

نمونه برداری بنزن از هوا توسط زئولیت طبیعی و اصلاح شده ایرانی (با هدف جایگزینی به جای کربن فعال)

حسن اصیلیان*⁺، علی خوانین، ایمن حمود

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پزشکی، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای و محیط

چکیده: در این پژوهش جذب بخارهای بنزن به وسیله‌ی زئولیت طبیعی ایران اصلاح شده با کلریدریک اسید در شرایط گوناگون مورد مطالعه قرار گرفته است. نمونه‌های زئولیت طبیعی (کلینوپتیلولیت) جمع آوری شده از منطقه سمنان به منظور تعیین ساختار بلوری، به روش پراش اشعه ایکس (XRD) مورد تجزیه قرار گرفتند، و پس از آسیاب کردن و مش بندی در اندازه‌های مختلف با استفاده از محلول کلریدریک اسید یک نرمال و با نسبت جامد به محلول ۲۵:۱ اصلاح شدند، زئولیت‌های اصلاح شده با اسید در تهیه لوله‌های جاذب مورد استفاده قرار گرفته و عملکرد جذب زئولیت و تأثیر پارامترهای مختلف روی میزان جذب بنزن با استفاده از روش استاتیک بررسی شدند. نقطه‌های شکست نمونه‌ها در شرایط مختلف از نظر مش، دبی، جرم، غلظت بنزن و دما اندازه‌گیری شدند. نتیجه‌های به دست آمده از پژوهش نشان داد زئولیت طبیعی اصلاح شده با کلریدریک اسید می‌تواند جاذب مناسبی برای بنزن باشد. بر این اساس ظرفیت جذب این نوع زئولیت (در غلظت‌های زیر ۵۰ ppm) $1.92 \text{ mg benzene/g}$ به دست آمد، و شرایط بهینه نمونه برداری بنزن از هوا توسط زئولیت عبارت است از: مش (۸۰/۶۰)، جرم (۸۰۰ mg، ۲۰۰)، شدت جریان 50 mL/min ، درجه حرارت 25°C .

واژه‌های کلیدی: زئولیت طبیعی ایران، کلینوپتیلولیت، زئولیت اصلاح شده، بنزن، نمونه برداری هوا، ظرفیت جذب.

KEY WORDS: Natural Iranian zeolite , Clinoptilolite , Modified zeolite , Benzene, Air sampling, Adsorption capacity.

مقدمه

به‌عنوان آلاینده‌ی خروجی از دودکش‌ها می‌تواند مسئله‌های انسانی، و اکولوژیکی را به دنبال داشته باشد [۱]. استنشاق بخارهای زیاد بنزن می‌تواند سبب خواب آلودگی، سرگیجه، تهوع و سردرد شود. اگر غلظت آن زیادتر یا مدت تماس بیشتر باشد تشنج، و از دست رفتن هوش و حواس بیش می‌آید و سرانجام ممکن است مرگ در اثر فلج دستگاه تنفس به سرعت اتفاق افتد [۱]. آژانس بین المللی سرطان‌زایی^(۱) (IARC)، بنزن را به‌عنوان یک سرطان‌زای انسانی تأیید شده می‌شناسد [۲، ۳].

بنزن با فرمول C_6H_6 کوچک‌ترین و پایدارترین ترکیب آروماتیک است. مایعی بی‌رنگ، شفاف، باموی مطبوع که این بو از ویژگی‌های عمومی ترکیب‌های معطر است، و به شدت قابل اشتعال می‌باشد. بنزن به عنوان ماده فرعی در صنعت کک و زغال سنگ، و همچنین از صنایع نفت به دست می‌آید. این ماده به مقدار خیلی زیاد به عنوان حلال در صنایع شیمیایی، و داروسازی، و همچنین ماده اولیه یا ماده بینابینی در تولید تعدادی از مواد شیمیایی کاربرد داشته، و گاهی همراه سوخت موتورهای مصرف می‌شود. انتشار این گاز

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: asilia_h@modares.ac.ir

(۱) International agency for research in cancer

زئولیت به علت ویژگی تبادل یونی، جذب، کاتالیز کردن واکنش‌های معدنی و آلی ناشی از ویژگی‌های ساختاری آن، در شاخه‌های مختلف زیست محیطی کاربرد فراوان یافته است [۱۱]. نتیجه‌های پژوهش‌ها روی زئولیت‌های طبیعی از نقطه نظر جذب بنزن به عنوان آلاینده، بسیار امیدوارکننده است [۱۲]. در این مقاله نتیجه‌های به دست آمده از پژوهش بر رفتار جذبی زئولیت ایرانی نوع کلینوپتیلولیت منطقه سمنان نسبت به بخارهای بنزن به روش استاتیک و مقایسه آن با کربن فعال، ارایه و بحث می‌شود، و در نهایت امکان کاربرد عملی این ماده معدنی به منظور نمونه‌برداری بنزن در هوای واحدهای صنعتی بررسی می‌شود.

بخش تجربی

مواد

بر اساس نتیجه‌های گزارش شده یکی از عامل‌های اصلی بر کارایی جذب، ساختار شیمیایی نمونه‌ها است، در نتیجه به نظر می‌رسد که اصلاح آنها توسط برخی کاتیون‌ها می‌تواند سبب افزایش بازده جذب بنزن شود. بر همین اساس نمونه‌های کلینوپتیلولیت طبیعی ایران از منطقه جغرافیایی سمنان که دارای معادن زئولیت به ثبت رسیده می‌باشند [۱۳] تهیه شد. نمونه‌های جمع آوری شده به وسیله آسیاب فکی، آسیاب شده و با الک‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ (غریبال‌های استاندارد ASTM) ^(۱) دانه‌بندی شدند و در نتیجه سه بازه‌ی مش (۴۰/۲۰)، (۶۰/۴۰) و (۸۰/۶۰) به دست آمد.

