

بررسی کارایی زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده و کلینوپتیلولیت اصلاح شده حاوی نانوذرات اکسید مس در حذف ترکیبات BTX از هوا

روح ا. رستمی^۱، احمد جنیدی جعفری^۲، روشنگ رضایی کلانتری^۳، میترا غلامی^۴

نویسنده مسئول: تهران، پل گیشا، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده پزشکی، گروه بهداشت محیط a.jonidi@modares.ac.ir

پذیرش: ۹۰/۱۰/۲۰

دریافت: ۹۰/۰۷/۲۳

چکیده

زمینه و هدف: بنزن، تولوئن و زایلن‌ها (BTX) آلاینده‌های آلی هستند که به طور عمده به همراه نفت و مشتقات آن وجود دارند. BTX جزو آلاینده‌های زیست محیطی بوده و برای سلامتی انسان نیز مضر به حساب می‌آیند. استفاده از جاذب‌هایی مانند زئولیت، یکی از انواع روش‌های حذف این ترکیبات است که در این مطالعه نیز هدف بر آنست تا حذف ترکیبات BTX با استفاده از زئولیت نوع کلینوپتیلولیت و همچنین زئولیت به همراه نانوذرات اکسید مس به جهت خاصیت کاتالیستی آن مورد بررسی و مقایسه قرار گیرد.

روش بررسی: در این مطالعه از زئولیت منطقه گرمسار سمنان در اندازه دانه‌ای ۲-۱ میلی‌متر و با انجام اصلاح اسیدی توسط اسید کلردریک و همچنین حالت نانوذره دار شده آن با استفاده از نانوذرات اکسید مس، استفاده شد. جریان هوا که به طور مصنوعی آلوده شده بود، به صورت پیوسته به کار گرفته شد و نمونه‌برداری با استفاده از چارکول تیوب از جریان ورودی و خروجی انجام شد. تشخیص غلظت آلاینده‌ها با استفاده از کروماتوگرافی گازی با آشکارساز FID صورت گرفت.

یافته‌ها: راندمان حذف برای بنزن، تولوئن، p-زایلن، m-زایلن و o-زایلن در کلینوپتیلولیت به ترتیب برابر ۷۸/۳، ۶۲/۱، ۳۲/۲، ۳۲/۱۵ و ۱۸/۸٪ و در کلینوپتیلولیت حاوی نانوذرات اکسید مس به ترتیب ۲۵/۴۲، ۳۵/۶۵، ۳۶/۳۳، ۳۳/۲۴ و ۲۹/۳۹٪ به دست آمد. میانگین راندمان حذف ترکیبات BTX در زئولیت بدون نانوذره (۴۳/۳۱٪) بیشتر از زئولیت نانوذره دار (۳۲٪) به دست آمد. لیکن، نتایج نشان داد که غلظت CO_2 در هوای خروجی از زئولیت حاوی نانوذره (۵۵۰ ppm) بیشتر از زئولیت بدون نانوذره (۵۲۵ ppm) است.

نتیجه گیری: نتایج این پژوهش نشان داد که اضافه شدن نانوذرات به زئولیت هرچند باعث کاهش راندمان حذف بنزن و تولوئن شده است که می‌تواند ناشی از اشغال یا مسدود شدن سایت‌های جذب آلاینده‌ها روی زئولیت توسط نانوذرات باشد، ولی موجب ارتقای تاثیر کاتالیستی زئولیت در شکستن مولکول‌های آلاینده‌ها و پیشرفت بیشتر فرایند تجزیه آنها تا تبدیل شدن به CO_2 شده است.

واژگان کلیدی: زئولیت، کلینوپتیلولیت، BTX، آلودگی هوا، نانوذرات، ترکیبات آلی فرار

۱- کارشناس ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سمنان

۲- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- دکترای عمران (محیط زیست)، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۴- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

مقدمه

ترکیبات BTX اصطلاح مخفف بنزن، تولوئن و زایلنها می باشد که از مشتقات ترکیبات نفتی بوده و به طور گسترده در تولید انواع محصولات سنتزی به کار می روند. از این ترکیبات، بنزن در تولید لاستیک سنتزی، پلاستیک، نایلون، حشره کش و انواع رنگ های پلاستیکی به کار می رود. تولوئن به عنوان حلال در تولید رنگ، چسب، انواع روغن، روکش های لاستیکی و رزین ها کاربرد دارد. زایلنها نیز به عنوان حلال در صنایع چاپ، لاستیک و چرم به کار می روند. این ترکیبات عمدتاً به طور توأم در اماکن آلوده مشاهده می شوند. ترکیبات فوق می توانند از منابع مختلف به خصوص اماکن ذخیره و نگهداری و مصرف محصولات نفتی مانند مخازن ذخیره سوخت و آسیب دیدگی آنها (۱)، خطوط انتقال ترکیبات نفتی، انواع تاسیساتی که ترکیبات نفتی را به کار می برند، صنایع (۲)، خودروها (۳)، مصارف خانگی (۴) ترکیبات نفتی و... انتشار یابند. انتشار این ترکیبات می تواند موجب آلودگی منابع آب، خاک و هوا گردیده و از این طریق انسان و محیط زیست را در معرض آسیب قرار دهند. زیرا که ترکیبات فوق به عنوان آلاینده مطرح بوده و تماس با آنها در حد بیش از مقادیر مجاز می تواند سبب آسیب به انسان و محیط زیست گردد (۵).

