

## بررسی میزان جذب سولفید هیدروژن در نانوکامپوزیت داربست آلی فلزی MOF-5 بر پایه کربن فعال بمنظور استفاده در کارتریج ماسک تنفسی

حجت الله کاکایی<sup>۱\*</sup> - مجتبی بیگزاده<sup>۲</sup> - فریده گلبابایی<sup>۳</sup> - محمدرضا گنجعلی<sup>۴</sup> - مهدی جهانگیری<sup>۵</sup> -  
سید جمال‌الدین شاه طاهری<sup>۳\*</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایلام، ایلام، ایران

<sup>۲</sup> گروه انرژی، پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی کرج، کرج، ایران

<sup>۳</sup> گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

<sup>۴</sup> مرکز عالی الکتروشیمی، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

<sup>۵</sup> گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شیراز، شیراز، ایران

<sup>۶</sup> گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۵/۱۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۲۲

### چکیده

**مقدمه:** سولفید هیدروژن یکی از مهمترین ناخالصی‌های موجود در گاز طبیعی است. با توجه به این واقعیت که این گاز بسیار خطرناک، سمی، خورنده و آتش زامی باشد، لذا حذف سولفید هیدروژن به روش‌های مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته است که یکی از شناخته شده ترین آنها روش جذب سطحی می باشد. در مطالعه حاضر از کربن فعال و کامپوزیت کربن فعال داربست آلی-فلزی (MOF-5) جهت حذف سولفید هیدروژن از هوای تنفسی به روش جذب سطحی استفاده شد.

**روش کار:** ابتدا کربن فعال (AC) توسط آسیاب گلوله ای تبدیل به پودر گردید و کامپوزیت MOF-5/AC بر پایه کربن با مقادیر ۱۰، ۲۵ و ۴۰ درصد وزنی از داربست آلی فلزی MOF-5 سنتز شد. سپس بررسی میزان جذب و زمان عبور آلاینده در دما، رطوبت و غلظت‌های مختلف با استفاده از سیستم شبیه ساز دستگاه تنفسی انسان طراحی شده مورد آزمایش قرار گرفت. برای تعیین ویژگی جاذب‌های کامپوزیتی تهیه شده از روش‌های دستگاهی XRD، SEM و BET استفاده گردید. برای سنجش میزان دقیق گاز سولفید هیدروژن از سنسور اختصاصی دستگاه قرائت مستقیم aeroqual S500 با دقت ppm ۰/۰۱ برای گاز سولفید هیدروژن استفاده شد.

**یافته‌ها:** کامپوزیت MOF-5/AC نسبت به سایر جاذب‌ها میزان جذب و زمان عبور آلاینده بالاتری را نشان داد. سطح ویژه (BET) برای این نمونه  $814 \text{ m}^2/\text{g}$ ، متوسط قطر حفره‌ها  $1/6795$  نانومتر و حجم کل حفرات برابر  $0/342 \text{ cm}^3/\text{g}$  بدست آمد. نمودار ایزوترم نشان داد که بر اساس تقسیم بندی اتحادیه جهانی شیمی محض و کاربردی (IUPAC) بیشتر اندازه حفرات این جاذب در دسته میکرو متخلخل قرار گرفت. بیشترین میزان جذب (میلی گرم بر گرم جاذب) و زمان عبور آلاینده (دقیقه) مربوط به جاذب MOF-5 (40 wt. %) با  $60/41$  (SD=1/08) میلی گرم بر گرم جاذب و  $56/26$  (SD=2/38) دقیقه در دمای ۱۵ درجه سانتی گراد، غلظت  $9/88$  ppm (SD=0/70)، رطوبت  $51/06$  (SD=0/15) و افت فشار  $51/34$  میلی متر آب بود. با افزودن بیش از ۲۵ درصد وزنی از داربست آلی-فلزی MOF-5 به کربن فعال مقدار جذب و زمان عبور آلاینده افزایش یافت، اگرچه افت فشار آن نیز بیشتر گردید.

**نتیجه گیری:** نتایج نشان داد که جاذب کامپوزیتی MOF-5/AC، با توجه به ساختار متخلخل، سطح ویژه بالا، و از همه مهمتر داشتن گروه‌های Zn-O-C، باعث افزایش میزان جذب و همچنین زمان عبور آلاینده شد. با این حال افت فشار نسبتاً بالاتری را نسبت به کربن فعال تجاری (AC) نشان داد.

**کلمات کلیدی:** کامپوزیت، MOF-5/AC، زمان عبور، جذب سطحی، Zn-BDC، سولفید هیدروژن

## مقدمه

کریستالی متخلخل می باشند که از دو جز اصلی شامل یک یون فلزی و یک لیگاند آلی اتصال دهنده تشکیل شده اند. ویژگی بارز این ترکیبات داشتن چگالی کم، سطح ویژه بسیار بالا و حفرات منظم در ابعاد مزو و میکرو می باشد. همچنین وجود گروه های عاملی و کئوردینه شدن آنها با فلز منجر به انعطاف پذیری و دینامیک بودن ساختار همراه با قابلیت تنظیم منافذ و تخلخل نسبت به سایر مواد متخلخل نظیر کربن فعال، زیولیت ها و سیلیکاتها می شود (۱۴).