روش‌های انجام پژوهش

این پژوهش به روش تجربی انجام پذیرفته است و دارای مرحله‌های زیر می‌باشد:

تعیین مشخصات نمونه زئولیت

به منظور تعیین ساختار بلوری، نمونه‌ها با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) ^(۲) مورد آنالیز قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده از تجزیه نمونه به روش XRD در شکل ۱ آورده شده است، این نتیجه‌ها مطابقت خوبی با سایر مراجع نشان می‌دهد [۱۴]. لازم به ذکر است که آزمایش XRD فقط برای شناسایی نوع کانی که مورد نظر انجام شده است و در نتیجه تأثیر اصلاح زئولیت بر ساختار بلوری آن در این پژوهش مورد بررسی قرار نگرفت.

بنابراین اندازه‌گیری و ارزیابی این آلاینده در هوا به منظور پی‌بردن به غلظت‌های موجود، و در نهایت کنترل آن در محیط‌های کاری و جامعه ضروری است. تاکنون روش‌های گوناگونی برای اندازه‌گیری بنزن در هوا مورد استفاده قرار گرفته‌اند، که می‌توان به روش جذب توسط کربن فعال، دستگاه‌های قرائت مستقیم، و نمونه برداری توسط کیسه‌های پلاستیکی اشاره کرد، البته هر کدام از این روش‌ها برتری‌ها و عیب‌های ویژه‌ی خود را دارند [۴].

تیوب‌های کربن فعال خارجی بوده، و به‌طور عموم ساخت شرکت SKC هستند که با قیمت گزاف وارد کشور می‌شوند.

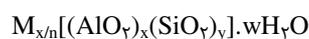
با توجه به فراوان بودن معادن زئولیت طبیعی در ایران، و کاربردهای وسیع زئولیت در زمینه جذب آلاینده‌های گازی، توسعه روش‌های جایگزین، از جمله به‌کارگیری زئولیت طبیعی اصلاح شده که بتواند با بازده قابل قبولی بنزن را از هوا جذب نماید [۵، ۶]، گامی مثبت در این مسیر است، و بحث جدیدی در این راستا به‌شمار می‌آید.

نتیجه‌های به‌دست آمده از پژوهش‌های بسیار نشان داده است که زئولیت‌ها جذب کننده‌های خوبی برای مولکول‌هایی نظیر هیدروکربن‌های آروماتیک (بنزن، تولوئن، گزیلین) می‌باشند [۷، ۸].

سؤالی که این پژوهش به دنبال آن می‌باشد این است که آیا زئولیت ایرانی دارای این ویژگی می‌باشد؟

کاربرد زئولیت‌های طبیعی به‌عنوان جاذب در بسیاری از صنایع با سرعت زیاد و قابل توجهی روبه افزایش است و مدارک زیادی از کاربرد عملی و صنعتی این ماده به ویژه در کشورهایی که سابقه طولانی در استخراج آن دارند موجود می‌باشد.

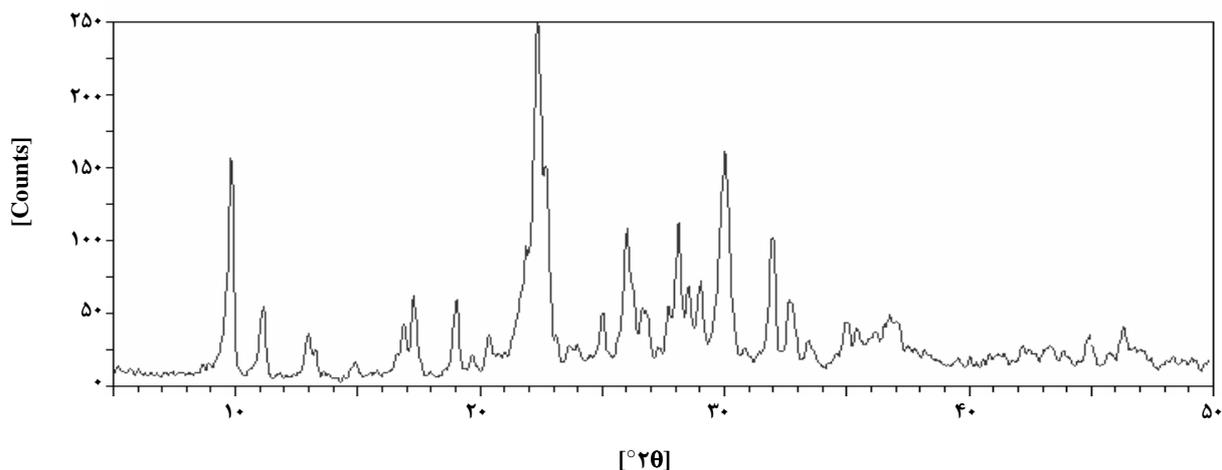
زئولیت که از خانواده آلومینوسیلیکات‌های هیدرات فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی است دارای ساختاری کریستالی می‌باشد [۹] و فرمول شیمیایی عمومی ارایه شده برای آن به شکل زیر می‌باشد:



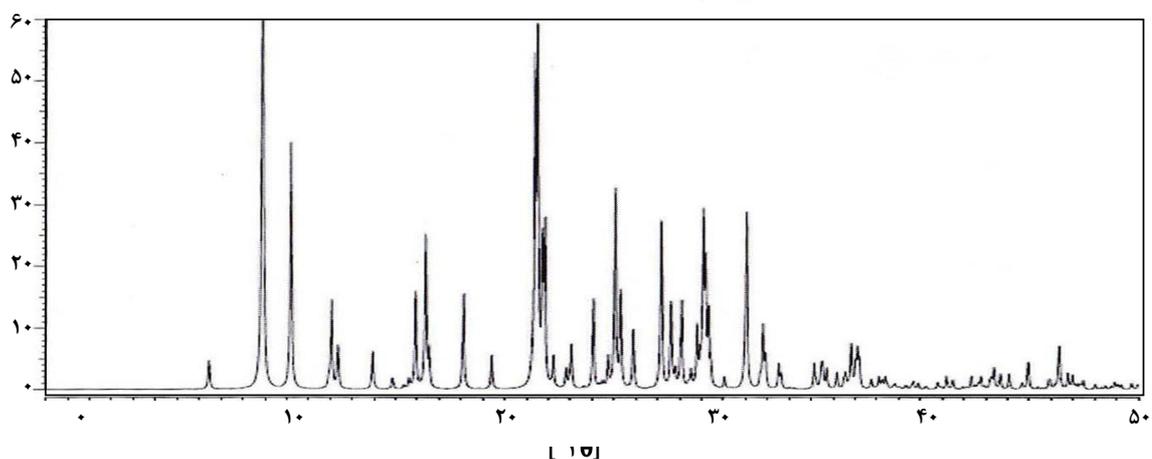
که M نشاندهنده کاتیون موجود در شبکه با ظرفیت n است، w تعداد مولکول‌های آب، و نسبت y/x معمولاً در زئولیت‌های طبیعی بسته به نوع ساختمان از ۱ تا ۵ متغیر است [۹]. زئولیت به دو صورت طبیعی و مصنوعی وجود دارد. از نقطه‌نظر زمین‌شناسی این ماده معدنی در محیط‌های فعال آتشفشانی و تحت شرایط هیدروترمال و نیز در بستر دریاچه‌های نمکی و در لایه‌های رسوبی یافت می‌شوند. ساختار بلوری زئولیت دارای کانال‌ها و حفره‌هایی با روزه‌های کوچک و بزرگ می‌باشد [۱۰].