جهت کنترل انتشار و حذف آلاینده های آلی از هوا تکنولوژی های مختلف مانند روش های بیولوژیک، جذب، روش های کاتالیستی و... به کار برده شده اند. برخی مطالعات نشان دهنده قابلیت جذب ترکیبات آلی فرار بر روی زئولیت های طبیعی از جمله کلینوپتیلولیت هستند. معادن این زئولیت در نقاط مختلف ایران در دسترس بوده و ماده ای نسبتاً ارزان قیمت است. در طی مطالعه ای هرناندز و همکاران نشان دادند که اصلاح اسیدی کلینوپتیلولیت تاثیر قابل توجهی در افزایش خصوصیات جذبی آن برای ترکیبات آلی دارد (۶). از طرفی نتایج مطالعاتی نیز نشان دهنده خواص کاتالیستی نانوذرات فلزی علاوه بر فلزات گران قیمت مانند طلا و پلاتین که کاتالیست های مناسبی برای ترکیبات آلی فرار هستند، می باشد. از آن جمله می توان به نانو ذرات عناصر فلزات واسطه مانند مس، آهن، روی و... اشاره نمود (۷ و ۸ و ۹). از بین آنها مس می تواند دو نوع اکسید Cu_2O و CuO تشکیل دهد. خواص کاتالیستی CuO در تجزیه

ترکیبات آلی در مطالعاتی مورد بررسی قرار گرفته که می توان به مطالعه گارسیا و همکاران در حذف نفتالین اشاره نمود (۱۰). مواردی از مطالعات نیز اشاره به خصوصیات کاتالیستی Cu_2O در فرایندهای صنعتی به صورت مستقل یا در ترکیب با مواد دیگر دارد (۱۱-۱۳). لیکن استفاده از آن برای حذف ترکیبات آلی چندان مورد بررسی قرار نگرفته است. هدف این مطالعه بررسی مقایسه ای راندمان حذف ترکیبات BTX با استفاده از کلینوپتیلولیت اصلاح شده و کلینوپتیلولیت اصلاح شده حاوی نانوذرات اکسید مس (Cu_2O) در نظر گرفته شد تا تاثیر استفاده از این نانو ذرات به عنوان عامل کاتالیستی بر روی این زئولیت در حذف ترکیبات BTX مورد بررسی قرار گیرد.

مواد و روش ها

در این مطالعه از دانه های زئولیت منطقه گرمسار سمنان با قطر ۱-۲ mm تولید شرکت افرازند استفاده شد. جهت بالابردن کارایی کلینوپتیلولیت برای جذب BTX، اصلاح اسیدی زئولیت با به کار بردن اسید کلریدریک ۱ نرمال در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و طی دو مرحله ۶ ساعته انجام شد. در نهایت زئولیت پس از شست و شو، در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد خشک گردید (۶). سپس برای نانوذره دار نمودن زئولیت، نانو ذرات اکسید مس (Cu_2O) در اندازه ذرات ۳۰-۶۰ نانومتر، تولید شرکت پلاسماکم (Plasma Chem) آلمان، به مقدار ۱۰ گرم در داخل ارلن حاوی ۱ لیتر آب مقطر ریخته شده و با استفاده از دستگاه اولتراسونیک به صورت سوسپانسیون یکنواخت در آمد. سوسپانسیون نانو ذرات اکسید مس به ۲۰۰ گرم از زئولیت دانه بندی شده افزوده شد و به مدت ۲ ساعت در شیکر قرار گرفت. سپس به آرامی در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت خشکانده شدند. انتخاب مقدار نانوذرات (۱۰ گرم) به گونه ای صورت گرفت که نانوذرات پس از نشستن بر روی زئولیت حدود ۴/۵ درصد از وزن کل آن باشند (۱۴) و (۱۵). بدین منظور پیش از افزودن نانوذرات تست های اولیه ای انجام شد تا مشخص شود که چه مقدار نانوذره باید افزوده شود تا نتیجه مورد نظر حاصل شود.

