

Comparing ZSM₅, TiO₂/ZSM₅, UV/ ZSM₅, and UV/TiO₂/ZSM₅ Processes in Removal of Styrene from Synthetic Air Current

Seyyed Bagher Mortazavi¹,
Mehdi Salari²,
Hasan Asilian Mahabadi³,
Maryam Rostami Aghdam Shendi⁴,
Mohammad Miri⁵,
Mohsen Yazdani Aval⁶

¹ Professor, Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

² PhD Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

³ Associate Professor, Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

⁴ MSC Student in Occupational Health Engineering, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁵ Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

⁶ Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

(Received October 3, 2017 ; Accepted April 29, 2018)

Abstract

Background and purpose: Styrene, one of the most important compounds of VOCs, causes some health concern. In current study, the ability of ZSM₅, TiO₂/ZSM₅, UV/ ZSM₅, and UV/TiO₂/ZSM₅ methods was investigated in removing styrene from air synthetic current.

Materials and methods: In order to synthesize the zeolite and TiO₂-coated zeolite, the sol-gel and saturation methods were employed, respectively. In this study, the effect of the type of removal process, saturation time and initial pollutant concentration were investigated on the removal of styrene in a photoreactor. Phocheck device with direct reading system was applied to determine the output concentration. Also, SEM, XRD, EDX, and BET analyses were used to characterize the chemical and physical properties of ZSM₅, and TiO₂/ZSM₅.

Results: SEM analysis showed that zeolite has a crystal form, and TiO₂ successfully covered the surface of this compound. In addition, the EDX analysis demonstrated that a great part of zeolite structural includes Al and Si constituents. The XRD pattern showed the presence of attached TiO₂ in the zeolite structure. BET analysis revealed that the surface area of zeolite decreased when TiO₂ was coated on its surface. The order of increase in removal efficiency was as follows: UV/TiO₂/ZSM₅ > ZSM₅ > TiO₂/ZSM₅. The saturation time of ZSM₅ and TiO₂/ZSM₅ in the 300 ppm concentration was 370 and 280 min, respectively, while the outlet concentration in the UV/TiO₂/ZSM₅ method was fixed at 74% removal efficiency after elapsing 310 min. The increment of time exposure and initial styrene concentration also led to decrease in removal efficiency.

Conclusion: In this study application of UV/TiO₂/ZSM₅ process provided a higher efficiency of the styrene removal than that of TiO₂/ZSM or ZSM₅ in the same time.

Keywords: styrene, zeolite, TiO₂, photo-oxidation

J Mazandaran Univ Med Sci 2018; 28 (166): 187-198 (Persian).

* Corresponding Author: Mohsen yazdani aval - Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran (E-mail: yazdani.aval@gmail.com)

مقایسه فرآیندهای ZSM_5 ، TiO_2/ZSM_5 ، UV/ZSM_5 و $UV/TiO_2/ZSM_5$ در حذف استایرن از جریان سنتتیک هوا

سید باقر مرتضوی^۱مهدی سالاری^۲حسن اصیلیان مهابادی^۳مریم رستمی اقدم شندی^۴محمد میری^۵محسن یزدانی اول^۶

چکیده

سابقه و هدف: استایرن یکی از مهم‌ترین ترکیبات آلی فرار می‌باشد که می‌تواند باعث اثرات نامطلوب بهداشتی شود. در این مطالعه به بررسی توانایی حذف این ترکیب از محیط‌های سنتتیک هوا توسط فرآیندهای ZSM_5 ، TiO_2/ZSM_5 ، UV/ZSM_5 و $UV/TiO_2/ZSM_5$ پرداخته شد.

مواد و روش‌ها: جهت تولید زئولیت از روش سل ژل و جهت پوشش زئولیت با TiO_2 از روش غوطه وری استفاده شد. در این مطالعه اثر نوع فرآیند حذف، زمان اشباع و غلظت آلاینده بر میزان حذف در یک فتوراکتور مورد بررسی قرار گرفت. دستگاه قرائت سنج مستقیم فوچک جهت تعیین غلظت خروجی استفاده شد. هم‌چنین از آنالیز SEM، XRD، EDX و BET برای تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ZSM_5 و TiO_2/ZSM_5 استفاده شد.

یافته‌ها: آنالیز SEM نشان داد که زئولیت دارای شکل کریستالی است و TiO_2 به خوبی بر روی این ماده پوشش داده شده است. نتایج آنالیز EDX نشان داد که درصد بالایی از ساختار زئولیت شامل دو عنصر Si و Al است. هم‌چنین الگوی XRD حضور TiO_2 در ساختار زئولیت را به خوبی نشان داد. آنالیز BET نشان داد که با پوشش زئولیت توسط TiO_2 ، سطح ویژه و تخلخل کاهش می‌یابد. افزایش راندمان حذف به ترتیب $UV/TiO_2/ZSM_5 < ZSM_5 < TiO_2/ZSM_5$ به دست آمد. زمان اشباع در غلظت ۳۰۰ ppm برای ZSM_5 و TiO_2/ZSM_5 به ترتیب ۳۷۰ و ۲۸۰ دقیقه حاصل گشت، در حالی که در حالت کاربرد $UV/TiO_2/ZSM_5$ ، غلظت خروجی بعد از طی مدت زمان ۳۱۰ دقیقه بر روی راندمان حذف ۷۴ درصد ثابت شد. هم‌چنین افزایش زمان و غلظت اولیه استایرن منجر به کاهش راندمان حذف شد.

استنتاج: در این مطالعه مشاهده شد که فرآیند $UV/TiO_2/ZSM_5$ راندمان بالاتری از حذف استایرن را برای زمان‌های مشابه نسبت به روش‌های TiO_2/ZSM_5 و ZSM_5 دارد.

واژه‌های کلیدی: استایرن، زئولیت، TiO_2 ، فتواکسیداسیون

مقدمه

آورده است که امروزه به عنوان یکی از دغدغه‌های مهم جوامع بشری شده است (۱، ۲). ترکیبات VOCs

رشد صنایع، مشکلات و نگرانی‌های بیشماری در رابطه با محیط زیست از جمله آلودگی هوا به وجود

E-mail: yazdani.aval@gmail.com

مؤلف مسئول: محسن یزدانی اول - سبزوار: دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دانشکده بهداشت

۱. استاد، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲. دانشجوی دکتری تخصصی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقاتی علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۳. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۴. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۵. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

۶. گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۷/۱۱ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۶/۷/۲۶ تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۲/۹

غلظت حدود ۳۷۶ppm منجر به افزایش ترشح در مخاط بینی می شود (۸).