(۱) American society for testing materials

(۲) X-ray diffraction



شکل ۱- الگوی XRD نمونه زئولیت طبیعی ایران نوع کلینوپتیلولیت.



شکل ۲- الگوی XRD نمونه زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت استاندارد [۱۴].

روش اصلاح زئولیت

زئولیت اصلاح شده در درجه 500°C خشک شده [۱۱] و سپس در داخل تیوب‌های خاص با میزان معین مطابق استاندارد (ASTM-D3686) [۱۵] که در جدول ۱ آورده شده، جاگذاری می‌شود.

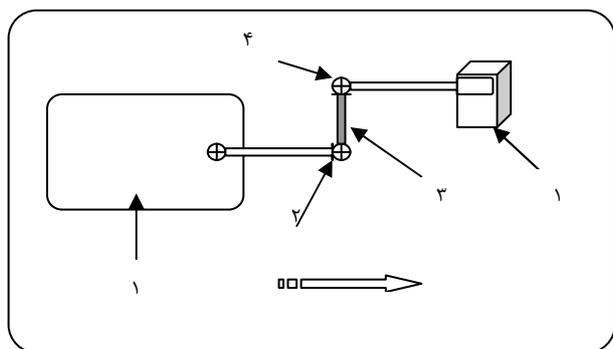
ساخت لوله‌های جاذب

مشخصات تیوب‌های جاذب کربن فعال که براساس استاندارد ASTM-D3686 تهیه شده در جدول ۱ آورده شده است [۱۵]. ساخت تیوب‌های جاذب زئولیت نیز مشابه تیوب‌های جاذب زغال فعال انجام شد که مشخصات و ابعاد لوله‌های ساخته شده با استاندارد مزبور مطابقت دارند.

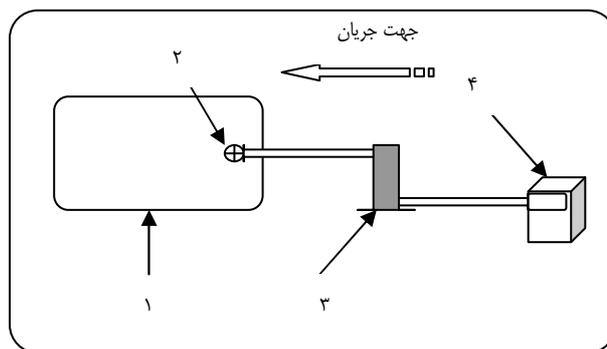
نمونه‌های زئولیت تهیه شده به ظرف‌های حاوی محلول یک نرمال کلریدریک اسید منتقل شد، که نسبت فاز جامد به محلول در همه‌ی موردها ۱ : ۲۵ تنظیم شده بود. سپس ظرف‌ها در داخل آون مجهز به تکان دهنده به مدت ۲۴ ساعت و در دمای 70°C قرار گرفتند [۱۱]. پس از آن فاز جامد به وسیله کاغذ صافی (واتمن شماره ۵۴۰) صاف شده و با مقدار اضافی آب مقطر داغ و سپس آب مقطر سرد، شستشو داده شد تا از خارج شدن محلول اسید اضافی اطمینان حاصل شود (با کاغذ pH متر از خروج H^+ اضافی و عاری شدن از اسید به عنوان معیاری از خارج شدن کامل کاتیون‌های قابل تعویض اطمینان حاصل می‌شود) [۱۱].

جدول ۱- مشخصات لوله های جاذب بر اساس استاندارد ASTM.

میزان جرم زغال، mg (دو لایه)	مش	طول لوله، mm	قطر داخلی، mm	قطر خارجی، mm
۵۰، ۱۰۰	۴۰/۲۰	۷۰	۴	۶
۲۰۰، ۴۰۰	۶۰/۴۰	۱۱۰	۶	۸
۲۰۰، ۸۰۰	۸۰/۶۰	۱۱۰	۸	۱۰



شکل ۴- ترتیب سیستم جذب: ۱- کیسه تدلار ۱۰ لیتری، ۲- محل نمونه برداری غلظت قبلی توسط Phochek، ۳- لوله جاذب، ۴- محل نمونه برداری غلظت بعدی توسط phochek، ۵- پمپ مکنده.



شکل ۳- ترتیب سیستم تهیه غلظت های استاندارد ۱- کیسه تدلار ۱۰ لیتری، ۲- محل تزریق بنزن مایع در کیسه، ۳- فیلتر (سیلیکاژل)، ۴- پمپ دمنده.

به وسیله سرنگ میکرولیتری مقادیر معلوم به داخل کیسه ها تزریق شد [۱۶]. برای جلوگیری از تأثیر رطوبت و آلاینده های احتمالی، فیلتر سیلیکاژل بعد از پمپ دمنده نصب شد.