سی سی بر طبق دستورالعمل کاربرد دتکتور صورت گرفت. جهت شست‌وشو و استخراج ترکیبات BTX، از حلال آلی CS₂ به میزان ۲ میلی لیتر استفاده شد. به منظور استخراج بهتر، پس از افزودن CS₂ به چارکول، نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه تکانده شدند (۲۰). آنالیز نمونه‌ها با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی با آشکارساز FID و ستون سیلیکون، دمای اون ۴۰ درجه سانتی گراد، دمای تشخیص ۵۰ تا ۲۵۰ درجه و دمای تزریق ۱۸۰ درجه، به مدت ۱۰ دقیقه، براساس تکنیک ۶۲۲۰ استاندارد متد و با تزریق یک میکرولیتر از نمونه صورت گرفت. جهت تصویربرداری از سطح دانه‌های زئولیت پیش و پس از نشانیدن نانوذرات نیز از میکروسکوپ نوری مدل Nikon استفاده شد. نتایج به دست آمده از آزمایشات وارد نرم افزار Excel شده و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

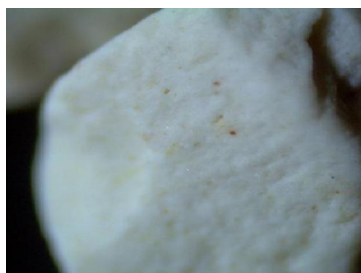
یافته‌ها

نتایج به دست آمده نشان دهنده راندمان ۹۲/۵۱ درصد برای نشانیدن نانو ذرات بر روی دانه‌های زئولیت بود که از توزین دانه‌های زئولیت پیش و پس از افزودن نانوذرات و محاسبه وزن اضافه شده به دست آمد. به طوری که ۱۰ گرم نانوذره استفاده شده، ۹/۲۵۱ گرم آن به وزن زئولیت افزوده شده بود و بقیه عمدتاً به دیواره‌های ظرف چسبیده یا به مقدار بسیار اندکی همراه ذرات زئولیت در کف ظرف تجمع یافته بود. تصاویر سطح زئولیت بدون نانوذره و زئولیت نانوذره دار شده نیز نشان دهنده پوشش سطح دانه‌های زئولیت با نانو ذرات اکسید مس است. در شکل ۱ تصاویر گرفته شده از سطح دانه‌های زئولیت آمده است.

تعیین مقدار نانو ذرات افزوده شده به زئولیت با توزین زئولیت، پیش و پس از افزودن نانوذرات صورت گرفت. با حرارت دادن زئولیت‌های نانو ذره دار در کوره تحت دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد عمل فعال سازی نانو ذرات انجام شد (۱۴ و ۱۶). این عمل باعث می‌شود که آب موجود در زئولیت نیز به طور کامل از آن خارج شود. تعیین میزان تخلخل نیز با اندازه‌گیری میزان آب لازم جهت اشباع شدن حجم مشخصی از زئولیت در یک استوانه مدرج که مشابه راکتور مورد استفاده در آزمایش بود، صورت گرفت (۱۷).

جهت انجام آزمایشات، لوله‌ای از جنس استیل به قطر ۴/۵ سانتی‌متر و ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر به عنوان راکتور واکنش استفاده شد (۱۴). ۲۰۰ گرم از زئولیت در لوله فلزی استیل قرار داده شد و جریان هوای حاوی BTX از آن در دما، دبی و غلظت معین عبور داده شد. جریان هوای آلوده به BTX به طور مصنوعی و با عبور دادن هوا از روی ترکیبات BTX در یک ارلن سر بسته تهیه شد. دبی عبوری از راکتور برابر ۱/۵ لیتر در دقیقه تنظیم شد و در حین عبور جریان هوا در دمای ۲۵۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، نمونه برداری با سه بار تکرار از جریان هوای ورودی و خروجی صورت گرفت. نمونه برداری از ۲۰۰ درجه شروع شد و دما در مدت نمونه برداری تا ۲۵۰ درجه بالا رفت. دبی جریان نمونه برداری ۱۰۰ میلی لیتر در دقیقه و حجم نمونه ۲ لیتر بود. این نمونه برداری با استفاده از چارکول تیوب انجام شد (۱۸).

جهت تعیین تاثیر عمل کاتالیز بر اکسیداسیون کامل ترکیبات BTX و تبدیل شدن آنها به CO₂، غلظت CO₂ در هوای ورودی و خروجی در دمای ۲۰۰ درجه اندازه‌گیری شد (۱۹). به منظور تعیین غلظت CO₂ در جریان هوا از دتکتور تیوب استفاده شد. مکش هوا با استفاده از پمپ دستی و به میزان ۱۰۰



ب.



الف.

