بررسی کارآیی حذف فتوکاتالیستی بخار تولوئن در بستر زئولیت Y آغشته به نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم

محمدجواد جعفری[۱]، حسن ایروانی*[۲]، رضوان زنده‌دل[۳]، سهیلا خدا کریم[۴]، حسین شجاعی فرح‌آبادی[۵]

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۰/۲۸ تاریخ ویرایش: ۹۶/۱۱/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۲/۰۶

چکیده

زمینه و هدف: با توجه به گسترش آلودگی هوا به ترکیبات آلی فرار، نیاز حیاتی به یک فناوری جدید دوستدار محیط‌زیست برای حذف این آلاینده‌ها از جریان هوا موردعلاقه همگان است، فرایندهای فتوکاتالیستی ازجمله این فرایندها به شمار می‌آیند، فرایند های فتو کاتالیستی ممکن است در آینده به‌عنوان یک تکنولوژی جدید و امیدوارکننده برای حذف بخارات حلال‌های آلی فرار از جریان هوا مورد استفاده قرار گیرد. هدف از این پژوهش حذف فتوکاتالیستی تولوئن با استفاده از زئولیت Y آغشته به نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد.

روش بررسی: پس از تهیه تجهیزات و مواد اولیه، ابتدا نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر روی بستر زئولیت به روش تلقیح مرطوب بارگذاری و مقدار دو گرم از بستر تهیه‌شده در راکتور مجهز به تابنده فرابنفش قرار داده شد. سپس به کمک سیستم تراکم ساز دینامیک، تراکم‌های ۵۰، ۱۵۰ و ۳۰۰ پی پی ام تولوئن تهیه و در دبی ۱ لیتر بر دقیقه به راکتور تزریق شد. در مرحله پایانی با اندازه‌گیری تراکم ورودی و خروجی از راکتور کار آیی جذب و حذف فتوکاتالیستی بستر آماده‌شده موردبررسی قرار گرفتد.

یافته‌ها: عکس‌ها و گراف‌های به دست آمده از دستگاه XRD و SEM-EDAX نشان داد که نانو ذرات به‌خوبی بر روی سطح بیرونی و خلل و فرج بستر نشسته‌اند. از طرفی در تعیین کار آیی بستر معلوم شد که با افزایش تراکم ورودی تولوئن از ۵۰ به ۳۰۰ پی پی ام کار آیی حذف فتوکاتالیستی بستر کاهش می‌یابد و همچنین میزان کار آیی حذف در تراکم‌های ۵۰، ۱۵۰ و ۳۰۰ پی پی ام به ترتیب ۵۰، ۴۸ و ۲۰ درصد به دست آمد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که استفاده از بستر زئولیت آغشته به نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بستری مناسب جهت حذف فتوکاتالیستی تولوئن از جریان هوا به‌ویژه در تراکم‌های ۵۰ تا ۳۰۰ پی پی ام نمی‌باشد. با توجه به هزینه‌های راهبری پایین آن نسبت به سایر روش‌های کاتالیستی توصیه می‌شود در این زمینه مطالعات تکمیلی انجام شود.

کلیدواژه‌ها: : تولوئن، حذف فتوکاتالیستی، نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، زئولیت Y.

مقدمه

یکی از پیامدهای رشد سریع و روند رو به افزایش گسترش صنایع انتشار آلاینده‌های جوی و زیست‌محیطی می‌باشد که در پی آن مشکلات بسیاری چون گرم شدن کره زمین، تخریب لایه ازون، باران‌های اسیدی، تابش‌های فرابنفش را به وجود آورده است. ترکیبات آلی فرار (VOCs) گروهی از این آلاینده‌ها هستند که شایع‌ترین آلاینده‌های منتشرشده از صنایع شیمیایی، پتروشیمی، دارویی، مواد ساختمانی و چاپ در هوا می‌باشند. اکثر ترکیبات آلی فرارسمی و یا حتی سرطان‌زا بوده (مانند بنزن) و منابع اصلی واکنش‌های فتوشیمیایی جو به شمار می‌روند که منجر به خطرات زیست‌محیطی متفاوت می‌شوند [۱]. ترکیبات آلی فرار، ترکیباتی بسیار متنوع و پراکنده هستند، که می‌توانند طبیعی یا ساخته دست بشر باشند [۲]. بیشترین کاربرد تولوئن در صنعت به‌عنوان حلال می‌باشد، سازمان‌های مختلفی که تعیین حدود مجاز مواجهه با مواد شیمیایی را مطالعه می‌نماید، اعداد و ارقام متفاوتی را برای تولوئن اعلام نموده‌اند که در این میان کمیته فنی بهداشت حرفه‌ای ایران حد مجاز یک نوبت‌کاری را ۲۰ppm اعلام کرده است.

از طرفی با توجه به گسترش آلودگی زیست‌محیطی

۱- استاد، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران.

۲- (نویسنده مسئول) گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران. irvanih91@gmail.com

۳- استادیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران.

۴- گروه اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران.

۵- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

در مقیاس جهانی نیاز حیاتی به یک تکنولوژی و فرایند جدید دوستدار محیطزیست افزایش‌یافته است. اکسیداسیون فوتوکاتالیستی به کمک پرتو فرابنفش و با استفاده از کاتالیزورهایی مانند دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به‌عنوان یک تکنولوژی جدید و امیدوارکننده برای کنترل ترکیبات آلی فرار در نظر گرفته می‌شود. در بین مواد کاتالیزورها، دی اکسید تیتانیو م مؤثرترین فتوکاتالیست می‌باشد که بیشترین تابش جذب شده و به طبع فعالیت فتوکاتالیستی آن در محدوده ۳۵۰ نانومتر (UVA) می باشد [۳]. دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل پایداری فیزیکی و شیمیایی، مصرف کم انرژی و راهبری در دمای اتاق، اقتصادی بودن، مقاومت در برابر خوردگی، بی‌اثر و غیر سمی بودن در مصارف فوتوکاتالیستی به‌صورت گسترده مورداستفاده قرار می‌گیرد. امروزه به‌منظور ارتقاء و افزایش کار آیی تجزیه و حذف آلاینده‌های گازی، استفاده از سیستم تلفیقی، شامل فن‌آوری جذب و فن‌آوری فتوکاتالیست موردتوجه بوده و موضوع پژوهش محققان می‌باشد [۳، ۴].

