند تاثیر درجه حرارت دردمای بالاتر از ۱۸۰ °C بر ضریب تبدیل NO و NOx در راکتور پلاسما



نمودار ۵- پیش بینی روند تاثیر ولتاژ در محدوده بالاتر از ۱۰ کیلوولت بر ضریب تبدیل NO_x و NO در راکتور پلاسما



نمودار ۶- پیش بینی روند تاثیر نسبت مولی پروپان بر ضریب تبدیل NO_x , NO در راکتور پلاسما

تفسیر نتایج

در این تحقیق اثرات متقابل چهار عامل مهم و تاثیر گذار احتمالی بر تبدیل آلودگی اکسید های نیتروژن به طور هم زمان بررسی و مطالعه شده است. طرح آزمایش ها در دو سطح به منظور شناسایی و اطمینان از محدوده هر عامل نشان می دهد که عوامل ولتاژ، دما و نسبت مولی پروپان در محدود های مورد بررسی در تبدیل NO, NOx موثر می باشند.

در حالی که سرعت فضایی هم نسبت به سطوح مورد آزمایش و هم نسبت به سه عامل ثابت دیگر تاثیر قابل ملاحظه ای را در تبدیل اکسید نیتروژن نشان نداد (جدول ۲). نتایج تجزیه و تحلیل داده ها در طرح آزمایش های تبدیل گاز NO نشان می دهد که شرایط بهینه به منظور تبدیل NO به N_2 و O_2 و NO_2 در دمای 180°C و نسبت مولی برابر پروپان و اکسید های نیتروژن با ولتاژ ۱۰ کیلو ولت می باشد ($X_{\text{conversion}}=0.78 \text{ SD}=0.12$)

در حالی که شرایط بهینه برای تبدیل و تصفیه NOx دمای 180°C ، نسبت مولی گاز پروپان به اکسید های نیتروژن برابر 0.3 با ولتاژ ۵ کیلو ولت نشان داد ($X_{\text{conversion}}=0.53 \text{ SD}=0.15$).

بنابراین می توان گفت از میان عوامل اصلی؛ دما، پروپان و ولتاژ به طور معنی داری شرایط بهینه ای را جهت تبدیل و تصفیه آلودگی های NO ، NOx فراهم نموده اند. نتایج جدول ۳ و ۴ همچنین نمودارها ۱ و ۲ با سطوح معنی داری کمتر از 0.05 موید این موضوع می باشند همچنین به دلیل پایداری بالا و دو مرحله ای بودن فرایند اکسیداسیون و احیای در تبدیل NOx حداکثر ضریب تبدیل تحت شرایط دما به طور معنی داری با ضریب 0.53 حاصل شده است (جدول ۴)

عامل سرعت فضایی به دلیل وابسته بودن به شرایط دمایی و همچنین اثر ضعیف آن در تبدیل گاز اکسید نیتروژن از آزمایش های نهایی حذف شد.

پیش بینی روند تاثیر عوامل موثر بر تبدیل NOx توسط آزمایش ها در سطح چهارم بررسی شد. نتایج نشان

می دهد که عامل دما در محدوده بالاتر از 180°C درجه سانتی گراد به دلیل تبدیل NO_2 به NO و همچنین سوختن هیدرو کربن های احیای کننده باعث کاهش تبدیل اکسید های نیتروژن می گردد (نمودار ۴). افزایش میزان ولتاژ به دلیل تحریک بیشتر مولکول های NO, NO_2 منجر به تشکیل N_2O می گردد که این پدیده به طور مستقیم باعث افزایش تبدیل NO و کاهش تبدیل NOx می گردد (نمودار ۵). افزایش مصرف گاز احیای کننده با تشکیل یون های نیتريد و نیتريت همراه است که در نقش عوامل مداخله گر مثبت در آنالیز NOx به شکل کاهش تبدیل NOx نمود پیدا می کند (نمودار ۶) (۲۰). مهم ترین نتایج قابل ارایه این پژوهش بشرح ذیل می باشد:

- ۱- فرایند پلاسما در تبدیل NO به عنوان سهم عمده (90%) NOx توسط نوع کرومای با مانع دی الکتریک (DBD) در شرایط اتمسفریک و در حضور گاز احیای کننده پروپان با ضریب تبدیل 0.78 عمل می کند.
- ۲- فرایند مستقیم NOx به $\text{N}_2 + \text{O}_2$ در راکتور پلاسما به دلایل ذیل با ضریب تبدیل ضعیف تر انجام گرفت.
- نیاز به دو واکنش اکسیداسیون و احیا به طور هم زمان.
- تفاوت زمان ماند لازم بین NO_2 با NO در حجم محدّد پلاسما پایداری بیشتر NO_2 در مقایسه با مولکول های فعال NO .
- ۳- عدم تطابق و یا همگرایی ضعیف بین روند تبدیل NOx و NO باعث شده تا در امر تصفیه مستقیم NOx به مولکول های خنثی و غیر سمی N_2 و O_2 سیستم پلاسما در نقش یک تصفیه کننده اولیه (Pretreatment) عمل کند.
- ۴- بر خلاف انواع دیگر فرایندهای تولید پلاسما به دلیل شکل هندسی دی الکتریک و نحوه قرار گرفتن آن در راکتور هیچ گونه ارتباط بین آلایندهای خورنده