شکل ۱: تصاویر دانه‌های زئولیت با نانوذرات اکسید مس (الف) و زئولیت بدون نانو ذره (ب)، (بزرگ‌نمایی ۱۰۰)

جدول ۱: غلظت و راندمان حذف ترکیبات BTX در زئولیت حاوی نانو ذرات اکسید مس و زئولیت بدون نانوذره

نوع زئولیت	نوع آلاینده	کل غلظت ورودی (ppm)	انحراف معیار	کل غلظت خروجی (ppm)	انحراف معیار	راندمان حذف (%)	انحراف معیار
زئولیت بدون نانوذره	بنزن	۴۹/۳۰	۵/۲۳	۱۰/۷۰	۳/۷۸	۷۸/۳۰	۵/۳۷
	تولون	۲/۳۵	۱/۴۹	۰/۸۹	۰/۶۴	۶۲/۱۰	۳/۲۵
	p-زایلن	۰/۴۹	۰/۱۶	۰/۳۴	۰/۱	۳۰/۲۰	۱/۸۴
	m-زایلن	۰/۶۱	۰/۰۶	۰/۴۱	۰/۰۶	۳۲/۱۵	۳/۳۹
	o-زایلن	۰/۳۲	۰/۰۷	۰/۲۶	۰/۰۷	۱۸/۸۰	۳/۳۹
زئولیت با نانوذرات اکسید مس	بنزن	۵۰/۴۸	۲/۵۷	۳۷/۶۵	۳/۹	۲۵/۴۲	۳/۹۳
	تولون	۷/۶۶	۱/۳۳	۴/۹۳	۱/۲۵	۳۵/۶۵	۵/۱۶
	p-زایلن	۳/۴۰	۰/۵۷	۲/۱۶	۰/۲۷	۳۶/۳۳	۳/۳۵
	m-زایلن	۲/۵۶	۱/۴۷	۱/۷۱	۱/۰۷	۳۳/۲۴	۳/۴۸
	o-زایلن	۱/۰۰	۰/۷۱	۰/۷۱	۰/۵۴	۲۹/۳۹	۴/۴

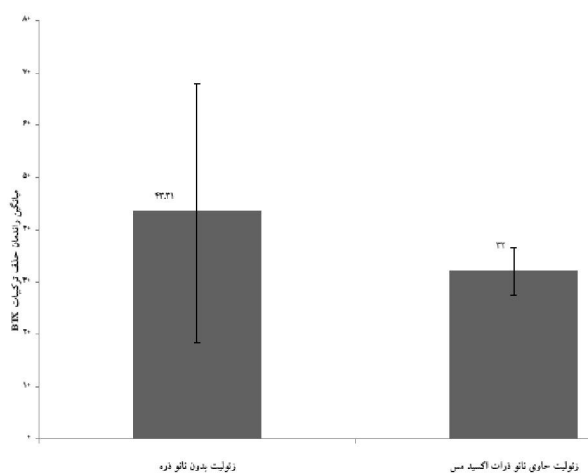
همچنین مقادیر انحراف معیار راندمان‌های حذف آلاینده‌ها در دو نوع زئولیت در شکل ۲ مشخص است. با توجه به این نتایج مشخص است که راندمان حذف آلاینده‌ها در زئولیت با نانوذرات مس تفاوت زیادی با هم ندارند.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان CO_2 در جریان هوای ورودی و خروجی در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد که غلظت CO_2 در هوای خروجی زئولیت حاوی نانوذرات اکسید مس (۵۵۰ ppm) بیشتر از زئولیت بدون نانوذره (۵۲۵ ppm) است که در شکل ۳ نشان داده شده است.

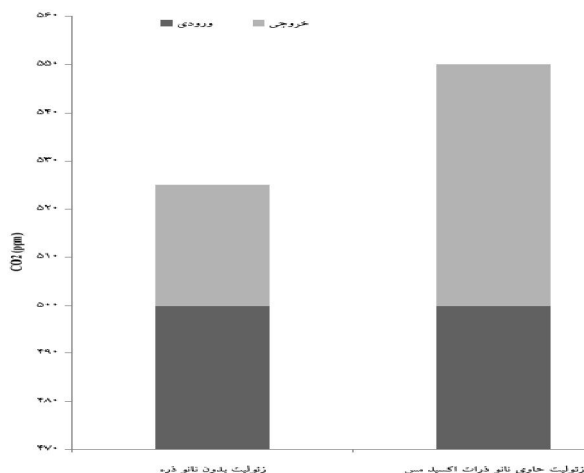
نتایج آزمون تخلخل نشان دهنده درصد تخلخل ۵۱/۳۴ برای زئولیت بدون نانوذره و ۵۰/۶۶ برای زئولیت نانوذره‌دار می‌باشد. با توجه به درصد‌های تخلخل به ازای ۲۰۰ گرم زئولیت استفاده

نتایج به دست آمده از تعیین میزان حذف ترکیبات BTX با کاربرد زئولیت بدون نانوذره و زئولیت حاوی نانوذرات اکسید مس در جدول ۱ آمده است و کاهش راندمان در حذف بنزن و تولون با استفاده از زئولیت حاوی نانو ذرات اکسید مس در مقایسه با زئولیت بدون نانوذره را نشان می‌دهد. ولی در مورد زایلن‌ها یک افزایش نسبی در راندمان حذف با زئولیت نانوذره‌دار مشاهده می‌شود.