به‌طور معمول در فرایندهای فتوکاتالیستی نانو ذرات به‌عنوان کاتالیزور بر روی بسترهای جاذب با سطح ویژه بالایی بارگذاری می‌شوند که این بسترها علاوه بر جذب آلاینده‌ها، به کمک این نانو ذرات بارگذاری شده آن‌ها را حذف و تبدیل به ترکیبات ثانویه می‌کنند. این بسترها یک سری از خواص و ویژگی‌های با ارزشی چون فرایندهای جذب، سطح ویژه بالا، ساختارمتخلخل، اسیدیته، توزیع یکنواخت خلل و فرج، مقاومت خوب در برابر دمای بالا و بهبود انتخاب پذیری را از خود نشان می‌دهند[۵]، در بین بستر های موجود در بازار بسترهای متخلخل مانند زئولیت سطوح ویژه بالایی دارند و دارای ظرفیت جذب سطحی زیادی می‌باشند. از این بسترها در سیستم‌های پالایش هوا جهت جذب سطحی آلاینده های گازی یا ترکیبات معطر بسیار استفاده می‌شود[۶، ۷]. زئولیت‌های سنتزی به خاطر خصوصیات ساختاری ثابت و همچنین ناخالصی کم‌تر نسبت به زئولیت‌های طبیعی کاربرد بیشتری در صنایع دارند. نوع قطبیت بستر و آلاینده نقش مهمی در فرآیند جذب سطحی دارند و در بین زئولیت های مصنوعی، زئولیت Y به دلیل نسبت Si/Al متوسط و بالا (۱۰۰-۲) جزو زئولیت های غیرقطبی تقسیم بندی می‌شوند. زئولیت Y با پور سایز بزرگ در حد ۰/۶ -۰/۸ میکرومتر و ۱۲ حلقه‌ای می‌باشد. این گروه از زئولیت‌ها ازلحاظ ریخت شناختی جزو خانواده فوجاسیت با علامت اختصاری FAU به شمار می‌رود [۸]. زئولیت Y جزو پرمصرف‌ترین زئولیت‌های مصنوعی در صنعت به شمار می‌رود و استفاده از آن به‌عنوان کاتالیست در سال ۲۰۰۸ میلادی حدود ۳۰۳۰۰۰ تن تخمین زده‌شده است[۵].

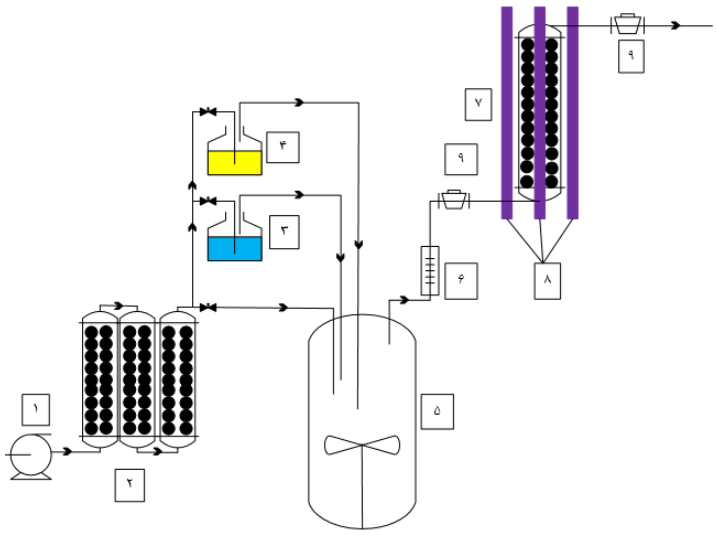
در پژوهشی ZOU و همکاران به حذف ترکیبات آلی فرار با استفاده از نانو ذرات TiO_2 تثبیت‌شده بر روی سیلیس متخلخل پرداخته‌اند. در این مطالعه نشان داده شد، تولوئن که به‌عنوان شاخص ترکیبات آلی فرار در نظر گرفته‌شده بود با مکانیسم جذب و اکسیداسیون کاتالیتیکی حذف می‌گردد. نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد که با افزایش سطح، میزان کار آیی حذف افزایش می‌یابد [۹]. در یک پژوهش، Ghiaci و همکاران به جذب ترکیبات تولوئن، بنزن و فنول بر روی یک بستر زئولیتی پرداختند. این پژوهش نشان داد که میزان جذب در تراکم‌های ۹۵ گرم بر لیتر برای تولوئن، بنزن و فنول به ترتیب ۲۸۰۰، ۴۸۰۰، ۵۹۰۰، میلی‌گرم بر کیلوگرم جاذب می‌باشد[۱۰].

با توجه به اثرات مخرب انسانی و محیط زیستی ترکیبات آلی فرار، کاهش و کنترل این ترکیبات امری ضروری به نظر می‌رسد. هدف از پژوهش حاضر، حذف فتوکاتالیستی تولوئن با استفاده از زئولیت Y آغشته به نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد.

روش بررسی

مواد و ترکیبات شیمیایی: زئولیت HY مورداستفاده در این مطالعه ساخت کشور چین و دارای اندازه ذرات ۰/۵ تا ۱ میلی‌متر و نسبت Si/Al۸= بود که از فروشگاه ایران زئولیت خریداری گردید، تولوئن (C6H5-CH3، MW ۹۲/۳=) بکار رفته در تهیه تراکم‌های آزمایشگاهی با خلوص ۹۹٪/۸ از کمپانی مرک آلمان و

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]



شکل ۱- چیدمان پایلوت آزمایشگاهی: ۱- پمپ دمنده ۲- ستون های جاذب بخارات آب و سایر آلاینده ها ۳- ظرف حاوی آب ۴- ظرف حاوی تولوئن ۵- مخزن اختلاط ۶- روتامتر ۷- راکتور ۸- لامپ های UV نصب شده در مرکز راکتور و اطراف آن ۹- شیر نمونه برداری