در مطالعه‌ای Cherry و Gautrin (۱۹۹۱) گزارش شد که حدود ۲۳ درصد و ۷۱ درصد از افرادی که به ترتیب با غلظت‌های زیر ۵۰ppm و بالای ۱۰۰ppm تماس داشتند، با کاهش فعالیت سیستم اعصاب محیطی و مرکزی روبرو شدند (۹). از این رو تحقیق و مطالعه به منظور گسترش و بهبود روش‌های کنترل انتشار VOCs در صنایع از جمله پتروشیمی، صنعت نفت، فرایندهای صنعتی و آگزوز خودروها از اهمیت زیادی برخوردار است. جذب سطحی به عنوان یکی از متداول‌ترین تکنیک‌های کنترلی ترکیبات آلی فرار می‌باشد که در این میان، کربن فعال به دلیل ویژگی‌های مثبتش مانند ظرفیت جذب بالا و هزینه عملیاتی پایین کاربرد بیش تری پیدا کرده است. یکی از مهم‌ترین معایب جذب جداسازی تنه‌های آلاینده و تغلیظ آن بدون هیچ‌گونه تبدیل می‌باشد (۱۰، ۱۱). در دو دهه اخیر استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی کاربرد گسترده‌ای یافته است که عامل این گسترش به دلیل تبدیل ترکیبات آلی به CO_2 و H_2O می‌باشد (۱۲، ۱۳). TiO_2 به عنوان یکی از پرکاربردترین نیمه رساناها شناخته می‌شود که در فرآیندهای اکسیداسیون استفاده می‌شود (۱۴). این نیمه رسانا از نظر توانایی فتوکاتالیسی نسبت به سایر نیمه رساناها در سطح بالاتری قرار دارد و دارای مزایایی همچون قیمت پایین، پایداری شیمیایی و حفره‌های تولید کننده هیدروژن با قابلیت اکسیداسیون بالا می‌باشد (۱۵). کاربرد نیمه رساناها به تنهایی در فرآیند اکسیداسیون دارای معایبی می‌باشد چراکه این ترکیبات توانایی پایینی در جذب ترکیبات آلی دارند و نمی‌توانند در جریان‌های رقیق VOCs راندمان اکسیداسیون بالایی را به همراه داشته باشند (۱۶، ۱۷). در تعدادی از مطالعات به منظور افزایش راندمان فرایندهای فتوکاتالیستی TiO_2 از جاذب‌هایی مانند کربن فعال، آلومینا، سیلیکا و زئولیت استفاده شده است. در میان این جاذب‌ها، زئولیت‌ها به دلیل ویژگی‌هایی همچون سطح

(VOCs: Volatile (Organic Compounds) به عنوان دسته‌ای از مهم‌ترین و شناخته شده‌ترین آلاینده‌های هوا به‌شمار می‌آیند که در ساختار خود دارای کربن، هیدروژن، نیتروژن یا گوگرد هستند و دارای سرعت تبخیر بالایی می‌باشند. پس از ذرات معلق، VOCs بیش‌ترین فراوانی و تنوع را دارا می‌باشند و معمولاً در صنایع به عنوان سوخت‌های مایع و حلال کاربرد دارند (۳). کنترل انتشار این آلاینده‌ها از مهم‌ترین قوانین الزامی زیست محیطی برای صنایع می‌باشد چراکه انتشار بخارات حاصل از این ترکیبات به محیط زیست حتی در غلظت‌های پایین نیز باعث آسیب‌های متعددی بر روی سلامتی انسان‌ها و محیط زیست می‌شود (۴). تعدادی از مطالعات انجام پذیرفته، سرطان‌زایی هیدروکربن‌های آروماتیک موجود در قطران و دوده را تایید کرده است. از طرفی VOCs به همراه NO_x در حضور نور خورشید، در اثر اکسیداسیون فتوشیمیایی منجر به ایجاد مه‌دود فتوشیمیایی می‌شوند که از نظر زیست محیطی بسیار خطرناک می‌باشند (۳). استایرن یکی از ترکیبات آلی فرار می‌باشد که در صنایع کاربرد گسترده‌ای دارد و معمولاً در اثر واکنش‌های دهیدروژناسیون و هیدرو پراکسیداسیون کاتالیستی اتیل بنزن تولید می‌شود (۵، ۶). صنایع رنگ، لوله، اتصالات، کفپوش، پوشش لاستیک، لاستیک مصنوعی، پلاستیک، مخازن، وسایل روشنایی و محصولات مقاوم به خوردگی از جمله صنایع یا محصولاتی می‌باشند که در فرآیندهایشان باعث تولید استایرن می‌شود (۶). تنفس، بلع و تماس با چشم و پوست مسیریایی می‌باشند که این ترکیب به بدن وارد می‌شود. اثر بر روی سیستم اعصاب مرکزی، از دست دادن تمرکز، درماتیت تماسی تحریکی، ضعف و خستگی، حالت تهوع و اثر بر روی دستگاه تولیدمثل از عوارض مواجهه با این ترکیب می‌باشد (۷).

در مطالعه Vodicka و همکاران (۲۰۰۲) مشاهده شد که مواجهه با استایرن در غلظت‌های ۱۰ppm و بالاتر سبب تحریک چشم، گلو و سیستم تنفسی و در

فشار محیط و دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان ۷۲ ساعت صورت گرفت. سپس این نانو ذرات ژئولیت به دست آمده به روش گریز از مرکز (با ۵۰۰۰ دور بر دقیقه) از محلول جدا شدند و دوباره درون آب مقطر دیسپرس شده و با استفاده از حمام آلتراسونیک جداسازی مجدد انجام شد تا سوسپانسیون کلوییدی غلیظ به دست آید. با افزودن آب، pH محلول در محدوده ۹-۱۰ قرار گرفت که باعث افزایش دافعه الکتروستاتیکی بین کریستال‌ها شد (۲۰).

سنتز TiO_2

ابتدا ۵ml تترا ایتیل اورتو تیتانات در ۳۵ml ایزوپروپانول حل و به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰rpm همزده شد. سپس عامل تعدیل کننده به آن اضافه شد و محلول مورد نظر، ۳۰ دقیقه با همان سرعت همزده شد. در ادامه ۱/۵ml اسید به نمونه اضافه گردید و آب مقطر به مقدار ۱ml قطره قطره به محلول اضافه و برای مدت زمان ۳۰ دقیقه محلول همزده شد. مقدار آب اضافه شده باید به اندازه‌ای باشد که واکنش هیدرولیز به صورت جزئی انجام شود. در نهایت بعد از ۱۰ ساعت همزدن سل تیتانیا آماده شد (۲۱، ۲۲).