از آنجاییکه MOFs در حالت خالص به عنوان جاذب به تنهایی صرفه اقتصادی ندارند از طرفی در حالت پودر مقاومت مکانیکی کمتری داشته و نسبت به رطوبت حساسند. تلاش هایی برای ترکیب آنها با سایر مواد متخلخل و تشکیل کامپوزیت های مختلف نظیر MOF/silica (۱۵)، MOF/Organic polymers (۱۵) و MOF/carbon (۱۶) صورت گرفته است.

از میان داربست های آلی فلزی MOF-5 یا  $Zn_4O(BDC)_3$  یک کلاس جدید از دسته مواد متخلخل می باشد که از خوشه های Zn-O-C هشت ضلعی و اتصال دهنده بنزن ۱ و ۴ دی کربوکسیلیک اسید ساخته شده است که با توجه به مقاومت حرارتی و رطوبتی مناسب، سطح ویژه بالا و داشتن گروه های Zn-O گزینه مناسبی برای تشکیل کامپوزیت MOF بر پایه کربن فعال بعنوان یک جاذب مناسب می باشد (۱۷، ۱۸).

اکسیدهای فلزی همراه با کربن فعال می توانند بعنوان یک جاذب مناسب و کارآمد در فرآیند سولفور زدایی مورد استفاده قرار گیرند. از میان اکسیدهای فلزی، اکسید روی و نانوذرات آن با توجه به خواص شیمیایی و فیزیکی خاص خود، می تواند به طور قابل توجهی فرآیند جذب را افزایش دهند (۱۹-۲۱). برای اینکه ناحیه سطح بالا در دسترس باشد، شبکه ای از تخلخل با سایزهای مختلف باید در جاذب وجود داشته باشد. اکسید روی به دلیل ثابت تعادل بالا می تواند بعنوان یک جاذب، کارایی حذف بالای برای سولفور داشته باشد. علاوه بر این اکسید روی یک ماده جاذب مقرون به صرفه، پایدار و غیر آتش زا

با پیشرفت صنایع و بهبود استانداردها، مشکلات مربوط به آلودگی زیست محیطی از قبیل آلاینده های هوا، آب و خاک به طور جدی در حال افزایش است. در بین این مشکلات، آلاینده های هوا بعنوان یکی از موثرترین و زیان آورترین مشکلات در نظر گرفته می شود. سولفید هیدروژن ( $H_2S$ ) یکی از آلاینده های اصلی هوا است، که به طور گسترده ای در فرآیندهای صنعتی از جمله حفاری و پالایش نفت و گاز طبیعی و تصفیه فاضلاب یافت می شود و برای سلامت انسان و محیط به دلیل سمیت بالای آن زیان آور است (۱-۳). استنشاق غلظت های بالای سولفید هیدروژن می تواند موجب مرگ شود. سولفید هیدروژن می تواند باعث صدمه به سیستم عصبی و اندام های مهمی مانند کبد و کلیه شود (۴).

با توجه به مطالعات و استاندارد های ایمنی انجمن متخصصین بهداشت صنعتی امریکا (ACGIH)، مقدار آستانه تعریف شده برای سولفید هیدروژن ۱۰ ppm در نظر گرفته شده است. هنگامی که غلظت سولفید هیدروژن به بیش از ۱۰ ppm برسد، حس بویایی انسان مختل می شود و این امر می تواند سلامتی فرد را تهدید کند (۵-۷). یکی از راه های جلوگیری از مواجهه کارگران با گاز سولفید هیدروژن استفاده از ماسک های تنفسی است. در ماسکهای دارای کارتریج، از بستر زغال فعال برای جذب گازها و بخارات آلاینده استفاده می شود. یکی از معایب بزرگ کارتریج های ماسکهای تنفسی، ظرفیت محدود در حذف گازها و بخارات از هوای تنفسی است (۸). در مطالعات صورت گرفته جهت حذف سولفید هیدروژن، روش های مختلف و چندین نوع جاذب از قبیل اکسیدهای فلزی، کربن فعال و زئولیت استفاده شده است (۹-۱۱). با وجود اینکه کربن فعال ظرفیت جذب سطحی بالای جهت حذف سولفید هیدروژن دارد، با این حال دارای ثبات مکانیکی پایینی می باشد (۹). از این رو نیاز است از جاذب هایی استفاده شود که بتوانند این محدودیت ها را کاهش دهند (۱۲، ۱۳).