انجام آزمایش

جهت انجام آزمایش بر روی زئولیت های آماده شده، از سیستم استاتیک استفاده شد که نمای از آن در شکل ۴ نشان داده شده است و قسمت های مختلف آن به شرح ذیل می باشد:

- ۱- منبع تامین آلاینده (بنزن در هوا).
- ۲- لوله های زئولیت و کربن فعال.
- ۳- پمپ نمونه برداری فردی SKC قابل شارژ.
- ۴- فلومتر (تنظیم کننده دبی هوا).
- ۵- سیستم تنظیم کننده دمای لوله های جاذب.
- ۶- دستگاه قرائت مستقیم^(۲) Phochek، مدل ۵۰۰۰ ساخت شرکت Ion Science، (شکل ۵). آشکارساز این دستگاه از نوع

تهیه غلظت های استاندارد بنزن در هوا

برای تهیه غلظت های استاندارد از سیستم استاتیک استفاده شد که نمای از آن در شکل ۳ نشان داده شده و قسمت های مختلف آن به شرح ذیل می باشد:

- ۱- پمپ دمنده هوا.
- ۲- کیسه تدلار^(۱) Tedler ۱۰ لیتری.
- ۳- بنزن مایع با درجه خلوص بالا.
- ۴- سرنگ میکرولیتری هامیلتون.
- ۵- فیلتر سیلیکاژل.

در ابتدا کیسه چند بار با هوای تمیز پر و خالی شد سپس کیسه با هوای تمیز به حجم ۱۰ لیتر پر شد و با استفاده از سرنگ میکرولیتری هامیلتون مقادیر مشخصی از بنزن در حد غلظت استانداردها به داخل کیسه ها تزریق شد، تا جذب سطحی جداره های داخلی کیسه به حداقل برسد. سپس هوای داخل کیسه خالی شد دوباره ۱۰ لیتر هوای تمیز به کیسه وارد شد و

(۱) کیسه شفاف با حجم معین از پلی وینیل فلوراید (PVF) ساخته می شود، در نمونه برداری آلاینده های گازی و تهیه استانداردهای گازی کاربرد زیادی دارد.
(۲) دستگاه (VOC photochek) یک دستگاه پرتابل جهت اندازه گیری هیدروکربن ها می باشد که نتایج را به صورت آبی نشان می دهد، این دستگاه از درجه اعتباری قابل قبولی برخوردار بوده [۱۷] و نحوه کار با آن به این صورت است که ابتدا دستگاه را برای اندازه گیری بنزن تنظیم می شود و سپس در هوای تمیز فاقد هرگونه آلودگی کالیبره می شود سپس پراب (probe) آن در محل مورد نظر قرار داده شده و غلظت گاز بر روی صفحه نمایش قرائت می گردد، این دستگاه قادر است غلظت بنزن را در بازه ۱۰۰۰۰ ppm-۰/۱ ppb اندازه گیری نماید.

جدول ۲- سطح ویژه زئولیت ایرانی و کربن فعال.

کربن فعال	زئولیت اصلاح شده	زئولیت طبیعی	
۸۰۰	۸۲/۵۹۲	۱۵/۱۹۰	سطح ویژه [m ² g ⁻¹]
۰/۹۴	۰/۱۴۵۶	۰/۱۰۳۴	حجم منافذ cm ³ g ⁻¹
۲/۷	۷/۰۵۳۹	۲۷/۲۲۲	ابعاد منافذ [nm]



شکل ۵- دستگاه Phochek

تهیه شده در مش‌های (۴۰/۲۰)، (۶۰/۴۰) و (۸۰/۶۰) با شدت جریان (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰) و در شرایط (درجه حرارت ۲۵ °C، فشار جو ۶۶۱ mmHg) و به مدت حداکثر ۲۰ دقیقه در معرض ۵۰ ppm بنزن قرار گرفتند.

بر مبنای نتیجه‌های آزمایش‌ها (شکل ۶ و ۷) بهترین مش زئولیت برای جذب بنزن مش (۸۰/۶۰) تشخیص داده شد.

بر اساس مطالعات گذشته انجام شده در زمینه مکانیسم جذب سطحی، هر چه اندازه ذره‌ها کوچکتر باشد سطح جذب بیشتر خواهد بود و میزان جذب نیز ارتباط مستقیم با میزان سطح دارد.

در این آزمایش، مش زئولیت (۸۰/۶۰) در مقایسه با مش‌های (۴۰/۲۰) و (۶۰/۴۰) در شرایط یکسان، زمان رسیدن به نقطه شکست بیشتر نشان داد و برای نمونه برداری بنزن در هوا مش بهینه تشخیص داده شد چون مولکول‌های جزء جذب شونده در مسیر خود تا جذب نهایی بایستی مراحل را بگذرانند، و برای جذب کامل

یونیزان نوری (۱) PID می‌باشد و از آنالیز کننده‌های هیدروکربن‌های گازی محسوب می‌شود، مهم‌ترین برتری آن، سادگی استفاده، آبی بودن نتیجه، قابلیت حمل، و قابل اطمینان بودن نتیجه‌های حاصل می‌باشد.

۷ - دستگاه GC^(۲) مدل PU-4410 ساخت شرکت Philips با دکتور FID^(۳).

۸ - شیلنگ تفلون با قطر مناسب

پیش از هر بار نمونه برداری، غلظت آلاینده داخل کیسه توسط دستگاه Phochek مشخص می‌شد سپس دو سر تیوب طوری شکسته می‌شد که قطر مجرای ایجاد شده حداقل نصف قطر داخلی تیوب نمونه برداری باشد، سپس تیوب‌ها به نحوی در مسیر نمونه برداری قرار می‌گرفت که بخشی از تیوب که جاذب کمتری دارد (بخش عقبی) نزدیک پمپ قرار گیرد [۱۶]. تیوب‌ها در وضعیت عمودی قرار گرفته و پس از بررسی اتصالات، پمپ روشن می‌شد [۱۶].

برای تعیین نقطه‌های شکست جاذب، غلظت بنزن در خروجی لوله‌ها به مرور زمان توسط دستگاه Phochek اندازه‌گیری شد.

با هر گروه از نمونه‌ها، یک تیوب جاذب به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. هر عملی که بر روی تیوب‌های نمونه برداری انجام می‌شد، بر روی تیوب شاهد هم صورت گرفت، به جز این که از این تیوب‌ها هوایی عبور نمی‌کرد [۴].

هر دوره نمونه برداری ۳ بار تکرار نمی‌کرد و میانگین آنها در نظر گرفته شده است.