پوشش دهی

در این مرحله، گرانول‌های ژئولیت ZSM_5 با سل تیتانیای آماده شده از مراحل قبل، به روش غوطه‌وری پوشش داده شدند. به همین منظور میزان مناسب سل مورد نظر درون بشر ریخته شده و بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۶۰۰rpm قرار گرفت و سپس گرانول‌های ژئولیت به درون سل اضافه می‌گردد. زمان پوشش دهی ۱۵ دقیقه لحاظ شده است و سپس به مدت ۲۴ ساعت زمان پیر شدگی داده می‌شود. در نتیجه فرایند ژلاسیون صورت گرفت و در نهایت پس از خشک نمودن در دمای ۸۰°C، در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد کلسینه می‌شود. جهت بررسی خصوصیات ظاهری و مورفولوژی

ویژه بالا، آب دوستی و آب گریزی، سنتز قابل کنترل و دوستاندار زیست محیط بودن، توجه بالای محققان را به خود معطوف نموده است (۱۸).

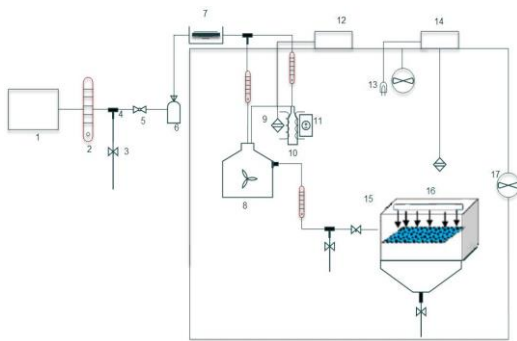
Thevenet و همکاران (۲۰۰۵) از TiO_2 پوشش داده شده بر روی AC جهت حذف ترکیبات آلی در جریان هوا استفاده نمودند. Thevenet و همکاران در فرآیند فتوکاتالیست از TiO_2/AC و ژئولیت/ TiO_2 در حذف استیلن استفاده نمودند. در این مطالعه مشخص شد که AC تنها باعث تغلیظ ترکیبات آلی و افزایش مواجهه استیلن با TiO_2 می‌باشد، در حالی که ژئولیت علاوه بر جذب باعث بهبود فرآیندهای فتوکاتالیستی TiO_2 می‌شود (۱۹). با توجه به خطرات زیست محیطی و بهداشتی ناشی از بخارات استایرن، در این مطالعه به بررسی توانایی حذف این ترکیب از محیط‌های سنتتیک هوا توسط فرآیندهای ZSM_5 ، TiO_2/ZSM_5 ، UV/ZSM_5 و $UV/TiO_2/ZSM_5$ پرداخته شد.

مواد و روش‌ها

این مطالعه تجربی - کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. موارد مورد استفاده در این مطالعه شامل سولفات آلومینیوم، سیلیکا، تراپروپیل آمونیوم هیدروکسید، تترا ایتیل اورتو تیتانات و ایزوپروپانول می‌باشد که از نمایندگی شرکت مرک خریداری شد.

سنتز ZSM_5

به منظور سنتز ZSM_5 ، مخلوطی از سولفات آلومینیوم و سیلیکا و تراپروپیل آمونیوم هیدروکسید ۲۰ درصد وزنی (نسبت ترکیبات $(TPA)_2O:60SiO_2:0.5Al_2O_3:936H_2O$) در آب جوشانده شد و بعد از ۱۰ دقیقه همزدن تحت شرایط رفلاکس، محلول همگن شفاف به دست آمد. پس از رسیدن دمای محلول به ۲۵ درجه سانتی گراد، محلول به درون فلاسک‌هایی که درون حمام نفت بوده و حاوی رفلاکس است، ریخته شد. کریستالیزاسیون در



تصویر شماره ۱: شمای ساده‌ای از سیستم طراحی شده برای آزمایشات تجزیه فتوکاتالیستی به روش دینامیک: (۱) پمپ هوا، (۲) روتامتر، (۳) شیر دوطرفه، (۴) شیر سه طرفه، (۵) اوریفیس، (۶) پیک سیلیکاژل-زغال فعال، (۷) مزور پلاستیکی به همراه لوله آلومینیومی، (۸) محفظه اختلاط، (۹) سنسور حرارتی (۱۰) ظرف حاوی محلول استایرن، (۱۱) المنت گرمایی، (۱۲) کنترل دمای بابلر، (۱۳) لامپ، (۱۴) کنترل کننده دمای داخل، (۱۵) راکتور، (۱۶) لامپ UVA، (۱۷) فن؛

هوای وارد شده به بطری گاز شوی (حاوی استایرن) پس از اشباع توسط لوله‌ای کوتاه به محفظه اختلاط و یکنواخت‌سازی غلظت وارد شد. با توجه به تأثیرپذیر بودن تبخیر سطحی از فشار بخار، در این مطالعه علاوه بر این که کلیه ظروف و رابط در داخل یک باکس هم دمایی قرار داده شد، به منظور کنترل دمایی ظرف استایرن از یک دستگاه ترمومتر-ترموستات دیجیتال با حساسیت بالا (TMC101 ساخت شرکت پوشش) استفاده شد. میزان صحت نمایشگر دستگاه ترمومتر-ترموستات دیجیتال در حد ۵ درصد یعنی یک رقم دیجیتال بود. مقادیر غلظت استایرن در خروجی محفظه یکنواخت ساز در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه توسط دستگاه قرائت سنج مستقیم فوچک (مدل ۵۰۰۰، ساخت کشور انگلستان) که با روش آشکارسازی یون‌ها PID کار می‌کند، اندازه‌گیری و ثبت شد. به منظور اطمینان از داده‌های به دست آمده، هر یک از اندازه‌گیری‌ها حداقل سه بار تکرار شد و در نهایت عدد میانگین گزارش شد. به منظور اطمینان از صحت داده‌های اندازه‌گیری شده در هر چند نمونه یک‌بار این غلظت‌ها توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی (Philips PU ۴۴۱۰)

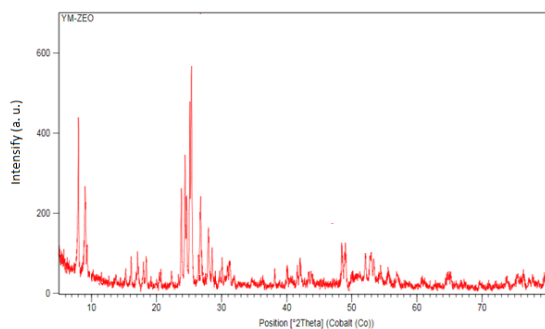
از آنالیز SEM (VEGA\TESCAN-LMU) و مشخص کردن درصد عناصر تشکیل دهنده زئولیت از آنالیز EDX (VEGA\TESCAN-LMU) و در نهایت جهت تعیین سطح ویژه و میزان تخلخل از آنالیز BET (NOVA 1200, Quantachrome) براساس ایزوترم‌های جذب و واجذب گاز N_2 استفاده شد (۲۲،۲۱).