نتایج جدول ۱ نشان‌دهنده کاهش شدید در راندمان حذف بنزن و تولون می‌باشد. به طوری که میانگین راندمان حذف در زئولیت با نانوذرات اکسید مس (۳۲%) کمتر از زئولیت بدون نانوذره (۴۳/۳۱%) شده است. این تفاوت در شکل ۲ مشهود است.



شکل ۳: نمودار غلظت CO_2 در جریان هوای ورودی و خروجی زئولیت با نانوذرات اکسید مس و بدون نانوذره



شکل ۲: نمودار میانگین درصد حذف آلاینده‌ها در زئولیت حاوی نانو ذرات اکسید مس و زئولیت بدون نانوذره

بدین ترتیب، جرم اعمال شده آلاینده به واحد حجم زئولیت و جرم حذف شده در واحد حجم نیز تعیین می‌شود که جدول ۲ نشان دهنده این داده‌ها می‌باشد.

نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که بر زئولیت با نانوذرات اکسید مس جرم بیشتری از آلاینده‌ها وارد شده ولی مقدار حذف آلاینده در آن کمتر از زئولیت بدون نانو ذره بوده است که البته این تفاوت ناشی از میزان حذف بزن می‌باشد که در زئولیت بدون نانو ذره بیشتر بوده است. در مورد مابقی آلاینده‌ها مقدار آلاینده حذف شده در زئولیت با نانوذرات اکسید مس بیش از زئولیت بدون نانو ذره بوده است.

شده در هر آزمایش حجم کل، حجم فضای خالی و حجم خالص زئولیت به ترتیب ۲۳۵/۸۶، ۲۱/۱ و ۱۱۴/۷۷ میلی لیتر برای زئولیت بدون نانو ذره و ۲۳۱/۸۴، ۱۱۷/۴۵ و ۱۱۴/۳۹ میلی لیتر برای زئولیت نانو ذره دار می‌باشد. با توجه به دبی جریان هوای عبوری ۱/۵ لیتر بر دقیقه و حجم فضای خالی به دست آمده، زمان ماندی برابر با ۴/۸۴ ثانیه در زئولیت بدون نانو ذره و ۴/۶۷ ثانیه در زئولیت با نانو ذره به دست می‌آید. همچنین با توجه به دبی ۱۰۰ سی سی بر دقیقه برای نمونه برداری و دبی جریان عبوری ۱/۵ لیتر بر دقیقه از زئولیت، جرم آلاینده‌های وارد شده و همچنین جرم حذف شده را می‌توان تعیین کرد.

جدول ۲: جرم اعمال شده و جرم حذف شده آلاینده‌ها در واحد حجم زئولیت

جرم حذف شده بر واحد حجم ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	جرم اعمال شده بر واحد حجم ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	جرم حذف شده (μg)	جرم اعمال شده (μg)	نوع آلاینده	حجم زئولیت (cm^3)	نوع زئولیت
۱۲/۷۱	۱۶/۲۴	۱۳۵۸/۹۷	۱۸۶۳/۴۴	بزن	۱۱۴/۷۷	زئولیت بدون نانو ذره
۰/۴۸	۰/۷۸	۵۵/۲۳	۸۸/۹۳	تولون		
۰/۰۵	۰/۱۶	۵/۶۱	۱۸/۵۷	p زایلن		
۰/۰۶	۰/۲۰	۷/۳۷	۲۲/۹۲	m زایلن		
۰/۰۲	۰/۱۱	۲/۲۶	۱۲/۰۱	o زایلن		
۱۳/۳۳	۱۷/۴۸	۱۵۲۹/۴۳	۲۰۰۵/۸۷	جمع		
۴/۲۴	۱۶/۶۸	۴۸۵/۰۴	۱۹۰۸/۱۶	بزن	۱۱۴/۳۹	زئولیت با نانو ذرات اکسید مس
۰/۹۰	۲/۵۳	۱۰۳/۲۱	۲۸۹/۵۶	تولون		
۰/۴۱	۱/۱۲	۴۶/۶۷	۱۲۸/۴۸	p زایلن		
۰/۲۸	۰/۸۵	۳۲/۱۹	۹۶/۸۱	m زایلن		
۰/۱۰	۰/۳۳	۱۱/۱۶	۳۷/۹۶	o زایلن		
۵/۹۳	۲۱/۵۱	۶۷۸/۲۷	۲۴۶۰/۹۸	جمع		