نتیجه‌ها و بحث

تعیین مشخصات زئولیت و کربن فعال

به منظور مقایسه سطح ویژه^(۴)، حجم منافذ^(۵) و ابعاد منافذ^(۶) زئولیت ایران (طبیعی و اصلاح شده) و کربن فعال از دستگاه (B.E.T) مدل Belsorp-mini استفاده شد، که نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۲ نشان داده شده است.

تعیین تاثیر مش زئولیت طبیعی اصلاح شده و شدت جریان بر کارایی

جذب بنزن

در این پژوهش ابتدا تاثیر مش زئولیت و شدت جریان بر کارایی جذب بنزن مورد آزمایش قرار گرفت، به این ترتیب ۱۵۰ mg از زئولیت‌های

(۱) Photo ionization detector

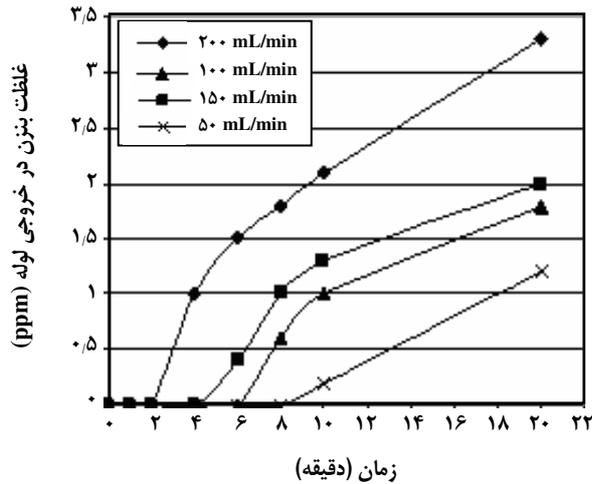
(۲) Gas chromatography

(۳) Flame ionization detector

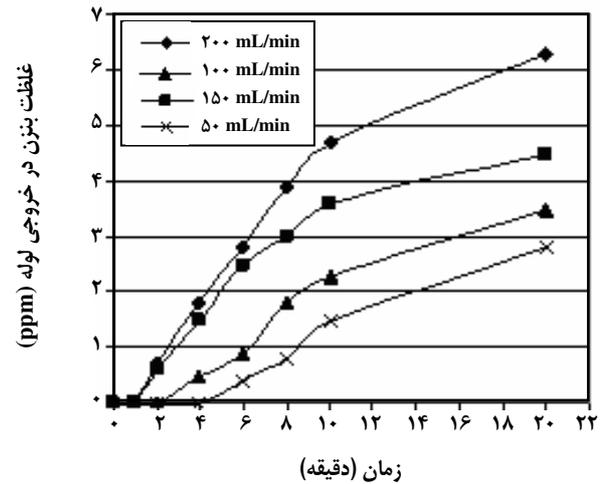
(۴) Specific surface area

(۵) Total pore volume

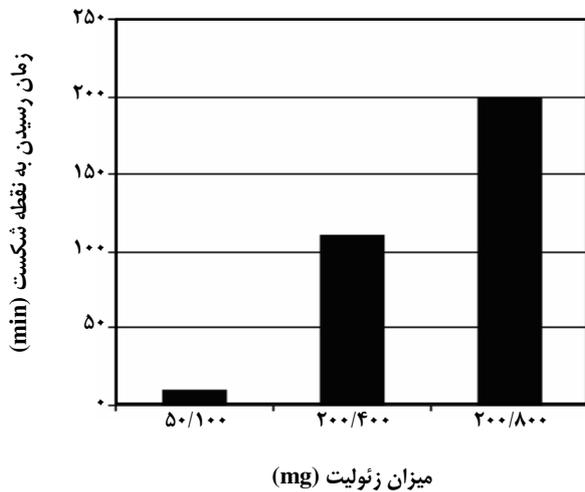
(۶) Mean pore diameter



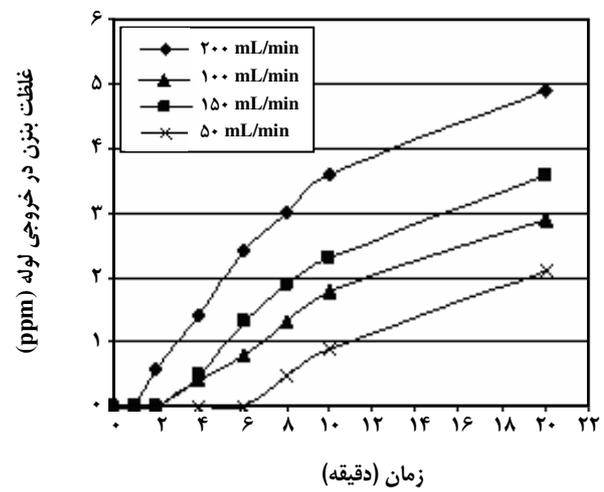
شکل ۸ - نمودار تاثیر اختلاف دبی بر کارایی جذب بنزن توسط ژئولیت با مش (۸۰/۶۰).



شکل ۶ - نمودار تاثیر اختلاف دبی بر کارایی جذب بنزن توسط ژئولیت با مش (۴۰/۲۰).



شکل ۹ - نمودار تاثیر میزان ژئولیت بر کارایی جذب بنزن.



شکل ۷ - نمودار تاثیر اختلاف دبی بر کارایی جذب بنزن توسط ژئولیت با مش (۶۰/۴۰).

به عبارت دیگر برای جذب شدن یک مولکول لازم است که قطر آن (قطر حلقه ای بنزن $A = 5/301$) از قطر روزنه موجود در سطح (ابعاد منافذ ژئولیت اصلاح شده در حدود $A = 70/53$) کمتر باشد، که تندتر و آسان تر وارد منافذ شده و در زمان حرکت در آن، جذب نهایی اتفاق بیفتد.