مشخصات راکتور و انجام آزمایشات

سیستم راکتور متشکل از یک محفظه مکعبی شکل به طول ۲۶cm، عرض ۱۰cm و ارتفاع ۱۵cm (۶cm ارتفاع داخل راکتور) و قسمت پایینی آن به صورت کانوپی است. در بالای محفظه مکعبی ورودی جریان هوای حاوی آلاینده و در پایین (قسمت کانوپی) خروجی می‌باشد. در ارتفاع ۵cm از کف راکتور یک صفحه از جنس استیل (مش ۴۰) استفاده شد که روی آن زئولیت ZSM_5 و TiO_2/ZSM_5 با توزیع یکنواخت و ضخامت ۲mm پوشش داده شده است. هم‌چنین از لامپ UV-A با طول موج ۳۶۵nm و با شدت $2/5 mW/cm^2$ که به شکل افقی در فنوراکتور قرار گرفته شد، استفاده گردید. به منظور تأمین هوای ورودی از پمپ ۵۱w با فشار ۱۴۷/۱۱ mmHg (ساخت شرکت Hitachi Ltd) استفاده شد و جهت حذف آلودگی هوای ورودی از ظرف حاوی بستر زغال فعال و سیلیکاژل عبور داده شده و سپس وارد سیستم غلظت‌سازی می‌شد. برای غلظت‌سازی دینامیک، بخارات استایرن از روش اشباع بخار بهره‌گیری شد. همان‌طور که در تصویر شماره ۱ نمایش داده شد، هوای ورودی پس از عبور از یک روتامتر کالیبره شده توسط یک سه راهی به دو بخش تقسیم گردید. یکی از انشعابات وارد روتامتری به ظرفیت ۱۰۰ml شده و سپس به سمت بابلر حاوی استایرن هدایت می‌شود و دیگری پس از تنظیم دقیق فلو به محفظه یکنواخت‌سازی غلظت به ظرفیت ۳lit و از جنس پیرکس (ساخت شرکت شات دوران آلمان) وارد گردید.

آنالیز

در تصویر شماره ۳، آنالیز XRD در باند 2θ به منظور شناخت ساختار کریستالی TiO_2/ZSM_5 آورده شده است.



تصویر شماره ۳: آنالیز XRD ساختار کریستالی TiO_2/ZSM_5

باتوجه به شکل، پیک‌های به وجود آمده در زوایای حدود $7/9$ ، $8/76$ و 23 مربوط به سیلیکات تیتانیوم می‌باشد. پیک‌های حاصل در زوایه‌های $25/3$ ، $37/4$ و 48 مربوط به دی‌اکسید تیتانیوم فاز آناتاز می‌باشد. هم‌چنین پیک 2θ در زاویه $27/4$ مربوط به دی‌اکسید تیتانیوم در فاز روتایل می‌باشد. با توجه به پیک‌های حاصل شده می‌توان نتیجه گرفت که دی‌اکسید تیتانیوم به خوبی طی روش سل-ژل بر روی ZSM_5 پوشش داده شده است (۲۴،۲۳).

آنالیز SEM و BET برای ZSM_5 و TiO_2/ZSM_5

به منظور بررسی خصوصیات سطحی و مورفولوژی دو ترکیب ZSM_5 و TiO_2/ZSM_5 از آنالیز میکروسکوپ الکترونی (SEM) با بزرگنمایی $10\times$ و شدت ولتاژ 10KV استفاده شد (تصویر شماره ۴). عکس الف-۲ مربوط به ZSM_5 و عکس ب-۲ مربوط به TiO_2/ZSM_5 می‌باشد. نتایج حاصل آنالیز BET جهت تعیین مساحت سطح ویژه و حجم تخلخل برای ZSM_5 و TiO_2/ZSM_5 انجام شد که در جدول شماره ۱ مشاهده می‌شود.

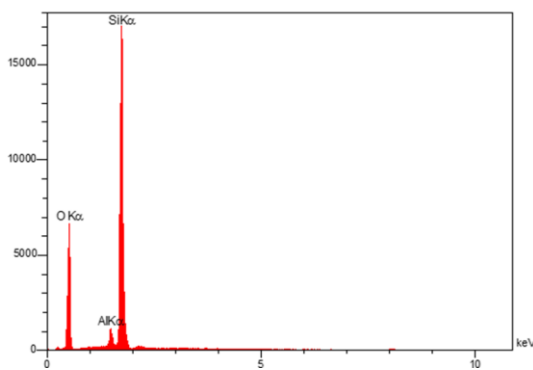
مجهز به دتکتور FID اندازه‌گیری شد. ستون مورد استفاده در دستگاه از نوع پک (طول $1/5$ متر و قطر 4mm) بود و برای تجزیه، از متد استاندارد ۸۹ سازمان OSHA با برنامه دمایی 200°C برای اینجکتور و 250°C برای دتکتور و 100°C برای ستون استفاده شد. گاز حامل مورد استفاده گاز نیتروژن $33\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ بود. نهایتاً مشخص گردید که نتایج حاصل از دستگاه فوجک و دستگاه گاز کروماتوگرافی بسیار به هم نزدیک بوده و همبستگی $R^2 = 0/997$ دارد. در این مطالعه اثر نوع فرآیند درگیر در حذف، زمان اشباع و غلظت آلاینده برای مقادیر 200 و 300ppm بر درصد حذف مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها

آنالیز ساختار زئولیت ZSM_5 سنتز شده با استفاده از

روش EDX

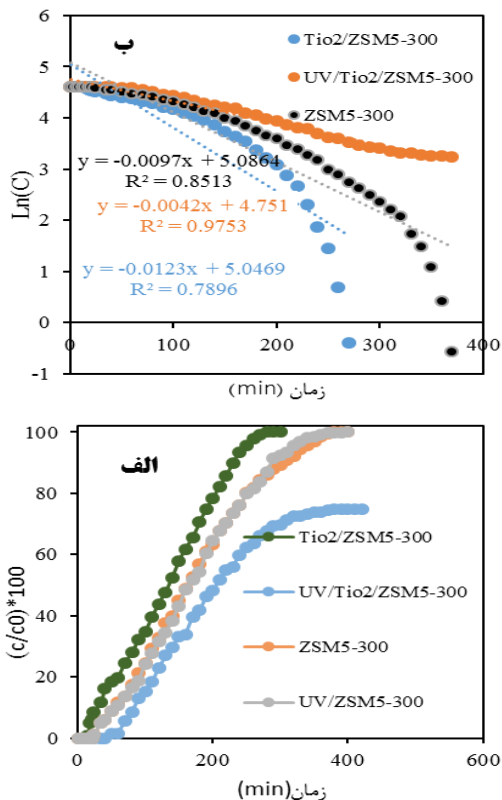
آنالیز EDX مربوط به ZSM_5 سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مربوط به این کاتالیست در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است. حضور O، Si و Al در آنالیز عنصری EDX قابل مشاهده است. نتایج آنالیز نشان می‌دهد که زئولیت ZSM_5 مورد استفاده در این مطالعه دارای $61/74$ درصد سیلیس و $23/56$ درصد آلومینیوم می‌باشد.



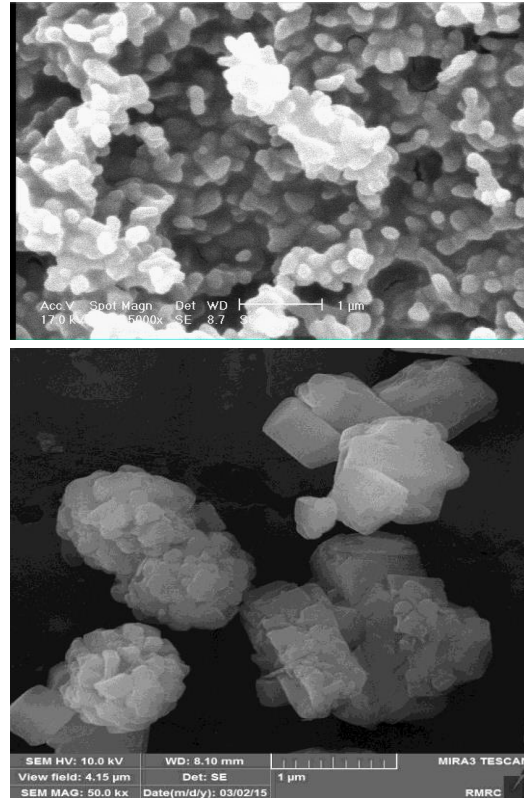
تصویر شماره ۲: آنالیز ساختار زئولیت ZSM_5 سنتز شده با استفاده از

روش EDX

با جذب ZSM_5 نداشت. هم چنین مشاهده شد که غلظت خروجی استایرن در راکتور در زمان‌های مشابه به ترتیب $UV/TiO_2/ZSM_5 < ZSM_5 < TiO_2/ZSM_5$ می‌باشد. غلظت خروجی ۱۰۰ درصدی استایرن برای TiO_2/ZSM_5 در زمان ۲۸۰ دقیقه، برای ZSM_5 در زمان ۳۷۰ دقیقه به دست آمد. برای $UV/TiO_2/ZSM_5$ در زمان ۳۱۰ دقیقه غلظت خروجی به حدود ۷۰ درصد رسید و برای زمان‌های بالاتر این خروجی تغییر محسوسی نداشت. هم چنین در بررسی سینتیک مشاهده شد (نمودار شماره ۱-ب) که سرعت کاهش راندمان حذف در روش TiO_2/ZSM_5 به طور تقریبی ۲ برابر این سرعت نسبت به روش ZSM_5 و ۳ برابر این سرعت نسبت به روش $UV/TiO_2/ZSM_5$ می‌باشد. فاکتور زمان بر راندمان حذف دارای اثر معکوس بود به طوری که با افزایش زمان، راندمان حذف کاهش و غلظت خروجی افزایش یافت.



نمودار شماره ۱: مقایسه راندمان و سینتیک حذف استایرن در روش‌های UV/ZSM_5 ، TiO_2/ZSM_5 و $UV/TiO_2/ZSM_5$



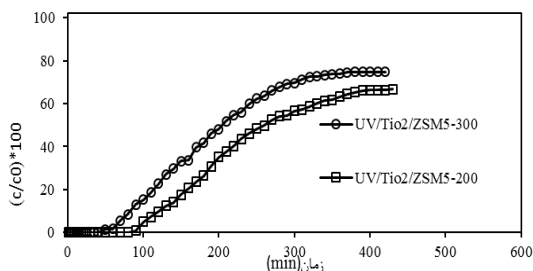
تصویر شماره ۴: عکس SEM از ترکیب ZSM_5 (الف) و TiO_2/ZSM_5 (ب) با بزرگنمای ۱۰۰۰۰

جدول شماره ۱: آنالیز BET جهت تعیین مشخصات ZSM_5 و TiO_2/ZSM_5

پارامتر	مساحت سطح ویژه (m^2g^{-1})	حجم تخلخل کل (cm^3g^{-1})
ZSM_5	۵۲۹/۲۴	۰/۳۰۴۷
TiO_2/ZSM_5	۲۲۶/۱۹	۰/۲۱۱۹

مقایسه راندمان حذف استایرن در حالات ZSM_5 ، UV/ZSM_5 ، TiO_2/ZSM_5 و $UV/TiO_2/ZSM_5$

نمودار شماره ۱-الف توانایی ۴ روش ZSM_5 حذف استایرن برای غلظت ۳۰۰ ppm با دبی ۱ lit/min را نشان می‌دهند. همان طور که در این نمودار مشاهده می‌شود، راندمان ۱۰۰ درصدی حذف برای ZSM_5 تا زمان ۹ دقیقه، برای TiO_2/ZSM_5 تا زمان ۶ دقیقه و برای $UV/TiO_2/ZSM_5$ تا زمان ۱۲ دقیقه به دست آمد. در حالی که ZSM_5 به تنهایی تحت تابش UV قرار گرفت، از نظر راندمان حذف استایرن، تفاوت چندانی در مقایسه