بحث

بالاتر رفته است (۲۱). در مطالعه دیگری که توسط چن و همکارانش جهت حذف تری کلرواتیلن از هوا توسط کاتالیست $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ صورت گرفته، مقدار بهینه و اقتصادی فلز فعال در کاتالیست ۵٪ به دست آمده است (۲۲). این مقادیر با مقدار نانوذرات نشانده شده بر روی زئولیت در این مطالعه مشابه است. با توجه به نتایج ترکیبات BTX ۴/۸۴ ثانیه در زئولیت بدون نانو ذره و ۴/۶۷ ثانیه در زئولیت با نانو ذره، زمان جهت تجزیه و انجام واکنش یا جذب داشته‌اند که بین این دو زمان تفاوت قابل توجه نبوده و تاثیر گذاری آن بر عملکرد نمی‌تواند چندان محتمل باشد.

باتوجه به وزن نانو ذرات استفاده شده و راندمان نشستن نانوذرات بر روی زئولیت می‌توان گفت که میزان نانو ذرات اکسید مس نشسته بر روی زئولیت برابر ۴/۶۲ درصد وزنی زئولیت بوده است. این مقدار نانو ذرات با توجه به میزان نانوذرات که در سایر مطالعات بر حسب درصد وزنی بستری که بر روی آن نشانده شده بودند، می‌تواند میزان قابل قبولی باشد. در مطالعه انجام شده توسط یو و همکارانشان از پوشش TiO_2 بر روی بستر فیبر شیشه جهت حذف تولون استفاده شده است. در این مطالعه در نسبت‌های ۱/۳، ۲/۱ و ۶/۱ درصد وزنی فیبر شیشه، TiO_2 به کار رفته که نتایج آنها گرچه نزدیک به هم بوده ولی با افزایش نسبت فلز به شیشه راندمان حذف

به CO_2 اکسید شده‌اند. اما به نظر می‌رسد افزودن نانوذرات اکسید مس به زئولیت، باندهای جذب یا عواملی را که در حذف برخی آلاینده‌ها به خصوص بنزن موثر بوده‌اند را پوشانده یا اشغال کرده است و موجب کاهش راندمان حذف آن شده است. با توجه به نتایج، زئولیت بدون نانوذره توان جذب مناسبی برای بنزن و تولوئن دارد. ولی افزوده شدن نانوذرات موجب افت توان جذب آنها در زئولیت می‌شود. هر چند که افزوده شدن نانوذرات اکسید مس با بالا بردن توان کاتالیستی موجب حذف آلاینده‌ها می‌شود که افزایش غلظت خروجی CO_2 نیز گویای این مطلب است، اما در مورد بنزن و تولوئن این توانایی به قدری نبوده که افت راندمان حذف ناشی از کاهش جذب را جبران کند. رفتار زایلن‌ها در این مطالعه نشان داد که این ترکیبات تمایل جذب زیادی در شرایط این مطالعه به زئولیت ندارند و برای حذف بهتر آنها، استفاده از عوامل کاتالیزور موثرتر یا تغییر شرایط کار مانند تغییر دما یا مقدار نانوذرات، می‌تواند نتیجه مطلوب‌تری به دست دهد. همچنان که سایر مطالعات مانند مطالعه سو و همکارانش در رابطه با نسبت Si/Al در زئولیت (۲۳)، و مطالعه برونینا و همکارانش (۲۴) و همچنین مالی و هودنت (۲۵) در رابطه با اندازه ذرات کاتالیست و نوع آن تاثیر این عوامل را نشان داده است. بنابراین بررسی این موارد نیازمند تحقیقات دیگری می‌باشد.

تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از پایان نامه، در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۸۸ باکد ۵۳۲ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران (ایران سابق) اجرا شده که بدینوسیله از پشتیبانی آن قدردانی می‌شود.

نتایج به دست آمده نشان‌دهنده راندمان بالاتر زئولیت بدون نانوذره در حذف کلی ترکیبات BTX می‌باشد، ولی با توجه به نتایج حذف هر یک از آلاینده‌ها مشاهده می‌شود که تفاوت عمده در میزان حذف بنزن و تولوئن است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزودن نانوذرات اکسید مس به زئولیت باعث کاهش میزان حذف بنزن و تولوئن و افزایش حذف زایلن‌ها شده است.