داربست های آلی فلزی (MOFs) دسته ای از مواد



صورت گرفت. با استفاده از المنت های متصل به سنسور دمای ۱۵ و ۳۵ درجه سانتی گراد تولید گردید، همچنین جهت ایجاد رطوبت ۵۰ و ۷۰ درصد از رطوبت ساز استفاده شد. دو غلظت مشخص ppm ۱۰ و ppm ۲۰ با دبی ۶-۷ لیتر در دقیقه در فشار ۱ اتمسفر به صورت دینامیک از روی جاذب عبور داده شد و با استفاده از دستگاه قرائت مسقیم aeroqual s500 نتایج قبل و بعد از جاذب به صورت آنلاین قرائت شد. ستون جاذب در مطالعه حاضر از جنس پلکسی گلاس و دارای قطر داخلی ۳۴ میلی متر و طول ۵۰ میلی متر بود. میزان جاذب مورد استفاده ۱۰ گرم برای هر بار آزمون بود. به منظور جلوگیری از نفوذ ذرات جاذب و همچنین حفظ ساختار و عدم تاثیر کاذب رطوبت بر جاذب، در دو طرف جاذب از فیلتر MCE با سایز ۳۷mm (SKC) استفاده شد. جهت بررسی کارایی نانوکامپوزیت های (کربن فعال تجاری و کامپوزیت های AC/MOF-5) مورد مطالعه، زمان عبور آلاینده<sup>۱</sup> در ده درصد غلظت اولیه گاز سولفید هیدروژن گزارش شد. برای محاسبه ظرفیت جذب کربن فعال و هیبرید آن با داربست آلی- فلزی و تعیین زمان عبور آلاینده بر حسب دقیقه و همچنین تاثیر فاکتورهای مختلف در جذب سولفید هیدروژن از معادله اصلاح شده ویلر استفاده شد. برای این کار، منحنی زمان عبور ده درصد جاذب ها بر حسب وزن آنها رسم و از منحنی رگرسیون آن می توان جهت محاسبه ظرفیت جذب سولفید هیدروژن در غلظت مشخص استفاده کرد (۲۵، ۲۶).

$$t_b = \frac{W_e}{C_0 Q} \left[ W - \frac{\rho_B Q}{k_v} \ln(C_0 / C_x) \right]$$

$t_b$ : زمان عبور (min)

$C_x$ : غلظت خروجی ( $g/cm^3$ )

$C_0$ : غلظت ورودی ( $g/cm^3$ )

$Q$ : فلوی هوا ( $cm^3/min$ )

$W$ : وزن جاذب (g)

دانسیتته حجمی بستر جاذب ( $g/cm^3$ )

1 Breakthrough time

بود، از این رو سیستمی شبیه به سیستم تنفسی انسان طراحی و ساخته شد. بنابراین ویژگی های مختلف هوای تنفسی فرد از قبیل میزان دبی هوای تنفسی، درصد رطوبت، دما و سایر موارد به دقت در نظر گرفته شد. برای بررسی جاذب ها سیستمی متشکل از روتامتر، محفظه هیتر، محفظه اختلاط هوا، کارتریج، پمپ مکنده، رطوبت ساز (ALP X)، رطوبت سنج (TAIPO H 992-TK)، دماسنج، زمان سنج و مانومتر U شکل طراحی گردید (شکل ۱). برای توزین جاذب ها قبل و بعد از هر آزمون، از ترازوی دیجیتال با دقت یک هزارم استفاده شد. همچنین از گاز سولفید هیدروژن (مخلوط با نیتروژن) با غلظت مشخص ppm ۵۰ جهت تست جاذب ها استفاده گردید. یک بورد الکترونیکی برای تنظیم دقیق دما، رطوبت و میزان سولفید هیدروژن با غلظت های مختلف، طراحی گردید که میزان تعریف شده برای آزمایش را تنظیم و تا حدودی ثابت نگه می داشت. همچنین از دستگاه قرائت مستقیم aeroqual S500 با دقت ppm ۰/۰۱ جهت سنجش میزان دقیق گاز سولفید هیدروژن قبل و بعد از جاذب استفاده شد.

جهت تعیین نقش احتمالی گازهای مخدوش کننده موجود در محیط آزمایشگاه بر عملکرد جاذب ها در جذب سولفید هیدروژن، از سنسورهای اختصاصی برای سنجش هر گاز توسط دستگاه aeroqual s500 استفاده شد. میزان گازها به ترتیب برابر با  $CO = 3/20$  ppm،  $CO_2 = 359$  ppm،  $NO_2 = 0/054$  ppm و  $SO_2 = 0/00$  ppm بدست آمد.

تست عملی جاذب ها در سیستم شبیه ساز دستگاه تنفسی انسان

پس از طراحی و ساخت سیستم شبیه ساز دستگاه تنفسی انسان و سنتر جاذب های مورد مطالعه ابتدا متغیرهای دما، رطوبت و میزان غلظت گاز سولفید هیدروژن جهت ورود به سیستم شبیه ساز و عبور از روی جاذب های مورد مطالعه تنظیم گردید. این عمل با استفاده از تنظیمات طراحی شده توسط بورد الکترونیکی

فشار (mm H<sub>2</sub>O) محاسبه گردید. برای تعیین ویژگی های ساختاری، اندازه ذرات، اندازه حفرات و سطح ویژه هر کدام از جاذب ها از روش های دستگاهی SEM، XRD و BET استفاده شد.

### یافته ها

در مجموع تعداد ۹۶ نمونه از چهار جاذب کربن فعال تجاری و سپس کامپوزیت های AC/MOF-5 در ۱۰، ۲۵ و ۴۰ درصد وزنی از MOF-5 مورد بررسی قرار گرفت. میزان غلظت سولفید هیدروژن ورودی به جاذب ها ppm ۱۰ و ۲۰ با دبی ۶-۷ لیتر در دقیقه و فشار ۱ اتمسفر بود. باتوجه به اینکه کربن بعنوان پایه ای برای کامپوزیت های سنتز شده در نظر گرفته شد بنابراین می بایست مشخصات آن مورد بررسی قرار می گرفت. به همین دلیل، آزمون های XRD، BET و SEM بر روی آن انجام گرفت تا نوع حفرات، سطح ویژه و شکل ساختاری آن مشخص گردد.