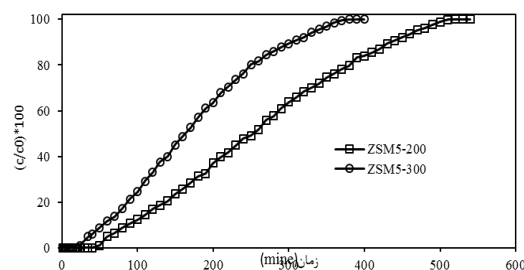
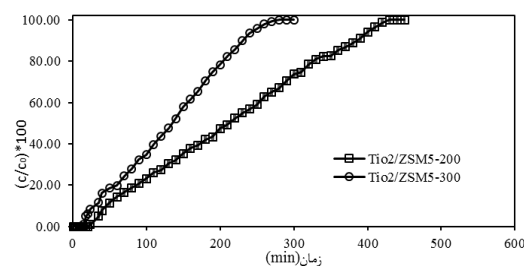
نمودار شماره ۴: اثر غلظت اولیه استایرن بر راندمان حذف UV/TiO₂/ZSM₅

بحث

بررسی توانایی فرآیند فتواکسیداسیون در حضور TiO₂ و ZSM₅ در حذف استایرن در جریان هوا به عنوان هدف اصلی این مطالعه در نظر گرفته شد. در بررسی عناصر سازنده ZSM₅ با آنالیز EDX نتایج از سهم بالای عناصر Si و Al در ساختار زئولیت حکایت می‌کند که با نتایج مطالعه Yusof و همکاران مشابهت دارد (۲۵). وجود اکسیدهای این عناصر نشان می‌دهد که زئولیت به خوبی سنتز شده و می‌تواند در جذب و بهبود توانایی اکسیداسیون TiO₂ عمل خوبی داشته باشد (۲۶). نتایج حاصل از آنالیز SEM نشان داد که تولید ZSM₅ به شکل کریستال و بلور به خوبی شکل گرفته و پوشش حاصل TiO₂ بر روی آن به طور مناسب انجام شده است. هم چنین آنالیز BET کاهش سطح ویژه را در حالت پوشش دهی ZSM₅ با TiO₂ نشان داد که به علت گرفته شدن خلل و فرج بعد از عمل پوشش دهی می‌باشد. Sobana و همکاران (۲۰۰۷) در ساخت کاتالیست AC-ZnO جهت اکسیداسیون ۴-استیل فنل مشاهده نمودند که با افزایش درصد ZnO سطح ویژه AC (Activated carbon) کاهش می‌یابد که عامل آن را کاهش حجم تخلخل AC در اثر گرفتگی با ZnO پیشنهاد دادند (۲۷). نتایج نشان داد که در حالت تابش UV بر روی نانو کامپوزیت ZSM₅/TiO₂، بیشترین راندمان حذف حاصل می‌شود و در تابش UV بر ZSM₅ راندمان حذف اختلاف ناچیزی با میزان جذب ZSM₅ داشت. هم چنین در حالت‌هایی که تابش UV

اثر غلظت اولیه استایرن بر میزان حذف ZSM₅ UV/TiO₂/ZSM₅ و TiO₂/ZSM₅

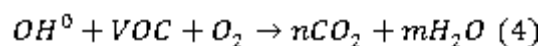
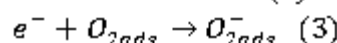
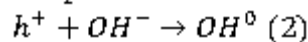
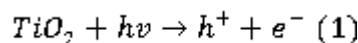
در بررسی اثر غلظت اولیه استایرن بر میزان حذف توسط ZSM₅، TiO₂/ZSM₅ و UV/TiO₂/ZSM₅، مشاهده شد که راندمان حذف در زمان‌های مشابه با دبی ۱ lit/min برای غلظت ۳۰۰ ppm، کم‌تر از غلظت ۲۰۰ ppm می‌باشد (نمودار شماره ۲، ۳ و ۴). در کاربرد ZSM₅ نتایج نشان داد که در غلظت ۲۰۰ ppm، زمان اشباع ۵۱۰ دقیقه و در غلظت ۳۰۰ ppm، زمان اشباع ۳۷۰ دقیقه است. در حالت کاربرد TiO₂/ZSM₅ مشاهده شد که در غلظت ۳۰۰ ppm، اشباع جاذب و خروجی ۱۰۰ درصدی استایرن در زمان ۲۸۰ دقیقه و در غلظت ۲۰۰ ppm این زمان حدود ۴۳۰ دقیقه می‌باشد. هم چنین در فرآیند فتواکسیداسیون در اثر تابش UV بر ترکیب TiO₂/ZSM₅ مشاهده شد که در غلظت ۳۰۰ ppm و زمان‌های بالاتر از ۳۵۰ دقیقه خروجی استایرن از راکتور بر روی حدود ۷۴ درصد ثابت می‌گردد، در حالی که در ۲۰۰ ppm و در زمان‌های بالاتر از ۳۹۰ دقیقه خروجی روی حدود ۶۴ درصد ثابت می‌شود.

نمودار شماره ۲: اثر غلظت اولیه استایرن بر راندمان حذف ZSM₅نمودار شماره ۳: اثر غلظت اولیه استایرن بر راندمان حذف TiO₂/ZSM₅

هم چنین این اتفاق خود به شکل یک فرآیند خودپالایی باعث تاخیر در اشباع ZSM_5 خواهد شد (۲۹). عدم تغییر راندمان حذف ZSM_5 با تابش UV مشخص می کند که این ترکیب با تابش فعال نمی گردد و تنها می تواند باعث جذب آلاینده شود و به دلیل خصوصیات مناسب از نظر منافذ یکنواخت و قابلیت تعویض یونی باعث تغلیظ ترکیبات آلی و در نتیجه منجر به تشدید فرآیند فتوکاتالیستی گردد (۳۰).