همچنین مناسب ترین شدت جریان 50 mL/min شناخته شد، با توجه به اینکه در سیستم های جذب، بالا بودن شدت جریان می تواند بر کارایی جذب اثر منفی داشته باشد و آشفته گی ایجاد نماید، این باعث می شود که آلاینده فرصت کافی جذب، توسط جاذب را نداشته باشد

از خلل و فرج موجود در سطح جاذب بگذرانند، بنابراین اندازه ذرات ماده جذب شدنی می تواند در میزان جذب انجام شده و سرعت فرایند نقش عمده ای داشته باشد. درحالی که تعادل در جذب به سرعت در سطوح جذب حاصل می شود، اما رسیدن به تعادل در دیواره های درون روزنه ها با سرعت کندتری انجام می شود. این سرعت به وسیله سرعت انتشار یا نفوذ در مولکول های ماده جذب شونده در راه های موئینه ای روزنه ها تحت تأثیر قرار می گیرد. چون بیشترین قسمت جذب واقعی درون روزنه هاست، بنابراین سرعت عمل جذب به اندازه ذره های جذب شونده بستگی دارد.

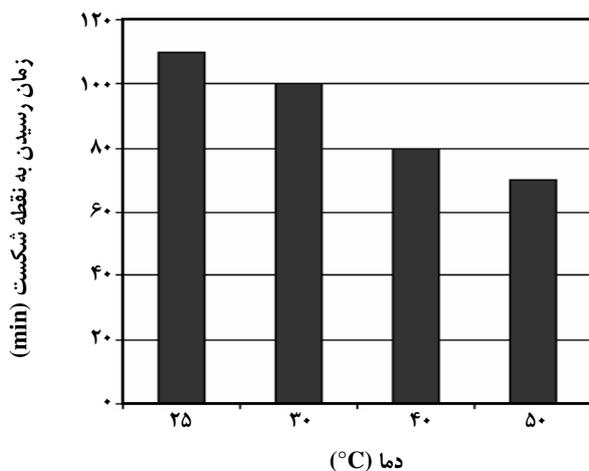
جدول ۳- تاثیر غلظت‌های مختلف بر کارایی جذب بنزن توسط زئولیت ایرانی.

۵۰۰	۲۰۰	۱۰۰	۵۰	۵	غلظت بنزن (ppm)
۳۰	۶۰	۱۱۰	۲۰۰	pass	زمان رسیدن به نقطه شکست (min)

Pass: نقطه شکست مشاهده نشد.

جدول ۴- تاثیر غلظت‌های مختلف بر کارایی جذب بنزن توسط کربن فعال.

۵۰۰	۲۰۰	۱۰۰	۵۰	۵	غلظت بنزن (ppm)
pass	pass	pass	pass	pass	زمان رسیدن به نقطه شکست (min)



شکل ۱۰- نمودار تأثیر دماهای مختلف بر کارایی جذب بنزن توسط زئولیت.

اطلاع بیان شده است، چون زئولیت در میزان‌های کم نقطه شکست داشت و در میزان ۱۵۰ mg با کربن فعال قابل مقایسه نمی‌باشد.

تعیین تأثیر درجه حرارت بر کارایی زئولیت طبیعی اصلاح شده در جذب بنزن

به‌منظور تعیین اثر دما بر کارایی جذب، لوله‌های زئولیت، در شرایط بهینه به‌دست آمده تحت شرایط دما (۲۵، ۳۰، ۴۰ و ۵۰) و فشار جو ۶۶۱ mmHg در معرض ۱۰۰ ppm بنزن قرار گرفتند. نتیجه‌های به دست آمده از این آزمایش‌ها در شکل ۱۰ آورده شده است.

چنانچه نتیجه‌ها نشان می‌دهند مناسب ترین درجه حرارت ۲۵ °C تشخیص داده شد که دلیل اصلی آن به این واقعیت مربوط می‌شود که افزایش درجه حرارت بر کارایی جذب سطحی

Exothermic processes(۱)

و از طرف دیگر پایین بودن بیش از اندازه جریان باعث اتلاف وقت زیاد می‌شود، در نتیجه بر اساس آزمایش‌های انجام شده در مش‌های مختلف و در شرایط یکسان مشخص شد که ۵۰ mL/min مناسب‌ترین شدت جریان می‌باشد.

تعیین تأثیر میزان زئولیت طبیعی اصلاح شده بر کارایی آن در جذب بنزن

پس از رسیدن به مش بهینه و شدت جریان مناسب، برای تعیین میزان زئولیت در تیوب‌های جاذب زئولیت با مش (۸۰/۶۰) در وزن‌های مختلف (۵۰، ۱۰۰)، (۲۰۰، ۴۰۰)، (۲۰۰، ۸۰۰)، (۲۰۰، ۱۰۰۰) مش و شدت جریان بهینه، دمای ۲۵ °C، فشار جو ۶۶۱ mmHg و در غلظت بنزن ۵۰ ppm مورد آزمایش قرار گرفتند. نتیجه‌های به‌دست آمده از این آزمایش‌ها در شکل ۹ آورده شده است.

بر مبنای نتیجه‌های آزمایش‌ها میزان زئولیت (۸۰۰، ۲۰۰) مناسب‌ترین وزن زئولیت تشخیص داده شد، با توجه به اینکه کاهش میزان ماده جاذب زمان رسیدن به نقطه شکست را کاهش می‌دهد و این نکته در این آزمایش کاملاً مشهود بود در نتیجه با در نظر گرفتن این نکته از مقدارهای بیشتری زئولیت بر اساس توصیه استانداردهای موجود استفاده شد که بر اساس آن مقدار ۱۰۰۰ mg زئولیت مقدار مناسبی تشخیص داده شد.

تعیین تأثیر غلظت آلاینده بر کارایی زئولیت طبیعی اصلاح شده در جذب بنزن

بعد از تعیین مش بهینه، شدت جریان بهینه و میزان مناسب زئولیت، جاذب زئولیت با میزان (۲۰۰، ۸۰۰ mg) در شرایط دمای ۲۵ °C، فشار جوی ۶۶۱ mmHg مش و دبی بهینه در معرض غلظت‌های مختلف (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ ppm) قرار گرفت. در همان شرایط کربن فعال نیز با میزان (۵۰، ۱۰۰) mg و اندازه مش (۴۰/۲۰) در معرض قرار داده شد. نتیجه‌های به دست آمده از این آزمایش‌ها در جدول‌های ۳ و ۴ آورده شده است.

سرعت فرایند جذب با افزایش غلظت جزء جاذب شونده افزایش می‌یابد، چون وجود مولکول‌های زیاد امکان انتقال و تماس آنها را با سطح جامد زیاد می‌کند، به این دلیل با افزایش غلظت آلاینده زئولیت زودتر به نقطه شکست می‌رسد.