نمودار ایزوترم جذب/ واجذب نیتروژن در دمای K<sub>77</sub> برای کربن فعال تجاری در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، ایزوترم به دست آمده از نوع اول بود که نشان دهنده ساختاری میکرومتخلخل می باشد. مقدار سطح ویژه BET این نمونه ۸۱۴ m<sup>2</sup>/g و حجم کل حفرات برابر ۰/۳۴۲ cm<sup>3</sup>/g است. همچنین متوسط قطر حفره ها ۱/۶۷۹۵ نانومتر بدست آمد.

الگوی پراش اشعه ایکس (شکل ۳) با روش سولوترمال برای نمونه کامپوزیت AC/MOF-5 سنتز شده، دو پیک اصلی یعنی  $2\theta = 6.8^\circ$  و  $2\theta = 9.6^\circ$  سنتز موفق ساختار MOF-5 بر پایه کربن فعال را تایید کرد. همچنین پیک  $2\theta = 24.7^\circ$  نیز یکی دیگر از پیک های شاخص ساختار کریستالی MOF-5 می باشد.

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور بررسی مورفولوژی کربن فعال تجاری خالص انجام گرفت (شکل الف. ۴). ساختار آمورف کربن در این تصویر مشخص

$K_p$ : ضریب سینتیک جذب سطحی (min<sup>-1</sup>)

$W_e$ : ظرفیت جذب سطحی (g/gS)

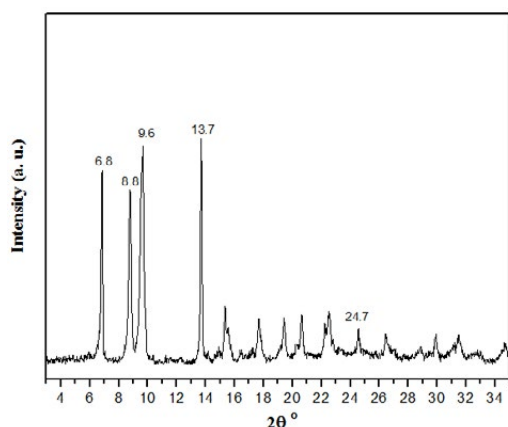
با استفاده از این معادله می توان ظرفیت و نیز سرعت جذب سطحی گاز از روی بستر کربن فعال را از رابطه مستقیم زمان عبور آلاینده و وزن جاذب محاسبه کرد. معادله اصلاح شده به شکل زیر تبدیل می شود (۲۶، ۲۵):

$$t_b = \frac{W_e W}{C_0 Q} - \frac{W_e \rho_B}{k_v C_0} \ln(C_0 / C_x)$$

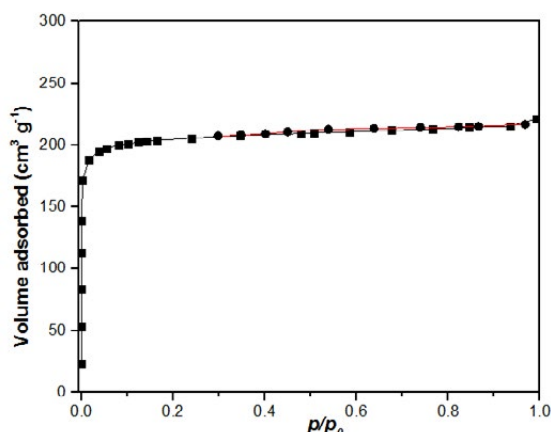
شیب منحنی رگرسیون عبور یک درصد جاذب ها بر حسب وزن آنها برابر با  $a = \frac{W_e}{C_0 Q}$  بود که با بازنویسی آن به  $W_e = a C_0 Q$  می توان ظرفیت جذب سولفید هیدروژن را در غلظت مشخص محاسبه کرد. در واقع a شیب منحنی زمان عبور سولفید هیدروژن (ده درصد) بر حسب وزن جاذب (g) است.

بنابراین برای انجام آزمون ها، ابتدا کربن فعال تحت شرایط غلظت ppm ۱۰، رطوبت ۵۰ درصد و دمای ۱۵ درجه سانتی گراد، سه بار مورد آزمایش قرار گرفت، هنگامی که غلظت گاز خروجی از جاذب به بیش از ده درصد غلظت اولیه گاز (۱ ppm) رسید میزان جذب (mg/gS) با استفاده از اختلاف وزن جاذب قبل و بعد از عبور گاز سولفید هیدروژن محاسبه شد، مدت زمان جذب (min) نیز با استفاده از زمان سنج و افت فشار (mm H<sub>2</sub>O) نیز توسط مانومتر محاسبه گردید. سپس کربن فعال تحت شرایط غلظت ppm ۱۰، رطوبت ۷۰ درصد و دمای ۱۵ درجه سانتی گراد، مجدداً سه بار مورد آزمایش قرار گرفت. برای غلظت ppm ۲۰ از گاز سولفید هیدروژن و دمای ۳۵ نیز مطابق با روش بالا عمل گردید و میزان جذب، مدت زمان جذب و افت فشار آن ها ثبت گردید.