Ichiura و همکاران (۲۰۰۳) از ترکیب زئولیت TiO_2/ZSM_5 به منظور حذف فتوکاتالیستی ترکیبات تولوئن و فرمالدئید در جریان هوا استفاده نمودند و مشاهده نمودند که در حالت کاربرد TiO_2 تحت تابش UV، کمترین راندمان حاصل می شود، در حالی که در نسبت ۱:۴ کامپوزیت زئولیت TiO_2/ZSM_5 ، راندمان حذف به بالاترین مقدار می رسد. این افزایش راندمان را به علت جذب مداوم آلاینده ها توسط زئولیت و در اختیار قرار دادن غلظت های بالای آلاینده برای اکسیداسیون گزارش نمودند. آن ها هم چنین مشاهده نمودند که در نسبت های بالاتر زئولیت TiO_2/ZSM_5 (۱:۱۲)، به دلیل کاهش فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 ناشی شده از کاهش درصد آن به ازای واحد جرم، راندمان کاهش می یابد. در مطالعه Jan و همکاران (۲۰۰۹) مشاهده شد که در فرایند جذب استن، در شرایط تابش UV راندمان حذف ZSM_5/TiO_2 نسبت به ZSM_5 افزایش قابل توجهی دارد (۲۸). در نتایج مشخص گردید که اثر زمان بر راندمان حذف دارای رابطه عکس می باشد. دلیل کاهش را می توان به این گونه تفسیر نمود که در فرآیند جذب، آلاینده با گذر زمان خلل و فرج جاذب را اشباع می کند و سطح در دسترس برای جذب را کاهش می دهد و در فرآیند فتواکسیداسیون نیز کاهش TiO_2 به دلیل مصرف شدنش جهت اکسیداسیون ترکیبات آلی باعث کاهش راندمان حذف در طول زمان می شود. Ao و همکاران (۲۰۰۳) کاهش راندمان حذف ترکیبات BTEX را با افزایش زمان طی فرآیند فتواکسیداسیون TiO_2 مشاهده

وجود نداشت، ZSM_5 به تنهایی دارای راندمان بالاتری نسبت به نانو کامپوزیت ZSM_5/TiO_2 دارد. نتایج پر واضح می باشد، چرا که در شرایطی که تابش UV وجود ندارد، اصلی ترین مکانیسم حذف فرآیند جذب می باشد. از طرفی در آنالیز BET مشاهده شد هنگامی که TiO_2 بر روی ZSM_5 پوشش داده می شود، سطح ویژه و حجم تخلخل به طور معنی دار کاهش می یابد. این کاهش می تواند تاثیر ویژه ای در میزان جذب داشته و نهایتاً میزان حذف را کاهش دهد. در مطالعه Jan و همکاران که از فرآیند فتوکاتالیستی TiO_2/ZSM_5 به منظور حذف استن از جریان هوا استفاده شد، مشاهده گردید که در حالت عدم تابش پرتو UV، بالاترین راندمان جذب توسط ZSM_5 رخ می دهد، در حالی که پایین ترین راندمان مربوط به TiO_2 بود. لازم به ذکر است که با افزایش نسبت TiO_2 به ZSM_5 ، راندمان جذب کاهش یافت که این وضعیت می تواند به کاهش و گرفتگی تخلخل و منافذ سطح ZSM_5 نسبت داده شود (۲۸). با کاربرد تابش UV در فرآیند مشاهده شد که TiO_2/ZSM_5 حذف بیشتری را نسبت به ZSM_5 دارد چرا که TiO_2 به عنوان یکی از فعال ترین ترکیبات نیمه رسانا شناخته می شود که به راحتی با تابش UV فعال گردیده و منجر به حرکت الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت رسانش خواهد شد. مطابق با واکنش های ۱، ۲ و ۳، این تابش منجر به تولید عوامل اکسید کننده قوی مانند OH^0 و O_2^- می گردد که از عوامل مهم تخریب ترکیبات آلی و تبدیل آن ها به ترکیبات CO_2 و H_2O می باشد (مطابق با واکنش ۴) (۱۳).



از طرفی ZSM_5 با جذب استایرن منجر به افزایش غلظت و در دسترس قرارگیری این ترکیب با TiO_2 می شود که خود منجر به بهبود راندمان حذف می گردد.

ترکیبات آلی کاهش می یابد. بنابراین با کاربرد جاذب‌هایی از جمله ZSM₅ در فرآیند اکسیداسیون می توان میزان غلظت در دسترس ترکیبات آلی برای TiO₂ را افزایش داد و باعث افزایش راندمان جذب شد. نتایج هم چنین نشان داد که تاثیر UV بر ZSM₅ هیچ افزایشی در راندمان حذف ندارد چراکه این جاذب تحت تاثیر UV فعال نمی گردد و مکانیسم اصلی حذف توسط این ترکیب فرآیند جذب می باشد. از طرفی با پوشش زئولیت با TiO₂ راندمان جذب به دلیل کاهش سطح ویژه کاهش می یابد. هم چنین این مطالعه ما را به این نتیجه رساند که افزایش زمان و افزایش غلظت آلاینده به دلیل اشباع و کاعش TiO₂ فعال، راندمان حذف شیب کاهش به خود می گیرد. در مجموع می توان روش توام جذب و فتواکسیداسیون را به عنوان تکنیک مناسبی برای حذف استایرن و ترکیبات مشابه پیشنهاد داد.

سپاسگزاری

بدین وسیله نویسندگان مقاله از دانشگاه تربیت مدرس به منظور مساعدت در انجام پژوهش حاضر صمیمانه قدردانی می نمایند.

References

- Cooper CD, Alley FC. Air pollution control: A design approach. 3thed. Long Grove; Waveland Press; 2002.
- Dehghani MH, Salari M, Naddafi K, Nazmara S, Ahmadi E, Kumar P. Evaluation of formaldehyde concentration in the ambient air of a most populated Iranian city, Tehran Air Quality. Atmosphere & Health 2017; 10(6): 763-772.
- Khan FI, Ghoshal AK. Removal of volatile organic compounds from polluted air. J Loss Prev Process Ind 2000; 13(6): 527-545.
- Lillo-Ródenas M, Cazorla-Amorós D, Linares-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): 1758-1767.
- Maciá-Agulló JA, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A, Wild U, Su DS, Schlögl R. Oxygen functional groups involved in the styrene production reaction detected by quasi in situ XPS. Catal Today 2005; 102-103: 248-253.
- Cavani F, Teles JH. Sustainability in catalytic oxidation: an alternative approach or a structural evolution? Chem Sus Chem 2009; 2(6): 508-534.