راندمان حذف آلاینده‌های مختلف در زئولیت با نانوذرات اکسید مس، مقادیر نزدیک‌تر و یکنواخت‌تری داشته است و زئولیت حاوی نانوذرات مس، در حذف توام آلاینده‌ها قابلیت بالاتری داشته‌اند. در مورد زئولیت بدون نانوذره، یک روند نزولی راندمان از بنزن تا O -زایلن وجود دارد که تنها در مورد m -زایلن یک افزایش جزئی نسبت به راندمان حذف p -زایلن دیده می‌شود. از آنجایی فراریت از بنزن تا O -زایلن کاهش می‌یابد، می‌توان نتیجه گرفت که میزان فراریت بر میزان حذف این آلاینده‌ها در زئولیت بدون نانوذره تاثیر داشته است. در مطالعه‌ای که توسط زو و همکارانش صورت گرفت، جهت حذف ترکیبات VOCs از TiO_2 نانو ذره‌ای بر روی SiO_2 متخلخل استفاده شد و نشان داد که تولوئن که به عنوان شاخص VOCs در نظر گرفته شده با مکانسیم جذب و کاتالیز حذف می‌شود به طوری که در هوای خروجی، تولوئن تصفیه نشده، آب و CO_2 که محصول تجزیه ترکیبات آلی هستند، دیده شده است. ایشان دریافتند که با افزایش سطح، میزان راندمان حذف بالاتر رفته است (۱۵). بنابراین در این مطالعه نیز هر دو مکانسیم جذب و کاتالیز می‌تواند بر راندمان حذف آلاینده‌ها در شرایط مختلف تاثیرگذار بوده باشند که در زئولیت بدون نانوذره با توجه به این که نانو ذرات که کاتالیزور قوی‌تری هستند، حضور ندارند مکانسیم جذب باید غالب بوده باشد.

نتیجه‌گیری

برطبق نتایج، غلظت CO_2 خروجی در زئولیت نانوذره‌دار بیشتر بوده، این مساله نیز نشان می‌دهد که مکانسیم کاتالیز شکستن مولکول‌های آلاینده‌ها در زئولیت نانوذره‌دار موثرتر بوده است و آلاینده‌های بیشتری به طور کامل تا تبدیل شدن

منابع

- Hinwood AL, Rodriguez C, Runnion T, Farrar D, Murray F, Horton A, et al. Risk factors for increased BTEX exposure in four Australian cities. *Chemosphere*. 2007;66(3):533-41.
- Hsieh LT, Yang HH, Chen HW. Ambient BTEX and MTBE in the neighborhoods of different industrial parks in Southern Taiwan. *J HAZARD MATER*. 2006;128(2-3):106-15.
- Truc VTQ, Kim Oanh NT. Roadside BTEX and other gaseous air pollutants in relation to emission sources. *ATMOS ENVIRON*. 2007;41(36):7685-97.
- Guo H, Lee S, Li W, Cao J. Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong. *ATMOS ENVIRON*. 2003;37(1):73-82.
- U.S EPA. Public health national environmental health association, Introduction to indoor air quality. Manual Ref, 1991;Epa-400-3-91-0035.
- Hernández MA, Corona L, González AI, Rojas F, Lara VH, Silva F. Quantitative Study of the Adsorption of Aromatic Hydrocarbons (Benzene, Toluene, and p-Xylene) on Dealuminated Clinoptilolites. *IND ENG CHEM RES*. 2005;44(9):2908-16.
- Henn KW, Waddill DW. Utilization of nanoscale zero-valent iron for source remediation-A case study. *Remediation Journal*. 2006;16(2):57-77.
- Masombaigi H, Rezaee A, Nasiri A. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue using ZnO Nanoparticles. *Iran. J. Health & Environ*. 2009;2(3):188-95.
- Rahmani A, Norozi R, Samadi MT, Afkhami A. Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution by Produced Iron Nanoparticles. *Iran. J. Health & Environ*. 2009;1(2):67-74.
- Garcia T, Solsona B, Taylor SH. Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts. *APPL CATAL B-ENVIRON*. 2006;66(1-2):92-9.
- Yang L, Luo S, Li Y, Xiao Y, Kang Q, Cai Q. High Efficient Photocatalytic Degradation of p-Nitrophenol on a Unique Cu₂O/TiO₂ p-n Heterojunction Network Catalyst. *ENVIRON SCI TECHNOL*. 2010;44(19):7641-6.
- Zhong LS, Hu JS, Cui ZM, Wan LJ, Song WG. In-situ loading of noble metal nanoparticles on hydroxyl-group-rich titania precursor and their catalytic applications. *CHEM MATER*. 2007;19(18):4557-62.
- Niu F, Jiang Y, Song W. In situ loading of Cu₂O nanoparticles on a hydroxyl group rich TiO₂ precursor as an excellent catalyst for the Ullmann reaction. *Nano Research*. 2010;3(11):757-63.
- Hong SS, Lee GH, Lee GD. Catalytic combustion of benzene over supported metal oxides catalysts. *KOREAN J CHEM ENG*. 2003;20(3):440-4.
- Wang JB, Li CH, Huang TJ. Study of partial oxidative steam reforming of methanol over Cu-ZnO/samarium-doped ceria catalyst. *CATAL LETT*. 2005;103(3):239-47.
- Li P, Miser DE, Rabiei S, Yadav RT, Hajaligol MR. The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles. *APPL CATAL B-ENVIRON*. 2003;43(2):151-62.
- Braja MD. *Soil Mechanics Laboratory Manual*. 6, editor. USA: Oxford University Press; 2001.
- Keshavarzi H, Halak FS, Mirmohamadi M. Survey and measurement of VOCs in closed domestic ambient and public places. *Environmental Studies*. 2003;29(32):41-6.
- Atmospheric Chemistry Department, Max Planck Institute for Chemistry. Industry section. 2007. Available on: <http://www.atmosphere.mpg.de>.
- NIOSH Manual of Analytical Methods. 4th edition. Hydrocarbons. 1995: Method 1501.
- Zou L, Luo Y, Hooper M, Hu E. Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂-SiO₂ catalyst. *CHEM ENG PROCESS*. 2006;45(11):959-64.
- Chen JC, Tang CT. Preparation and application of granular ZnO/Al₂O₃ catalyst for the removal of hazardous trichloroethylene. *J HAZARD MATER*. 2007;142(1-2):88-96.
- Seo HK, Oh JW, Lee SC, Sung JY, Choung SJ. Adsorption characteristics of HCA (Hydrocarbon Adsorber) catalysts for hydrocarbon and NO_x removals under cold-start engine conditions. *KOREAN J CHEM ENG*. 2001;18(5):698-703.
- Grassian VH. *Environmental Catalysis*: CRC Press Taylor & Francis Group; 2005. 701 p.
- O'Malley A, Hodnett B. Catalytic destruction of volatile organic compounds on platinum/zeolite. *STUD SURF SCI CATAL*. 1997;110:1137-44.