نانوذارت اکسید تیتانیوم بارگذاری شده از شرکت Degussa آلمان تهیه شد. برای بارگذاری نانو ذرات و تهیه بستر از آب دوبار تقطیرشده استفاده گردید. راکتور مورداستفاده (شکل ۱) در آزمایش‌ها از جنس کوارتز به طول ۲۲ سانتیمتر، قطر خارجی ۲۲ میلی‌متر و قطر داخلی ۲۰ میلی‌متر، دارای یک ورودی از قسمت پایین و یک خروجی در جهت عکس از قسمت بالای آن بود به‌گونه‌ای که یک لامپ فرابنفش در داخل (مرکز راکتور) و سه لامپ دیگر در قسمت بیرونی راکتور قرار می‌گرفت. همانطور که ذکر شد بیشترین فعالیت فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم در محدوده‌ی ۳۵۰ نانومتر می‌باشد لذا در این پژوهش نیز از سه لامپ۶ وات در اطراف و یک لامپ ۸ وات در مرکز راکتور (ساخت شرکت OSRAM آلمان) که طول‌موجی در دامنه ۳۶۵±۱۰ نانومتر را تولید می‌کردند، استفاده شد. همچنین شدت تابش لامپ‌ها در این پژوهش به وسیله دستگاه سنجش پرتو فرابنفش شرکت SIBATA مدل UV3 تعیین شد که شدت آن برابر با ۹۸μw/cm2 بود.

بارگذاری نانو ذرات و آماده‌سازی بستر: در این پژوهش از نسبت بارگذاری ۵ درصد وزنی نانوذره به بستر استفاده شد[۱۱]. برای بارگذاری نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم (NANO-TiO2-P25 تهیه‌شده از شرکت Degussa آلمان) بر روی بستر زئولیت Y از روش تلقیح مرطوب استفاده شد که در این روش ۲۵۰ میلی گرم دی‌اکسید تیتانیوم برداشته و در داخل ارلن ریخته شد، جهت ایجاد سوسپانسیون یکنواخت به مدت ۴۰ دقیقه در داخل دستگاه التراسونیک قرار داده و در مرحله بعد ۴۷۵۰ میلی گرم زئولیت به سوسپانسیون حاوی نانو ذرات اضافه و در دستگاه شیکر تحت دمای ۳۲±۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۸ ساعت قرار داده شد تا نانو ذرات به درون منافذ و کانال‌های زئولیت نفوذ کنند. پس از گذشت این زمان با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ و قیف بوخنر سوسپانسیون بستر و نانو ذرات را صاف‌کرده و با آب مقطر شستشو داده شد. سپس بستر آماده‌شده در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک و به مدت ۴ ساعت با دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد[۱۲].

روش‌های تعیین ویژگی‌های بستر: برای تعیین فاز، عناصر سازنده بستر و تائید حضور نانو ذرات بر روی

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

بستر از الگوی پراش پرتو X استفاده شد. برای ثبت الگوی پراش پرتو X از دستگاه STOE-STADV استفاده شد (طول‌موج تابشی این دستگاه ۱/۵۴ آنگستروم با مولد ۴۰Kv، ۴۰mA می‌باشد) نمونه زئولیت در ۸۰- ۱ = ۲θ اسکن شد و سپس به کمک نرم افزار Xpert, v 1.0d طیف ها مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن، تعیین سطح ویژه و اندازه حفرات از دستگاه Quantachrome Chem BET استفاده گردید. در این روش با اندازه‌گیری فشار گاز ازت تزریق‌شده به داخل اجسام، میزان سطح جذب ویژه اندازه‌گیری می‌شود.

برای عکس‌برداری از خلل و فرج و شناخت ساختار سطح بستر و نانو ذرات بارگذاری شده از دستگاه ۳۵۰۰ SEM Hitachi su و همچنین تعیین عناصر موجود در بستر از دستگاه edax Ametek با ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۵ Kv و در بزرگنمایی‌های ۲۵۰۰ و ۵۰۰۰ استفاده شد[۱۳].

روش آنالیز تولوئن و تراکم سازی در فاز دینامیک: با توجه به اینکه تهیه تراکم‌های موردنظر جهت انجام آزمایش به‌صورت دینامیک و انجام آزمایش‌های کار آیی حذف زمان‌بر بوده و نیاز به اندازه‌گیری‌های متعددی در حین کار دارد، امکان استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی غیرممکن بود، به همین جهت از دستگاه قرائت مستقیم مدل Tiger ساخت کمپانی ION انگلستان برای فراهم نمودن سرعت عمل و اندازه‌گیری در زمان‌های مختلف استفاده شد.

جهت اطمینان از صحت و دقت دستگاه قرائت مستقیم نیز ابتدا نمونه‌های استاندارد تولوئن با تراکم‌های مشخص (۵۰، ۱۵۰ و ۳۰۰ پی پی ام) در کیسه نمونه‌برداری ساخته شد و در مرحله بعد تراکم این نمونه‌ها به کمک دستگاه گاز کروماتوگرافی و دستگاه قرائت مستقیم سنجش گردید و درنهایت منحنی کالیبراسیون آن رسم شد.

روش تراکم سازی در این پژوهش، روش اشباع بخار بود که روشی بسیار ارزان و در دسترس برای تولید پیوسته تراکم‌های مشخصی از گاز به‌حساب می‌آید [۱۴] . برای تراکم سازی به کمک یک پمپ دمنده هوا را با دبی یک لیتر بر دقیقه به ظروف حاوی سیلیکاژل و زغال فعال جهت زدودن ناخالصی های فرار و رطوبت هدایت کرده و در مرحله بعد هوای پاک را به سه بخش تقسیم کرده که به ترتیب یک مسیر به ایمپینجر حاوی تولوئن هدایت شد که در این ظرف تولوئن طی فرایند تبخیر سطحی متصاعد شده و هوای آلوده به بخارات تولوئن به محفظه اختلاط هدایت می‌شد. جهت مستقل بودن تبخیر تولوئن از دمای محیط، دمای ایمپینجر حاوی تولوئن به طور پیوسته توسط سنسور قرائت و کنترل می شد. مسیر دوم مستقیم به محفظه اختلاط کامل و مسیر سوم به داخل ایمپینجری که حاوی آب مقطر بوده و میزان رطوبت را تنظیم می‌گرد، هدایت می‌شد، در داخل محفظه اختلاط کامل کلیه جریان های هوای وارده به‌وسیله فن با هم مخلوط شده و جریان هوایی با تراکم مشخصی از تولوئن تهیه می شد.