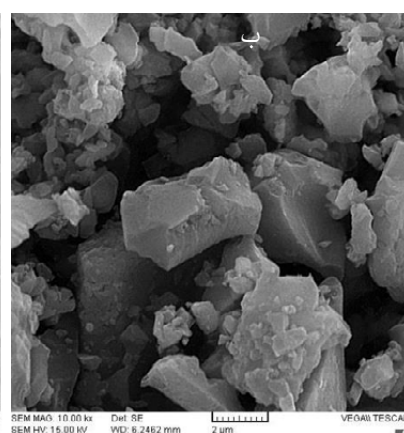
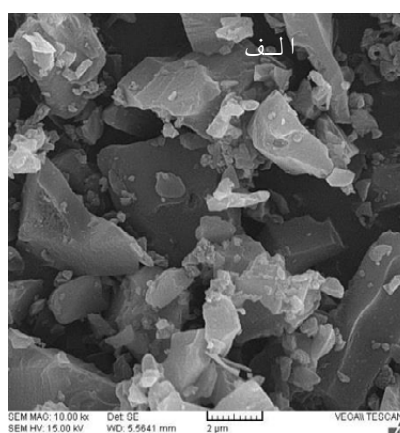
در نهایت جاذب هیبرید کامپوزیتی AC/MOF-5 با ۱۰، ۲۵ و ۴۰ درصد وزنی از داربست آلی-فلزی MOF-5 سنتز و نتایج مربوط به میزان جذب آنها مشابه روش بالا برای فاکتورهای مختلف دما (C)، رطوبت (%، غلظت گاز (ppm)، مدت زمان جذب (min) و افت



شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه AC/MOF-5 سنتز شده



شکل ۲: ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن توسط کربن فعال



شکل ۴: تصویر SEM مربوط به الف: کربن فعال خالص ب: کامپوزیت AC/MOF-5

و بیشترین مقدار جذب در دماهای مختلف در جدول ۱ آمده است.

### بحث

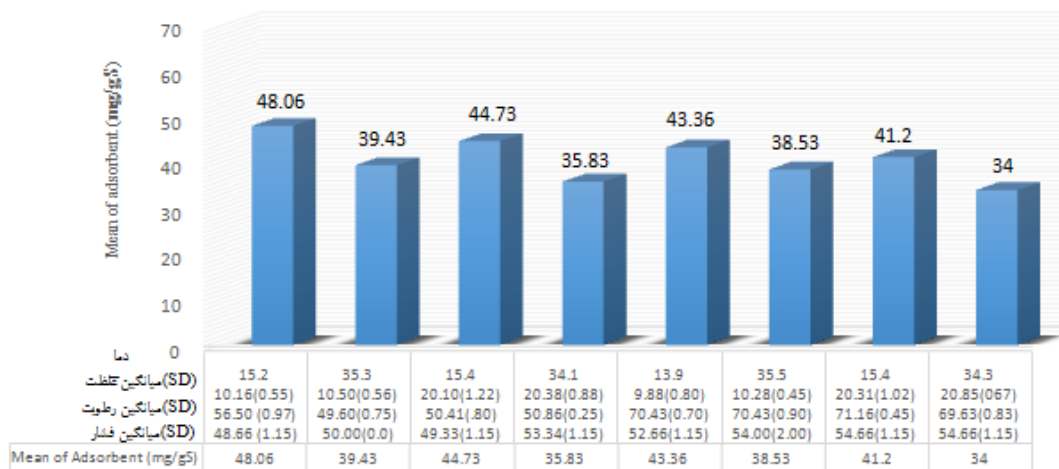
تعیین ویژگی‌ها و مشخصات کامپوزیت‌ها نتایج ایزوترم جذب/ واجذب نیتروژن در دمای KYY برای کربن فعال تجاری (شکل ۲) نشان داد که ایزوترم به دست آمده از نوع اول و دارای ساختاری میکرومتخلخل است. سطح ویژه BET برای این نمونه  $814 \text{ m}^2/\text{g}$ ، متوسط قطر حفره ها  $1/6795$  نانومتر و حجم کل حفرات برابر  $0/342 \text{ cm}^3/\text{g}$  بود. همانطور که مشاهده می شود سطح ویژه این جاذب بالا بود که همین امر تاثیر زیادی در میزان جذب جاذب داشت. از طرفی نمودار ایزوترم

می باشد. تصویر SEM بخوبی نشان می دهد که کربن فعال تجاری تا حدود زیر ۵ میکرون خرد شده اند. تصویر. ب. شکل ۴ کامپوزیت AC/MOF-5 را نشان می دهد هرچند تفکیک کربن فعال تجاری و MOF-5 سنتز شده در کامپوزیت از همدیگر قابل تشخیص نمی باشد ولی باتوجه به ساختار کریستالی حاصل از الگوی XRD می توان نتیجه گرفت که ساختارهای MOF-5 مربوطه بصورت همگن در داخل کربن فعال توزیع شده اند.