Survey of Modified Clinoptilolite Zeolite and Cooper Oxide Nanoparticles-Containing Modified Clinoptilolite Efficiency for Polluted Air BTX Removal

Ruhollah Rostami¹, *Ahmad Jonidi Jafari², Roshanak Rezaee Kalantari³, Mitra Gholami³

¹Department of Environmental Health, Faculty of Health, Semnan University of Medical Sciences, Damghan, Iran

²Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

³Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Received; 15 October 2011

Accepted; 10 January 2012

ABSTRACT

Background and Objectives: Benzene, toluene and Xylenes (BTX) are organic pollutants, which are mainly associated with oil and its derivatives. BTX is environmental contaminants and considered harmful to human health. Application of surface absorbents such as zeolite is one of several methods for the removal of these compounds. In this study, BTX compounds' removal efficiencies were investigated and compared by using clinoptilolite type zeolite and zeolite with copper oxide nanoparticles.

Materials and Methods: In this study, the modified zeolite by hydrochloric acid in the grain size 1-2 mm and modified zeolite with nano particle of copper oxide were used. Artificially- Contaminated Air flow was used continuously. To determine BTX concentrations, samplings were done by charcoal tube in current input and output. The concentrations of contaminants were determined by gas chromatography with FID detector.

Results: Removal efficiency of benzene, toluene, p-xylene, m-xylene and o-xylene by clinoptilolite were 78.3%, 62.1%, 32.2% 32.15% and 18.8%, respectively. For the clinoptilolite containing cooper oxide nano particles efficiency were 25.42%, 35.65%, 36.33%, 33.24% and 29.39%, respectively. Average removal efficiency of BTX compounds observed when the zeolite without nanoparticles used (43.31%) was more than zeolite with nanoparticles (32%). The results showed that the concentration of CO in the outlet air of the zeolite-containing nanoparticle (550 ppm) was more than the zeolite without nanoparticle (525 ppm).

Conclusion: Results showed that adding nanoparticles to the zeolite, although the removal efficiency of benzene and toluene can be reduced. The results showed that adding nanoparticles to the zeolite, although can be reduced removal efficiency of benzene and toluene, which may be due to occupying or blocking of the pollution absorption sites by the nanoparticles on the zeolite, but It cause promote more catalytic effect of zeolite in the decomposition process of contaminants by breaking the molecules of pollutants and their further degradation progress is done for conversion to carbon dioxide

Keywords: Zeolite, Clinoptilolite, BTX, Air pollution, Nanoparticles, volatile organic compounds

*Corresponding Author: ajonidi@modares.ac.ir

Tel: +98 21 82883575, Fax: +98 21 82883575