انجام تست های فتوکاتالیستی: با توجه به مطالعات مشابه جهت بررسی کار آیی حذف فتوکاتالیستی بستر، ۲ گرم از بستر آماده‌شده را در راکتور قرار داده و هوای آلوده به تولوئن در غلظت‌های مشخص (۵۰، ۱۵۰ و ۳۰۰ پی پی ام)، تحت شرایط رطوبت ورودی ۴۰ درصد، دبی ۱ لیتر بر دقیقه و دمای هوای ۲±۲۳، از روی بستر عبور داده شد [۴، ۱۵، ۱۶].

در تعیین فعالیت فتوکاتالیستی لامپ فرابنفش از همان لحظه ورود تولوئن به راکتور روشن بود و از لحظه t=۰ تا زمانی که غلظت خروجی راکتور ثابت گردید در راکتور فرایند جذب و حذف به‌صورت هم‌زمان در حال انجام بودند، اما پس از اشباع بستر و ثابت شدن غلظت خروجی فقط فعالیت کاتالیستی در حال انجام بود. همچنین برای تعیین ظرفیت جذب در نقطه شکست جاذب از فرمول شماره ۱ استفاده شد[۱۷]. با توجه به مطالعات مشابه نقطه شکست زمانی در نظر گرفته شد که در آن غلظت خروجی ۰٫۰۵٪ غلظت ورودی به بستر بود[۱۸].

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

$$q = \frac{Q}{m}\int_{t=0}^{t}(C_0 - C_t)dt \qquad (1)$$

q = ظرفیت جذب جاذب در نقطه شکست (میلی‌گرم بر گرم)

m = جرم جاذب (گرم)

Q = میزان جریان هوای عبوری از بستر جذب (مترمکعب بر دقیقه)

t = زمان (ساعت)

C0 = غلظت آلاینده ورودی (میلی‌گرم بر مترمکعب)

Ct = غلظت در زمان t (میلی‌گرم بر مترمکعب)

پس از ثابت شدن غلظت خروجی برای تعیین کارایی حذف نیز از فرمول زیر استفاده شد:

$$D\% = \frac{Cout}{cin} \times 100$$

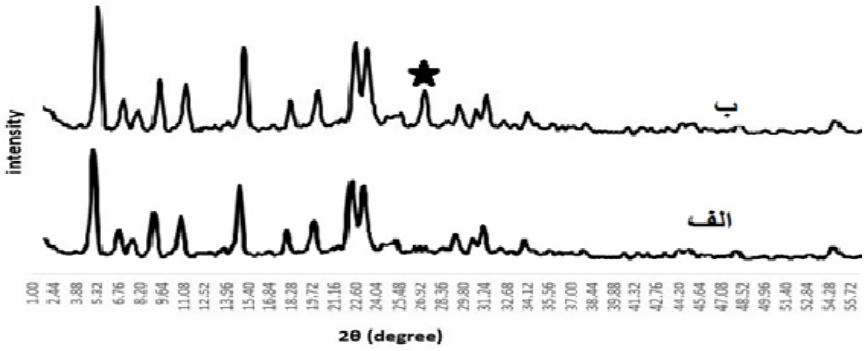
D: کارایی حذف (درصد)

C_{out}: غلظت خروجی از راکتور (ppm)

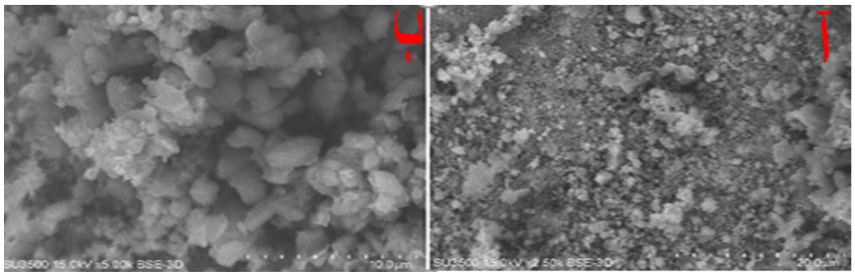
C_{in}: غلظت ورودی به راکتور (ppm)

یافته‌ها

ویژگی‌های ساختاری بستر: الگوی پراش پرتوایکس زئولیت سنتزی Y (الگوی الف) و زئولیت سنتزی Y آغشته با نانو ذرات اکسید تیتانیم (الگوی ب) در محدوده بین ۱ تا ۵۶ درجه در شکل ۲ آورده شده است. پیک مربوط به دی‌اکسید تیتانیوم بر روی پراش (ب) با ستاره مشخص‌شده است که این پیک نشانگر بارگذاری نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر روی بستر می‌باشد[۱۹]. تصاویر تهیه‌شده با دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM) در بزرگنمایی‌های مختلف در شکل ۳ آورده شده است که در این تصاویر سطح و حفرات بستر به خوبی قابل مشاهده می‌باشد. برای تعیین نوع و درصد عناصر اصلی موجود در بستر از دستگاه SEM-EDAX استفاده شد که نمودار مربوط به این آنالیز در شکل ۴ آمده است. از نتایج حاصل از EDAX می‌توان دریافت که نانو ذرات اکسید تیتانیوم بر روی بستر زئولیت Y نشسته است. همچنین نتایج حاصل از آزمایش BET برای نمونه زئولیت Y نشان داد که زئولیت Y مورداستفاده دارای سطح ویژه ۵۳۸ مترمربع بر هر گرم