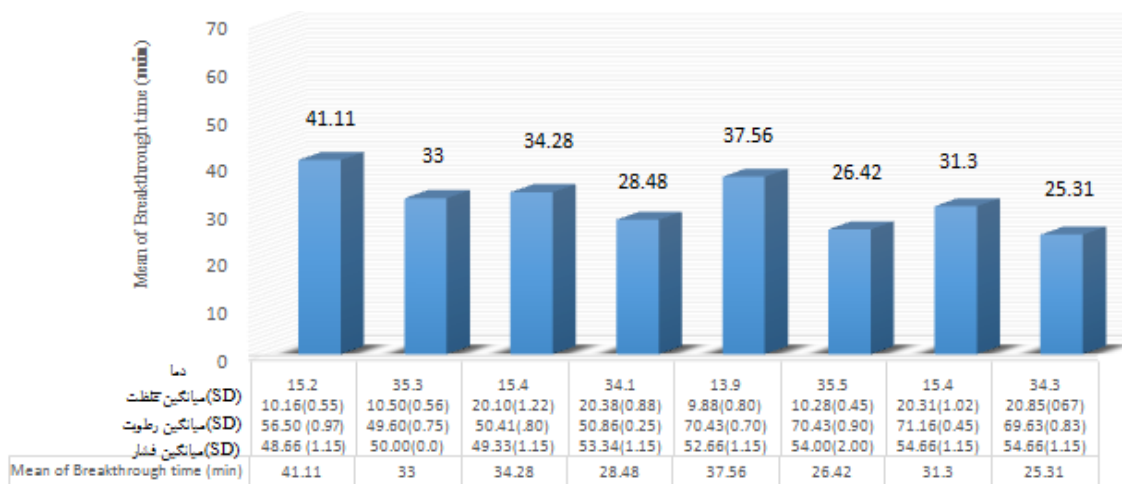
همان طور که ذکر گردید پس از تست جاذب های مورد مطالعه به صورت عملیاتی در سیستم شبیه ساز دستگاه تنفسی انسان، نتایج مربوط به فاکتورهای مختلف در نمودارهای ۱ تا ۶ آمده است.

با توجه به نتایج جاذب های مورد مطالعه، کمترین

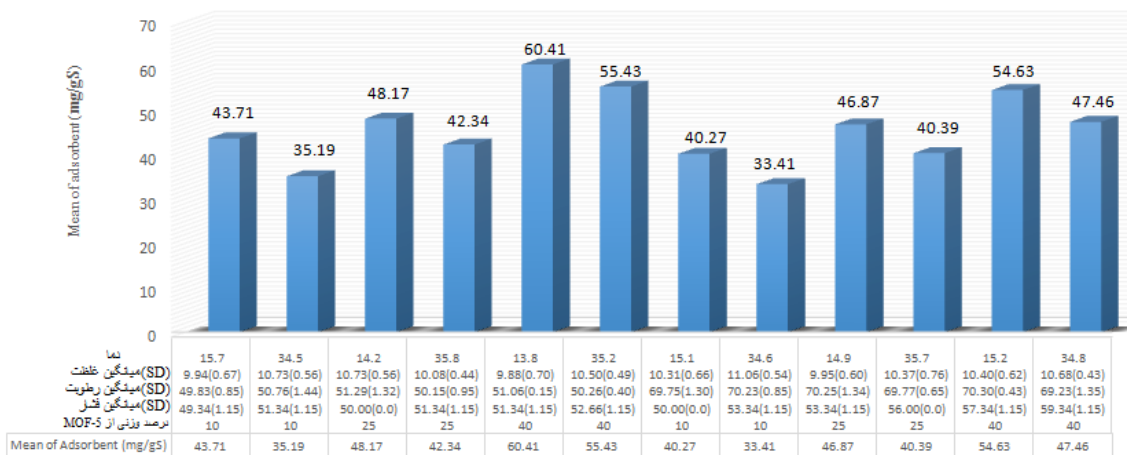
بررسی میزان جذب سولفید هیدروژن در نانوکامپوزیت ...



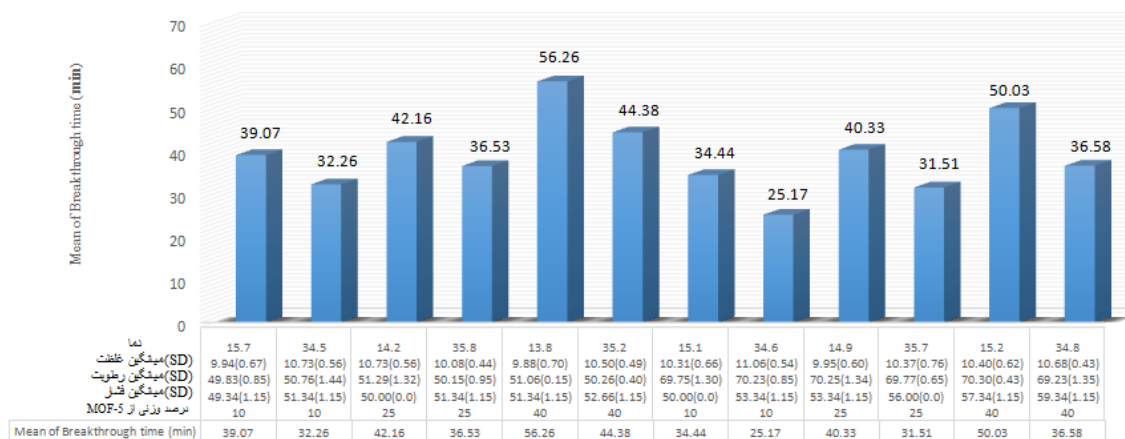
نمودار ۱: میانگین میزان جذب  $H_2S$  از جاذب کربن فعال در فاکتورهای دما، غلظت، رطوبت و فشار