نمودند. راندمان حذف در ۴ ترکیب BTEX با یکدیگر دارای اختلاف بودند که علت آن به تفاوت در میزان جذب این ترکیبات توسط TiO₂ نسبت داده شد (۳۱). در مطالعه Tao و همکاران (۲۰۰۶) که ترکیبی از فرآیندهای جذب و اکسیداسیون را برای حذف متانول استفاده نمودند، مشاهده شد که افزایش زمان در تمام حالات TiO₂/AC, TiO₂/AC/UV, AC/UV منجر به افزایش نسبت C/C₀ می شود (۳۲). در بررسی افزایش غلظت بر میزان حذف مشاهده شد که در همه حالات از حذف، با افزایش غلظت از ۲۰۰ ppm به ۳۰۰ ppm یک کاهش راندمان به دست می آید. افزایش غلظت استایرن در شرایط بدون تغییر در غلظت ZSM₅ و TiO₂ و یا شدت تابش UV باعث می گردد که در فرآیند جذب با اشباع زودتر سطح جاذب، بخشی از آلاینده بدون حذف رها گردد و هم چنین در فرآیند اکسیداسیون، رادیکالها فعال به میزانی که غلظت‌های بالاتر آلاینده را اکسید کنند، در دسترس نباشند. بنابراین راندمان حذف با افزایش غلظت آلاینده کاهش خواهد یافت (۳۳).

نتایج نشان داد که نیمه رساناها منجمله TiO₂ در اکسیداسیون ترکیبات آلی توانایی بالقوه ای دارند، اما به دلیل قابلیت جذب کم این ترکیبات، دسترسی به

7. Winder C, Stacey NH. Occupational toxicology. 2th ed. Florida, CRC press; 2004.
8. Vodicka P, Koskinen M, Arand M, Oesch F, Hemminki K. Spectrum of styrene-induced DNA adducts: the relationship to other biomarkers and prospects in human biomonitoring. *Mutat Res* 2002; 511(3): 239-254.
9. Cherry N, Gautrin D. Neurotoxic Effects of Styrene: Further Evidence. *Br J Ind Med* 1990; 47(1): 29-37.
10. Guillemot M, Mijoin J, Mignard S, Magnoux P. Volatile organic compounds (VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system. *Appl Catal B* 2007; 75(3): 249-255.
11. Ao C, Lee S. Combination effect of activated carbon with TiO₂ for the photodegradation of binary pollutants at typical indoor air level. *J Photochem Photobiol* 2004; 161(2-3): 131-140.
12. Kitano M, Matsuoka M, Ueshima M, Anpo M. Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts. *Appl Catal A* 2007; 325(1): 1-14.
13. Mo J, Zhang Y, Xu Q, Lamson JJ, Zhao R. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: a literature review. *Atmos Environ* 2009; 43(14): 2229-2246.
14. Jaafarzadeh Haghighifard N, Mirali S, Jorfi S, Dinarvand F, Alavi N. Efficiency Study on Nanophotocatalytic Degradation and Detoxification of CI direct blue 86 from Aquatic Solution Using UVA/TiO₂ and UVA/ZnO. *J Mazandaran Uni Med Sci* 2016; 26(143): 145-159 (Persian).
15. Fujishima A, Zhang X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie* 2006; 9(5): 750-760.
16. Ao CH, Lee SC. Indoor air purification by photocatalyst TiO₂ immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner. *Chem Eng Sci* 2005; 60(1): 103-109.
17. Ichiura H, Kitaoka T, Tanaka H. Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite TiO₂-zeolite sheet prepared using a papermaking technique. *Chemosphere* 2003; 50(1): 79-83.
18. Lafjah M, Djafri F, Bengueddach A, Keller N, Keller V. Beta zeolite supported sol-gel TiO₂ materials for gas phase photocatalytic applications. *J Hazardous Mater* 2011; 186(2-3): 1218-1225.
19. Thevenet F, Guaitella O, Herrmann J, Rousseau A, Guillard C. Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts. *Appl Catal B* 2005; 61(1): 58-68.
20. Yazdani-Aval M, Mortazavi S, Asilian-Mahabadi H. Evaluation of absorption efficiency of Zeolite ZSM-5 in the removal of styrene vapors. *JOHE* 2016; 5(1): 10-19.
21. Biglu YFG, Taheri-Nassaj E. Investigation of phase separation of nano-crystalline anatase from TiO₂ SiO₂ thin film. *Ceram Int* 2013; 39(3): 2511-2518.
22. Biglu YF-G, Taheri-Nassaj E. Synthesis and characterization of alumina supported sub-nanoporous SiO₂-10 wt% TiO₂ membrane for nitrogen separation. *J Ind Eng Chem* 2013; 19(5): 1752-1759.
23. Mahadwad O, Parikh P, Jasra R, Patil C. Photocatalytic degradation of reactive black-5 dye using TiO₂ impregnated ZSM-5. *Bull Mater Sci* 2011; 34(3): 551-556.
24. Mohamed R, Ismail A, Othman I, Ibrahim I. Preparation of TiO₂-ZSM-5 zeolite for photodegradation of EDTA. *J Mol Catal A: Chem* 2005; 238(1-2): 151-157.

25. Yusof AM, Keat LK, Ibrahim Z, Majid ZA, Nizam NA. Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite. *J Hazard Mater* 2010; 174(1): 380-385.
26. Yoneyama H, Torimoto T. Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysts for photodestruction of organic substances of dilute concentrations. *Catal Today* 2000; 58(2-3): 133-140.
27. Sobana N, Muruganandam M, Swaminathan M. Characterization of AC-ZnO catalyst and its photocatalytic activity on 4-acetylphenol degradation. *Catal Commun* 2008; 9(2): 262-268.
28. Jan Y-H, Lin L-Y, Karthik M, Bai H. Titanium dioxide/zeolite catalytic adsorbent for the removal of NO and acetone vapors. *J Air Waste Manag Assoc* 2009; 59(10): 1186-1193.
29. Kuwahara Y, Yamashita H. Efficient photocatalytic degradation of organics diluted in water and air using TiO₂ designed with zeolites and mesoporous silica materials. *J Mater Chem* 2011; 21(8): 2407-2416.
30. Yamashita H, Ichihashi Y, Anpo M, Hashimoto M, Louis C, Che M. Photocatalytic decomposition of NO at 275 K on titanium oxides included within Y-zeolite cavities: The structure and role of the active sites. *J Phys Chem* 1996; 100(40): 16041-16044.
31. Ao C, Lee S, Mak C, Chan L. Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂: promotion versus inhibition effect of NO. *Appl Catal B* 2003; 42(2): 119-129.
32. Tao Y, Wu C-Y, Mazyck DW. Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration. *Chemosphere* 2006; 65(1): 35-42.
33. Tao Y, Schwartz S, Wu C-Y, Mazyck DW. Development of a TiO₂/AC composite photocatalyst by dry impregnation for the treatment of methanol in humid airstreams. *Ind Eng Chem Res* 2005; 44(19): 7366-7372.