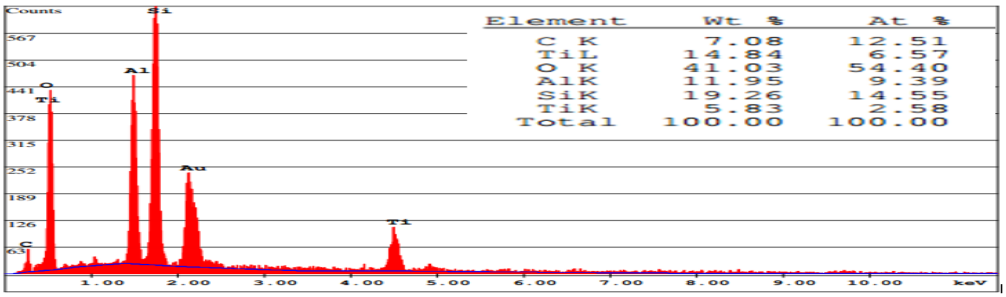


شکل ۲- الگوی پراش پرتو X

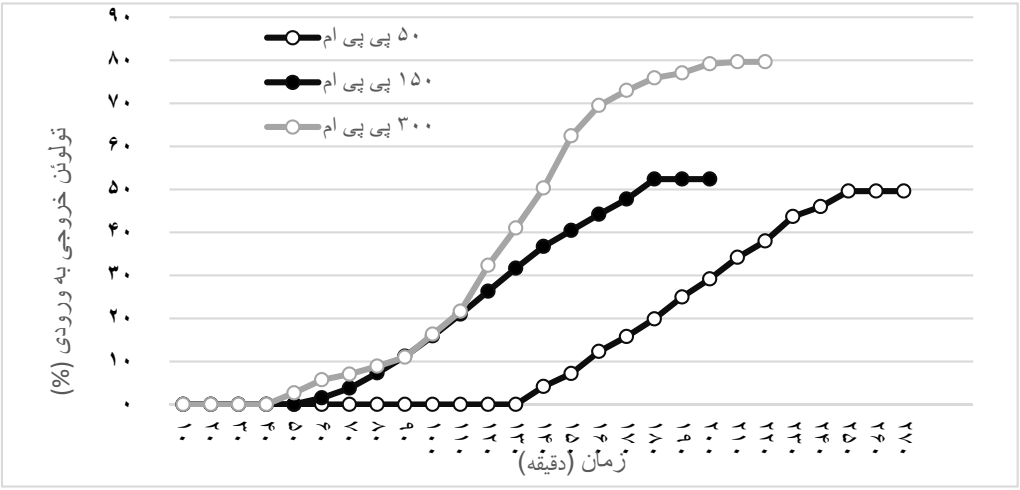


شکل ۳- تصاویر SEM بستر زئولیت Y آغشته به نانو ذرات TiO_2 . آ) بزرگنمایی ۲۵۰۰ ب) بزرگنمایی ۵۰۰۰

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]



شکل ۴- نتایج آنالیز EDAX انجام‌شده بر روی بستر زئولیت Y آغشته به نانو ذرات TiO_2



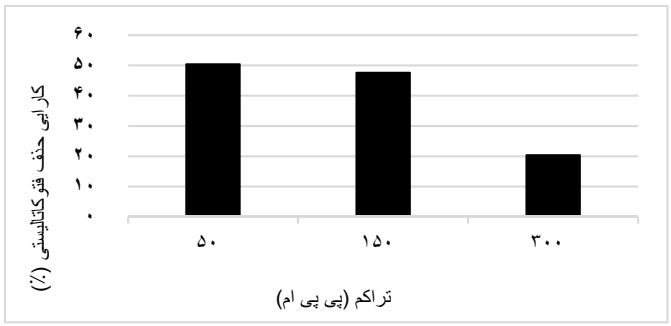
نمودار ۱- حذف فتوکاتالیستی تولوئن. دبی: ۱ لیتر بر دقیقه، دما: ۲±۲۳، غلظت: ۵۰، ۱۵۰، ۳۰۰ پی پی ام، رطوبت: ۴۰٪

بوده که بعد از تثبیت نانو ذرات بر روی آن و کلسینه کردن بستر به ۵۰۲/۳ مترمربع بر هر گرم کاهش‌یافته است.

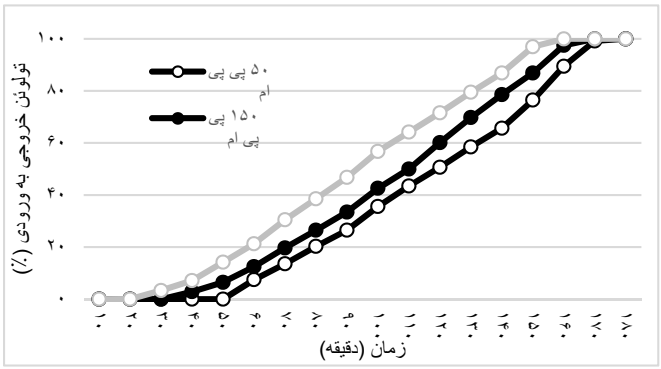
بررسی میزان حذف: نمودار ۱ نتایج حذف فتوکاتالیستی تولوئن را در تراکم‌های ورودی مختلف نشان می‌دهد، با توجه به نمودار می‌توان دریافت که برای تراکم ۵۰ پی پی ام در زمان t=۱۴۳ دقیقه تولوئن خروجی از راکتور، ۵ درصد تراکم ورودی به آن است که این بیانگر رسیدن به نقطه شکست می‌باشد[۲۰, ۲۱]، از این لحظه به بعد تراکم خروجی از راکتور تا زمان t=۲۵۰ دقیقه افزایش یافت و بعد از زمان (t=۲۵۰ دقیقه) باگذشت زمان تراکم خروجی از راکتور ثابت‌شده است، که این امر نشان‌دهنده اتمام فرایند جذب بوده و از این لحظه به بعد حذف آلاینده از هوا تنها از طریق حذف فتوکاتالیستی انجام می‌شد که برای تراکم ورودی ۵۰ پی پی ام راندمان حذف فتوکاتالیستی ۵۰/۴ ٪ بود. با توجه به نمودار ۱ ملاحظه می‌شود که با افزایش تراکم ورودی به راکتور زمان رسیدن به نقطه شکست بستر کاهش‌یافته است. نمودار۲ مقایسه کار آیی حذف فتوکاتالیستی بستر زئولیت Y آغشته به نانو ذرات ۲ TiOرا در تراکم‌های مختلف تولوئن (۵۰، ۱۵۰ و ۳۰۰ پی پی ام) نشان می‌دهد. در این مرحله فرایند جذب توسط بستر به اتمام رسیده و فرایند غالب حذف فتوکاتالیستی بود، با توجه به این جدول، بیشترین کارآیی حذف فتوکاتالیستی در تراکم‌های بین ۵۰ تا ۱۵۰ پی پی ام می‌باشد.