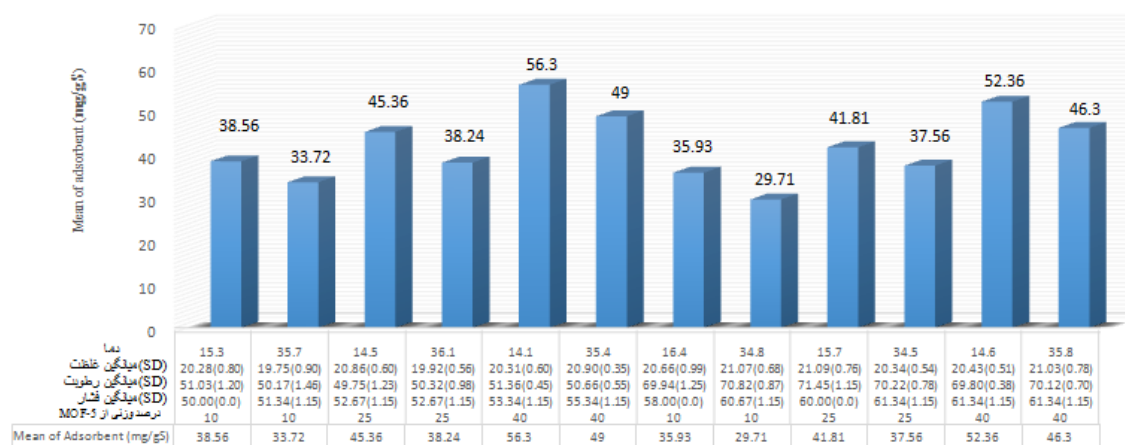
نمودار ۲: میانگین زمان عبور  $H_2S$  از جاذب کربن فعال در فاکتورهای دما، غلظت، رطوبت و فشار



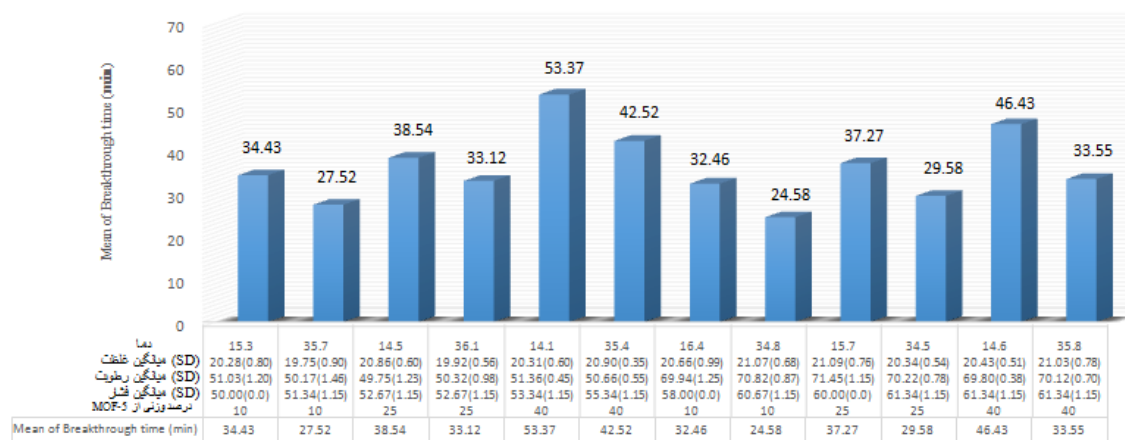
نمودار ۳: میانگین میزان جذب  $H_2S$  در غلظت ۱۰ ppm از جاذب AC/MOF-5 در درصد‌های مختلف وزنی و تاثیر فاکتورهای دما، رطوبت و فشار



نمودار ۴: میانگین زمان عبور  $H_2S$  در غلظت  $10\text{ ppm}$  از جاذب  $AC/MOF-5$  در درصدهای مختلف وزنی و تاثیر فاکتورهای دما، رطوبت و فشار



نمودار ۵: میانگین میزان جذب  $H_2S$  در غلظت  $20\text{ ppm}$  از جاذب  $AC/MOF-5$  در درصدهای مختلف وزنی و تاثیر فاکتورهای دما، رطوبت و فشار



نمودار ۶: میانگین زمان عبور  $H_2S$  در غلظت  $20\text{ ppm}$  از جاذب  $AC/MOF-5$  در درصدهای مختلف وزنی و تاثیر فاکتورهای دما، رطوبت و فشار



جدول ۱: کمترین و بیشترین میزان جذب جاذب ها در دماهای ۱۵ و ۳۵ درجه سانتی گراد

میانگین فشار (SD)mmH <sub>2</sub> O	میانگین رطوبت (SD)%	میانگین غلظت (SD)ppm	میانگین زمان عبور (SD)min آلاینده	میانگین میزان جذب (SD) mg/gS	دما (°C)		نوع جاذب
					قبل	بعد	
(۰/۰۵۸/۰۰)	(۱/۲۵)۶۹/۹۴	(۰/۹۹)۲۰/۶۶	(۲/۲۸)۳۲/۴۶	(۱/۱۲)۳۵/۹۳	۱۶/۷	۱۶/۴	AC/MOF-5(10 Wt.%)
(۱/۱۵)۵۱/۳۴	(۰/۱۵)۵۱/۰۶	(۰/۷۰)۹/۸۸	(۱/۳۸)۵۶/۲۶	(۱/۰۸)۶۰/۴۱	۱۴/۵	۱۳/۸	AC/MOF-5(40 Wt.%)
(۱/۱۵)۶۰/۶۷	(۰/۸۷)۷۰/۸۲	(۰/۶۸)۲۱/۰۷	(۱/۳۵)۲۴/۵۸	(۰/۵۶)۲۹/۷۱	۳۵/۳	۳۴/۸	AC/MOF-5(10 Wt.%)
(۱/۱۵)۵۲/۶۶	(۰/۴۰)۵۰/۲۶	(۰/۴۹)۱۰/۵۰	(۲/۲۲)۴۴/۳۸	(۰/۹۰)۵۵/۴۳	۳۶/۰	۳۵/۲	AC/MOF-5(40 Wt.%)