لازم به توضیح است که کربن فعال در میزان ۱۵۰ mg توانست با میزان ۱۰۰۰ mg زئولیت رقابت کند لذا نتیجه‌های به‌دست آمده در آزمایش‌ها (۱۵۰ mg) کربن فعال صرفاً برای

نتیجه گیری

نتیجه‌های به‌دست آمده در این تحقیق نشان می‌دهد که اصلاح زئولیت‌های طبیعی (کلینوپتیلولیت) با اسید معدنی (کلریدریک) به دلیل تغییر میزان آب موجود در نمونه‌ها و تغییر نسبت Si/Al در ساختار شبکه زئولیت [۹] می‌تواند بازده جذب بنزن را افزایش دهد.

ورود یون‌های با شعاع خاص به شبکه زئولیت باعث ایجاد تغییراتی در فاصله‌های شبکه‌ای می‌شود، این تغییرها اگرچه ساختمان کلی زئولیت را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد ولی جایگزین یون‌ها در ساختار زئولیت باعث ایجاد تغییرها در اندازه کانال‌ها و خواص ساختار زئولیت‌ها می‌شود و این سبب تغییر در گزینش‌پذیری گونه‌های مولکولی وارد شونده می‌گردد.

یکی از عامل‌های موثر در ظرفیت جذب زئولیت، نسبت سیلیس به آلومینیم (Si/Al) در ساختار شبکه زئولیت است در نتیجه افزایش این نسبت در فرم‌های اصلاح شده [۹]، سبب افزایش ظرفیت جذب و سبب افزایش زمان رسیدن به نقطه شکست می‌باشد.

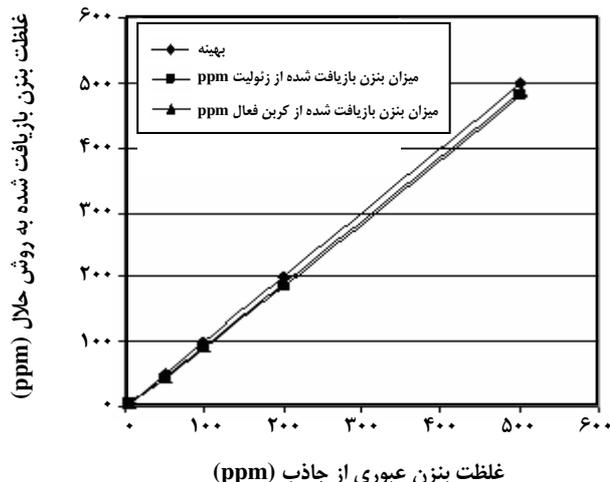
زئولیت غنی شده با آلومینیم، آب‌دوست^(۱) می‌شود و گزینش‌پذیری کمی به ترکیب‌های آلی نشان می‌دهد، ولی زئولیت غنی شده با سیلیکا، آب‌گریز^(۲) می‌باشد و تمایل بیشتری به جذب ترکیب‌های آلی نشان می‌دهد [۶].

نکته قابل توجه دیگر اینکه اسیدهای معدنی با حذف ناخالصی‌های موجود در ساختار زئولیت، باعث افزایش قابل توجه سطح ویژه نمونه‌ها شده که می‌تواند باعث افزایش بازده جذب سطحی مولکول‌ها روی زئولیت شود.

شرایط بهینه نمونه‌برداری بنزن توسط زئولیت اصلاح شده در غلظت‌های به نسبت کم (زیر ۵۰۰ ppm) : مش (۸۰/۶۰)، جرم (۸۰۰ mg، ۲۰۰)، دبی ۵۰ mL/min و درجه حرارت ۲۵ °C تشخیص داده شد.

ظرفیت جذب زئولیت جهت نمونه برداری بنزن به طور متوسط ۱/۹۲ mg benzene/g zeolite تعیین شد.

قابلیت بازیافت زئولیت با CS_۲ امکان‌پذیر می‌باشد و به طور متوسط میزان بنزن بازیافت شده از زئولیت با روش حلال ۸۸/۹٪ و میزان بنزن بازیافت شده از کربن فعال با روش حلال ۹۳/۰۸٪ می‌باشد.



۱۱- نمودار میزان بنزن بازیافت شده از زئولیت و کربن فعال.

اثر منفی دارد چون فرایند جذب سطحی در زمهره‌ی فرایندهای گرمازا^(۱) می‌باشد، میزان جذب و سرعت جذب با دما نسبت معکوس خواهد داشت، به عبارتی با افزایش دما سرعت جذب کاهش می‌یابد و ادامه آن باعث افزایش بازجذب در سیستم می‌شود، بنابراین به طور معمول در دماهای پایین تر سرعت جذب بیشتر خواهد بود، به این دلیل زئولیت در دماهای بالاتر زودتر به نقطه شکست می‌رسد (شکل ۱۰) و ظرفیت جذب کمتری را نشان می‌دهد.

بازیافت نمونه‌ها

پس از شکستن تیوب‌ها، جاذب زئولیت و کربن فعال به ویال در دار انتقال داده شد، سپس ۲ mL محلول CS_۲ با استفاده از پی‌پت به ویال اضافه شد با توجه به خواص سمی CS_۲ این کار در زیر هود انجام شد. به منظور کمینه کردن تغییرهای حجمی و غلظتی در نمونه‌ها، زمان بازجذب نمونه‌ها باید تا حد امکان یکسان و بیش از سه ساعت نشود. پس از بازجذب، محلول به‌دست آمده با استفاده از سرنگ هامپلتون ۵ میکرولیتری به دستگاه GC تزریق شد [۱۷]. به منظور بالا بردن دقت و تکرارپذیری آنالیز، هر نمونه ۳ بار به دستگاه تزریق شد.

همچنین برای به‌دست آوردن منحنی استاندارد، غلظت‌های استاندارد بنزن در CS_۲ تهیه شد و به دستگاه GC تزریق شد. نتیجه‌های بازیافت زئولیت با روش حلال و مقایسه آن با کربن فعال و حالت بهینه در غلظت‌های مختلف در شکل ۱۱ آورده شده است.