بررسی میزان جذب: برای بررسی میزان جذب تولوئن در غیاب فرایند فتوکاتالیستی، بستر در داخل راکتور قرار داده شد و لامپ‌های فرابنفش خاموش بودند و با شرایطی مشابه مرحله ۲,۳ به بررسی میزان جذب در

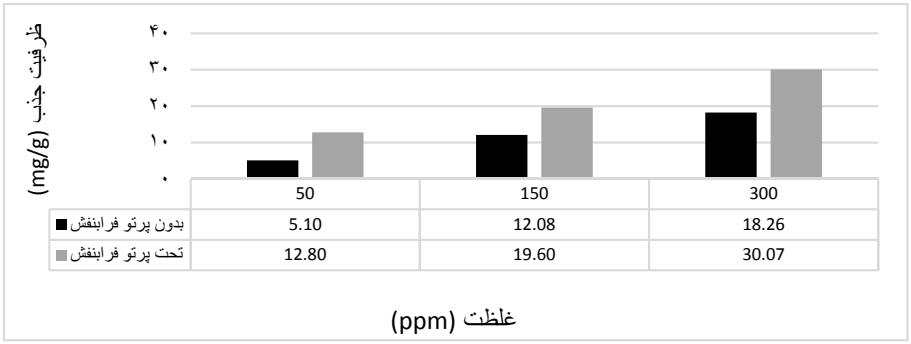
[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]



نمودار ۲- مقایسه کار آیی حذف فتوکاتالیستی بستر



نمودار ۳- بررسی ظرفیت جذب بستر دبی: ۱ لیتر بر دقیقه، دما: ۲±۲۳، غلظت: ۵۰، ۱۵۰، ۳۰۰ پی پی ام، رطوبت: ۴۰٪



نمودار ۴- مقایسه ظرفیت جذب در دو حالت، تابش پرتو فرابنفش و بدون آن

تراکم‌های مختلف تولوئن پرداخته و نتایج حاصل از آن در نمودار ۳ ارائه‌شده است. همچنین برای تعیین ظرفیت جذب در نقطه شکست از فرمول ۱ استفاده شد که نتایج حاصل از آن در نمودار ۴ ارائه‌شده است، در این نمودار ظرفیت جذب تولوئن به ازای هر گرم از بستر برای دو حالت با تابش فرابنفش و عدم حضور آن آورده شده است.

بحث و نتیجه‌گیری

پس از آنالیز نتایج XRD با نرم‌افزار Xpert، الگو زئولیت مورداستفاده با الگوی زئولیت Y موجود در کتابخانه این نرم‌افزار همخوانی داشت، همچنین پیک موجود در محدوده $2\Theta = 27/59^{\circ}$ درجه مربوط به نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بوده که این پیک نشانگر بارگذاری نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر روی بستر می‌باشد[۱۹]. با توجه به تصاویر تهیه‌شده با دستگاه

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

میکروسکوپ الکترونی (SEM) در بزرگنمایی‌های بالا مشاهده می‌شود که نانو ذرات اکسید تیتانیوم به‌صورت کلوخه و توده‌ای بر روی سطوح و خلل و فرج بستر زئولیت نشسته‌اند. در این تصاویر به‌خوبی می‌توان سطوح ناهموار بستر و حفرات را مشاهده کرد. این سطوح ناهموار خود سبب افزایش سطح ویژه و ظرفیت جذب خواهد شد. نتایج حاصل از دستگاه SEM-EDAX نشان می‌دهد که نانو ذرات اکسید تیتانیوم بر روی بستر زئولیت Y نشسته است و این خود گواه بر بارگذاری موفقیت‌آمیز می‌باشد؛ اما باید توجه داشت که دستگاه EDAX عناصر نزدیک به سطح بخشی از نمونه را آنالیز می‌کند و متغییر بودن درصد عناصر و نانوذره بارگذاری شده در نقاط مختلف سطح امری اجتناب‌ناپذیر است. همچنین علت کاهش سطح ویژه در نتایج BET احتمالاً به دلیل پر شدن منافذ با نانو ذرات و بسته شدن حفرات ریز در هنگام کلسیناسیون بستر می‌باشد[۲۲].

در این پژوهش با افزایش تراکم ورودی به راکتور زمان رسیدن به نقطه شکست و اشباع بستر کاهش یافت، پژوهش‌های دیگر نشان می‌دهند که با افزایش غلظت ورودی به راکتور جرم بیشتری از تولوئن در واحد زمان از هوا حذف‌شده بنابراین زمان نقطه شکست و اشباع جاذب کاهش می‌یابد 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 مدت‌زمان کوتاه‌تری اتفاق می‌افتد[۱۸].

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش تراکم ورودی به راکتور کار آیی حذف فتوکاتالیستی کاهش یافت. Takeuchi و همکاران نیز بیان کردند که در تراکم‌های پایین وجود زئولیت بر کار آیی حذف فتوکاتالیستی تأثیر چندانی نداشته ولی با بیشتر شدن تراکم بنزن ورودی به راکتور نمونه حاوی نانو ذرات TiO_2 بارگذاری شده بر روی زئولیت از نمونه نانو ذرات به‌تنهایی کار آیی بیشتری دارد. این نتیجه به دلیل افزایش سطح کاتالیستی ناشی از بارگذاری نانو ذرات بر روی بستر می‌باشد. ولی به‌طورکلی با افزایش تراکم ورودی به راکتور کار آیی حذف فوتوکاتالیستی به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد[۲۳]. ZOU و همکاران نیز با استفاده از نانو ذرات TiO_2 تثبیت‌شده بر روی سیلیس متخلخل به حذف ترکیبات آلی فرار پرداختند در مطالعه آنان نشان داده شد که تولوئن (به‌عنوان شاخص ترکیبات آلی فرار در نظر گرفته‌شده بود) با مکانیسم جذب و اکسیداسیون کاتالیتیکی حذف می‌گردد. آن‌ها همچنین نشان دادند که با افزایش سطح و کاهش تراکم ورودی به راکتور، میزان کار آیی حذف افزایش می‌یابد [۹]. یافته‌های مطالعه حاضر با نتایج مطالعه Zou و همکاران همخوانی دارد.