- of Dilute Nitrogen Oxide Mixtures"; Ind Eng Chem Res 43, P.P. 2315-2323.
- 4- Europe ECF., (2007) "Convention on Long-range Transboundary Air Pollution", Economic Commission, P.P. 8-28
 - 5- Quality IDemo, (2000), "Technical Support Document (TSD) for a Minor Source Operating Permit Renewal", *Operating Permit Renewal* VOL 6, P.P. 1-13.
 - 6- Ighigeanua. D., Martina. D., Zissulescub. E., Macarieb. R., Oproiua. C., (2005), "SO₂ and NO_x removal by electron beam and electrical discharge induced non-thermal plasmas", *vacuum*; 77, P.P. 493-500.
 - 7- Chae J-O., (2003), "Non-thermal plasma for diesel exhaust treatment", *Journal of Eletrostatics*, 27(3-4), P.P. 251-262.
 - 8- Miessner. H., Rudolph. R., Hammerb. R., (2002) "NO_x removal in excess oxygen by plasma-enhanced selective catalytic reduction", *Catalysis Today*, 75, P.P. 325-330.
 - 9- Nam Shin. D., Jae Won H., (2000) "Detection of OH(A₂S⁺) and O(1D) Emission Spectrum Generated in a Pulsed Corona Plasma". *Bull Korean Chem Soc*, 21, 228, P.P. 228-232.
 - 10- Nozaki, K., (2002), "Ultrashort pulsed barrier discharges and applications", *Pure Appl. Chem*, 74(3), P.P. 447-452.
 - 11- Likhanskii, A.V., Macheret. S.O., (2007), "Optimization of Dielectric Barrier Discharge Plasma Actuators Driven By Repetitive Nanosecond Pulses", 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit
- با بدنه اصلی راکتور (آند) وجود ندارد لذا از نظر حفاظت در برابر خوردگی و نگه داری سیستم مزیت ویژه‌ای به حساب می‌آید.
- ۵- به دلیل پایین بودن ضریب تبدیل اکسید های نیتروژن (X-Conversion NO_x) در خروجی راکتور پلاسما (۰/۵۴) جهت تکمیل اکسید های نیتروژن خروجی راکتور می‌توان از یک واسطه با پوشش کاتالیست انتخابی (ژئولیت ها و یا شستشوی شیمیایی) استفاده نمود.
 - ۶- به دلیل حداقل استفاده از تجهیزات، مواد و لوازم مکانیکی در طراحی و ساخت راکتور DBD، تولید گازهای غیر سمی (N₂, O₂, CO₂, H₂O) با مصرف حداقل انرژی، می‌توان از این تکنیک با عنوان فن آوری پاک نام برد.
- ### سپاس‌گزاری
- از همکاری و مساعدت مسئول محترم آزمایشگاه بهداشت حرفه‌ای و محیط جناب آقای مهندس اردلان سلیمانیان و همچنین مدیرعامل محترم مجتمع پتروشیمی بندر امام جناب آقای مهندس عادل نژاد سلیم و همکاران محترم مهندسی تولید آن مجتمع سپاس‌گزاریم.
- ### منابع
- 1- Meyer. A. Oh., Becker. A., Keller. D., Schroder. K., Conrads. J., (1999) "Design of an UHV reactor system for plasma surface treatment of polymer materials", *Surface and Coatings Technology*; 116-119: P.P. 1006-1.
 - 2- Chang. TC., (1999) "Plasma Surface Treatment In Composites Manufacturing", *Industrial Technology*; Volume 15, (Number 1); P.P. 1-7.
 - 3- Gui-Bing. Z., Ovid. A., Radosz. M., (2004) "Nonthermal Plasma Reactions

- 17- Jinhai Niu. XY., Aimin. Z., Lingling S., Yong Xu, b (2006), "Plasma-assisted selective catalytic reduction of NO_x by C₂H₂ over Co-HZSM-5 catalyst Communications, Volume 7(5) P.P. 297-301.
- 18- Dors JM. M., (2005), "Optimisation of streamer pulse repetition rate in a corona discharge used for NO_x removal, in center of plasma and laser engineering. *Polish Academy of Sciences*, Poland, P.P. 1-4.
- 19- Jan Kašpar .PF., Hickey.H.(2003), "Automotive catalytic converters". *Catalysis Today*, 77, P.P. 419-449.
- 20- Hassouni K., (2000), "Consequences of soot particle on the plasma remediation of NO_x in the presence of hydrocarbons", In: Engineering, University of Illinois. Department of Electrical and Computer Engineering.
- Princeton University, Princeton, New Jersey.*
- 12- Mehul. P., Patel, TTN., (2007), "Scaling Effects of an Aerodynamic Plasma Actuator. *45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Princeton University, Princeton, New Jersey.*
- 13- Rusanov.V.D., (1994)" Theoretical basis of non-equilibrium near atmospheric pressure plasma chemistry", *Pure & Appl Chem* 66(6), P.P. 1267-1274.
- 14- Van Veldhuizen. E.M., (2006) "Corona discharges, fundamentals and diagnostics" *Proc XVI Int Conf*, paper C48.
- 15- <http://WWW.AUS-eTUTE.COM.AU/index.html>, 2007.
- 16- <http://www.grc.nasa.gov/WWW/K-12/airplane/mach.html> Mach, Glenn Research Center, 2007.