(۱) Exothermic processes

(۲) Hydrophilic

(۳) Hydrophobic

$$X = \frac{C_{ppm} \times M_w \times Q \times t}{24,45 \times 10^6}$$

X: ظرفیت جذب زئولیت

C_{ppm}: غلظت بنزن عبوری، ppm

M_w: وزن مولکولی بنزن

Q: شدت جریان mL/min

t: زمان رسیدن به نقطه شکست، min

در نتیجه متوسط میزان جذب در غلظت‌های گوناگون بنزن در هوا 1/92 mg benzene/ g zeolite محاسبه شد.

د- توصیه برای کارهای بعدی:

- ۱- بررسی کارایی جذب بنزن توسط زئولیت طبیعی اصلاح شده در حضور ترکیبات مداخله گر مانند رطوبت، ترکیبات آلی و غیره و مقایسه آن با کربن فعال.
- ۲- بررسی خواص جذبی زئولیت طبیعی اصلاح شده توسط عوامل اصلاح کننده دیگر مانند اسیدهای سولفوریک، نیتریک، فسفوریک.
- ۳- بررسی کارایی جذب بنزن توسط زئولیت مصنوعی و مقایسه آن با زئولیت طبیعی اصلاح شده و کربن فعال.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸،۴،۲۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹،۲،۲۶

پیوست‌ها

الف - خطای احتمال

- ۱- خطای احتمال ناشی از دستگاه phocheck معادل ۰/۰۵ ppm می‌باشد.
- ۲- به منظور کنترل شدت جریان در حین نمونه برداری با استفاده از جریان‌سنج SKC در ابتدا و وسط و انتهای دوره نمونه برداری، شدت جریان کنترل می‌شود، در صورتی که اختلاف بین شدت جریان‌ها کمتر از ۵ درصد باشد، میانگین آن‌ها به‌عنوان شدت جریان نمونه برداری در نظر گرفته می‌شوند در غیر این صورت نمونه مشکوک در نظر گرفته می‌شود [۴].

ب - محدودیتهای روش

- ۱- مش‌های زئولیت کوچکتر از (۸۰/۶۰) سوراخ‌های فوم را مسدود می‌کند و باعث افزایش افت فشار در سیستم می‌شود.
- ۲- شدت جریان‌های کمتر از ۵۰ mL/min باعث اتلاف وقت زیاد می‌شود.
- ۳- میزان جرم زئولیت بیشتر از ۱۰۰۰ mg باعث افزایش فشار در سیستم شده، و در بازیافت با CS_۲ مشکل ایجاد می‌شود.

ج - محاسبه ظرفیت جذب بنزن توسط زئولیت

با توجه به جدول ۳ و با در نظر گرفتن شدت جریان عبوری و میزان غلظت بنزن، ظرفیت جذب زئولیت با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه شد:

مراجع

- [۱] ثنایی، غلام حسین؛ "سم شناسی صنعتی"، جلد ۱، انتشارات دانشگاه تهران، چاپ ۶ ص ۳۱۵، (۱۳۸۳).
- [2] Smith C.J., Perfetti T.A., Rumpel M.A., IARC Group 2A Carcinogens reported in Cigarette Mainstream Smoke, *J. Food and Chemical Toxicology*, **38**(4), 371-383 (2000).
- [3] Gerard M.H., Scheffers T., Cock J., Leukemia Risk in Caprolactam Workers Exposed to Benzene, *J. Annals of Epidemiology*, **15**(1), 21-28 (2005).
- [4] Bames P., "Method of Air Sampling and Analysis", 3rd Edition, Lewis, (1995).
- [5] Plee D., Organic Compounds Adsorption on Molecular Sieves in Gas Phase-A Comparison with Activated Carbons, "Second International Symposium on Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries", 349-357 (1994).
- [6] Hernandez M.A., Corona L., Gonzalez A.I., Quantitative Study of the Adsorption of Aromatic Hydrocarbons (Benzene, Toluene, and p-Xylene) on Dealuminated Clinoptilolites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 2908-2916 (2005).

- [7] Lozada M., "Removal of Benzene, Toluene, and p-xylene from Air Using Tetramethyl Ammonium and Hexadecyl Trimethyl Ammonium Zeolites", Thesis Submitted for the Degree of Master of Science, University Microfilms International (UMI)num.1402945(2001).
- [8] Song L., Sun Z., Duan L., Gui J., Adsorption and Diffusion Properties of Hydrocarbons in Zeolites, *J. Microporous and Mesoporous Materials*, **104**, 115-128 (2007).
- [۹] اصیلیان، حسن؛ "توسعه فن آوری جذب آمونیاک توسط زئولیت‌های طبیعی ایران با استفاده از روش‌های هیدروترمال وتبادل یون " پایان نامه دوره دکتری، تربیت مدرس (۱۳۸۲).
- [۱۰] فقیهیان، مکی زاده؛ "شناسایی تعدادی از زئولیت‌های طبیعی ایران " گروه شیمی و زمین شناسی، دانشگاه اصفهان (۱۳۸۱).
- [11] Breck D.W., "Zeolite Molecular Sieves", Krieger pub. Co. Florida (1984).
- [12] Breus I., Denisova A., Nekljudov S., Adsorption of Volatile Hydrocarbons on Natural Zeolite-Clay Material, *Adsorption*, **14**, p. 509 (2008).
- [۱۳] اصیلیان، حسن و همکاران؛ حذف آمونیاک از هوا به وسیله زئولیت‌های طبیعی اصلاح شده (کلینوپتیلولیت) ایران با استفاده از روش تبادل یون، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۲۲** (۲)، (۱۳۸۲).
- [14] Treacy M.M.J., Higgins J.B., "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites", 4th Revised Edition, Elsevier, (2001).
- [15] ASTM, "Annual Book of ASTM standard", Vol 11-3 (1996).
- [16] DiNardi S.R., "The Occupational Environment - Its Evaluation and Control", 2nd Edition, American Industrial Hygiene Association, (2003).
- [17] Mcdermott H.J., "Air Monitoring for Toxic Exposures", 2nd Edition, A John Wiley & Sons, Inc., (2004).
- [18] Bansal R.C., Goyal M., "Activated Carbon Adsorption", CRC Press, Taylor & Francis Group (2005).