Dezhi و همکاران دریافتند که برای بهینه‌سازی حذف فتوکاتالیستی باید از تابش UV استفاده کرده و همچنین مسیر عبور گاز باید به‌صورت زیگزاگ باشد تا زمان تماس کافی برای واکنش ایجاد شود. نتایج مطالعه Dezhi و همکاران با شرایط آزمایش حاضر همخوانی دارد، چون خود بستر زئولیت و قرارگیری نامنظم ذرات بستر بر روی‌هم این ویژگی را فراهم می‌کند.

با توجه به نمودار ۲ بیشترین کار آیی حذف تولوئن با استفاده از سیستم فتوکاتالیستی در تراکم‌های ۵۰ تا ۱۵۰ پی پی ام مشاهده شد که این نتایج با نتایج Takeuchi و همکاران مطابقت دارد، Takeuchi و همکاران بیان کردند به دلیل تراکم‌های پایین ترکیبات آروماتیک در محیط‌های داخلی (حدود ۵۰ پی پی ام) سیستم‌های هیبریدی چون زئولیت – TiO_2، یک کاندید مؤثر برای حذف این ترکیبات از فاز گازی به شمار می‌رود[۲۳]. Pham و همکاران کار آیی حذف فتوکاتالیستی ۸۰ درصد برای تولوئن به دست آوردند که بیشتر از کار آیی مطالعه حاضر می‌باشد. به نظر می‌رسد این امر به دلیل در نظر گرفتن دبی کمتر (۰/۲ لیتر بر دقیقه) نسبت به دبی پژوهش حاضر (۱ لیتر بر دقیقه) می‌باشد[۱۶].

با توجه به نمودار ۳ و ۴ می‌توان دریافت که با افزایش

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

غلظت ورودی از ۵۰ به ۳۰۰ پی پی ام ظرفیت جذب بستر در دو حالت بدون پرتو فرابنفش و با تابش فرابنفش به ترتیب ۱۳/۱۶ و ۱۷/۲۷ میلی‌گرم بر گرم افزایش پیداکرده است؛ که این افزایش را می‌توان به علت بالا رفتن فشار جزئی تولوئن در تمامی منافذ مزوپور و میکرو پور سطح بستر دانست که سبب می‌شود تمامی توانایی بستر در فرایند حذف و جذب استفاده گردد. در دو مطالعه رضائی و موسوی که هر دو بر روی تولوئن انجام شد، با افزایش غلظت ورودی به راکتور، ظرفیت جذب نیز افزایش یافت[۱۸، ۲۱]. همچنین در تمامی غلظت‌ها، ظرفیت جذب در حالت وجود تابش فرابنفش بیشتر از وقتی است که لامپ‌های خاموش هستند و تابش فرابنفش نداریم، که می‌توان دلیل آن را توأم بودن و هم‌افزایی دو فرایند جذب و حذف فتوکاتالیستی در هنگام روشن بودن لامپ فرابنفش دانست.

در نهایت می‌توان پایین‌تر بودن راندمان حذف فتوکاتالیستی بستر مورداستفاده در این پژوهش را نسبت به مطالعات مشابه، دبی متفاوت مطالعات دانست که در این مطالعه دبی ورودی به راکتور بیشتر از آن‌ها بود. به طوری کلی استفاده از زئولیت‌های سنتزی و زغال فعال به دلیل سطح ویژه بالا نسبت به موادی چون دیاتومیت و زئولیت طبیعی که سطح ویژه کمی دارند نتایج بهتر و رضایت‌بخش‌تری به همراه دارد و از طرفی این نوع بسترهای هیبریدی به‌راحتی با بارگذاری نانوذره فتوکاتالیست بر روی بستری با سطح ویژه مناسب قابل‌دسترس می‌باشد و می‌تواند با هزینه‌های راهبری پایین‌تر نسبت به روش کاتالیستی و یا سایر روش‌ها (زیستی، جذب و.) مورد استفاده قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

این مقاله بخشی از پایان‌نامه حسن ایروانی به راهنمایی دکتر محمدجواد جعفری است. پایان‌نامه فوق در قالب یک طرح پژوهشی نیز به تصویب دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی رسید. نویسندگان مقاله وظیفه خود می‌دانند از دانشکده بهداشت و دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی و همچنین دانشگاه تربیت مدرس تقدیر و تشکر به عمل‌آورند.

منابع

1.Yu W, Deng L, Yuan P, Liu D, Yuan W, Liu P, et al. Surface silylation of natural mesoporous/macroporous diatomite for adsorption of benzene. J Collo Interfa Sci. 2015;448:545-52.

2.Foo S, Jeyaratnam J, Koh D. Chronic neurobehavioural effects of toluene. Brit J Indust Med. 1990;47(7):480-4.

3.Thiruvenkatachari R, Vigneswaran S, Moon IS. A review on UV/TiO_2 photocatalytic oxidation process (Journal Review). Kore J Chemi Engin. 2008;25(1):64-72.

4.Rismanchian M, Akbari J, Keshavarzi R. Photocatalytic removal of gaseous toluene by titanium dioxide coated on nickel foam: Influence of relative humidity and toluene concentration. Int J Env Health Eng 2014, 3:29.

5.Kulprathipanja S. Zeolites in industrial separation and catalysis: Wiley Online Library 2010.

6.Shangol AB, Mortazavi SB, Asilian H, Kazemian H. Elimination of toluene vapours using natural zeolite treated by copper oxide. J Kermanshah Uni Med Sci. 2013;17(7):423-30.

7.Yang Z, Xia Y, Mokaya R. Enhanced hydrogen storage capacity of high surface area zeolite-like carbon materials. J Am Chem Soc. 2007;129(6):1673-9.

8.Baerlocher C, McCusker LB, Olson DH. Atlas of zeolite framework types: Elsevier; 2007.

9.Zou L, Luo Y, Hooper M, Hu E. Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO 2–SiO_2 catalyst. Chem Engin Proces. 2006;45(11):959-64.

10.Ghiaci M, Abbaspur A, Kia R, Seyedeyn-Azad F. Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41. Separat Purifi Technol. 2004;40(3):217-29.

11.Liu Y, Dai H, Deng J, Li X, Wang Y, Arandiyan H, et al. Au/3DOM La 0.6 Sr 0.4 MnO 3: highly active nanocatalysts for the oxidation of carbon monoxide and toluene. J Catalysis. 2013;305:146-53.

12.Ramirez AM, Demeestere K, De Belie N, Mäntylä T, Levänen E. Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes:

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

preparation, characterization and toluene removal potential. Build Enviro. 2010;45(4):832-8.

13.Dehestaniathar S, Khajelakzay M, Ramezani-Farani M, Ijadpanah-Saravi H. Modified diatomite-supported $CuO–TiO_2$ composite: Preparation, characterization and catalytic CO oxidation. J Tai Inst Chem Engin. 2016;58:252-8.

14.Mofidi A, Asilian H, Jonydi Jafari A. Vapors Generation of Volatile Organic Compounds (VOCs) From Pure Liquids. Iran Occup Health. 2014;11(2):75-87.

15.Dezhi S, Sheng C, Chung JS, Xiaodong D, Zhibin Z. Photocatalytic Degradation of Toluene Using a Novel Flow Reactor with Fe-doped TiO2 Catalyst on Porous Nickel Sheets. Photochem Photobiol. 2005;81(2):352-7.

16.Pham TD, Lee BK. Novel adsorption and photocatalytic oxidation for removal of gaseous toluene by V-doped TiO 2/PU under visible light. J Hazard Mat. 2015;300:493-503.

17.Golbabaei F, Ramezamnzadeh E, Moussavi GR, Faghihi zarandi A, Baneshi MR. Fixed bed adsorption of hexavalent chromium onto natural zeolite from air stream. J Health Safe Work. 2014;4(2):1-14.

18.Rezaei F, Moussavi G, RiyahiBakhtiari AR, Yamini Y. Toluene adsorption from waste air stream using activated carbon impregnated with manganese and magnesium metal oxides. Iran J Health Enviro. 2016;8(4):491-508.

19.Sun Z, Hu Z, Yan Y, Zheng S. Effect of preparation conditions on the characteristics and photocatalytic activity of TiO2/purified diatomite composite photocatalysts. Appl Surfa Sci. 2014;314:251-9.

20.Alonso-Vicario A, Ochoa-Gómez JR, Gil-Río S, Gómez-Jiménez-Aberasturi O, Ramírez-López C, Torrecilla-Soria J, et al. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. Microporo Mesoporo Mat. 2010;134(1):100-7.

21.Rezaei E, Soltan J, Chen N. Catalytic oxidation of toluene by ozone over alumina supported manganese oxides: Effect of catalyst loading. Appl Cataly B: Enviro. 2013;136:239-47.

22.Xia Y, Li F, Jiang Y, Xia M, Xue B, Li Y. Interface actions between TiO2 and porous diatomite on the structure and photocatalytic activity of TiO2-diatomite. Appl Surf Sci. 2014;303:290-6.

23.Takeuchi M, Hidaka M, Anpo M. Efficient removal of toluene and benzene in gas phase by the TiO 2/Y-zeolite hybrid photocatalyst. J Hazard Mat. 2012;237:133-9.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

Study of photocatalytic removal of toluene vapor using zeolite Y impregnated with titanium dioxide nanoparticle

Mohammad Javad Jafari[1], Hasan Irvani*[2], Rezvan Zendehdel[3], Sheila Khodakarim[4], Hosein Shojaee Farah Abady[5]

Received: 2017/01/17 Revised: 2018/02/19 Accepted: 2018/04/26

Abstract

Background and aims: With the increasing air pollution to volatile organic compounds critical demand of a new environmentally friendly technologies to remove these contaminants from the air stream is of interest to everyone. Photocatalytic processes, including processes, are considered, radiation may be in the future as a new and promising technology used for the removal of volatile organic solvent vapors from the air stream. The aim of this study was to photocatalytic removal of toluene vapors using zeolite Y impregnated with nanoparticles of titanium dioxide.

Methods: After preparing raw equipments and materials, first titanium dioxide nanoparticles loaded on the substrate of zeolite by wet impregnation method and two grams of the bed was placed in a reactor equipped with UV radiation. Then, to help construction concentration dynamic system, concentrations of 50, 150 and 300 ppm of toluene was prepared and injected into the reactor at the flow rate of 1 liter per minute. In the final stage, by measuring the inlet and outlet of the reactor concentration, the absorption and removal efficiency of photocatalytic bed were investigated.

Results: Photos and graphs obtained through XRD and SEM-EDAX showed that the nanoparticles are well sitting on the outer surface and pores bed. On the other hand, in determining bed performance it was turned out that by increasing the concentration of 50 to 300 ppm of toluene, bed photocatalytic removal efficiency was decreased. Also, the removal efficiency at 50, 150 and 300 ppm, were 50, 48 and 20 percent, respectively.

Conclusion: The results indicated that use of zeolite impregnated with nanoparticles of titanium dioxide is not suitable for the removal of VOCs from the air stream, especially in concentrations of 50 to 150 ppm. Given its low operating costs compared to other methods of the catalyst, additional studies are recommended in this field.

Keywords: Toluene, Photocatalyst removal, Titanium dioxide nanoparticles, Zeolite Y.

1. Professor, Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
2. (**Corresponding author**) Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
3. Assistant Professor, Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
4. Department of Epidemiology, Faculty of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
5. Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]