ثابت نگه داشته شد و در اغلب موارد نوسان تغییر دما بین ۰/۵ تا ۱/۵ درجه سانتی گراد بود.

نتایج نشان داد که به ترتیب بیشترین میزان جذب بر حسب میلی گرم بر گرم جاذب، مربوط به جاذب AC/MOF-5(40 Wt.%) با ۶۰/۴۱ میلی گرم بر گرم جاذب (SD=۱/۰۸) در دمای ۱۵ درجه سانتی گراد، غلظت ۹/۸۸ ppm (SD=۰/۷۰)، رطوبت ۵۱/۰۶٪ (SD=۰/۱۵) و افت فشار ۵۱/۳۴ میلی متر آب بود و کمترین میزان جذب مربوط به جاذب AC/MOF-5(10 Wt.%) با ۲۹/۷۱ میلی گرم بر گرم جاذب (SD=۰/۵۶) در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد، غلظت ۲۱/۰۷ ppm (SD=۰/۶۸)، رطوبت ۷۰/۸۲٪ (SD=۰/۸۷) و افت فشار ۶۰/۶۷ میلی متر آب (SD=۱/۱۵) بود. همچنین کمترین زمان عبور آلاینده بر حسب دقیقه مربوط به جاذب AC/MOF-5(10 Wt.%) با ۲۴/۵۸ دقیقه (SD=۱/۳۵) در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد و غلظت ۲۱/۰۷ ppm (SD=۰/۶۸) و بیشترین زمان عبور آلاینده نیز مربوط به جاذب AC/MOF-5(40 Wt.%) با ۵۶/۲۶ دقیقه (SD=۲/۳۸) در دمای ۱۵ درجه سانتی گراد و غلظت ۹/۵۸ ppm (SD=۰/۷۸) بدست آمد.

در مطالعه Murid Hussain و همکاران (۲۷)، Dhage، (۲۸)، Xue و همکاران (۲۹) و Rosso (۳۰) بترتیب میزان جذب در جاذب های ZnO-15%-SBA-15-Fiber، ZnO، ZnO/CNT-R و ZnO300 برابر با ۲۱/۸، ۱۳/۶۷، ۸/۹، ۱۶/۹ و ۳۱/۴ میلی گرم بر گرم جاذب بود که در مقایسه با مطالعه حاضر میزان جذب کمتری داشتند. دلیل این امر می تواند ناشی از مقدار جاذب (mg یا g) مورد استفاده در مطالعه، هدف آزمایش، میزان تزریق گاز

نشان داد که بر اساس تقسیم بندی اتحادیه جهانی شیمی محض و کاربردی (IUPAC<sup>2</sup>) بیشتر اندازه حفرات این جاذب در دسته میکرو متخلخل قرار گرفت. بنابراین ممکن است دارای مزایایی از قبیل جذب بیشتر و معایبی مانند افت فشار بالاتر باشد.

با توجه به نتایج الگوی پراش اشعه ایکس وجود دو پیک اصلی یعنی  $2\theta = 6.8^\circ$  و  $2\theta = 9.6^\circ$  نشان دهنده سنتز موفق ساختار MOF-5 بر پایه کربن فعال برای نمونه کامپوزیت AC/MOF-5 سنتز شده بود. همچنین پیک  $2\theta = 24.7^\circ$  نیز یکی دیگر از پیک های شاخص برای ساختار کریستالی MOF-5 می باشد. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که کربن فعال مورد مطالعه دارای ساختار آمورف بود. همچنین ساختار کریستالی حاصل از الگوی XRD نشان داد که ساختارهای MOF-5 مربوطه بصورت همگن در داخل کربن فعال توزیع شده اند.

تعیین زمان عبور و ظرفیت جذب سطحی در مطالعه حاضر برای بررسی تاثیر دما، رطوبت و غلظت بر روی میزان جذب و زمان عبور آلاینده، دو دمای ۱۵ و ۳۵ درجه سانتی گراد، دو رطوبت ۵۰ و ۷۰ درصد و همچنین دو غلظت ۱۰ و ۲۰ از گاز سولفید هیدروژن برای عبور از جاذب ها مورد بررسی قرار گرفت. در طول آزمایشات به ندرت دمای قبل و بعد از جاذب به بیش از ۲ درجه سانتی گراد رسید زیرا با استفاده از سنسورهای حساس به دما در محفظه هیتر، دمای سیستم شبیه ساز دستگاه تنفسی انسان در یک محدوده مشخص تنظیم و

2 International Union of Pure and Applied Chemistry

و زمان عبور آلاینده بیشتر گردید اگرچه افت فشار آن نیز افزایش یافت و همچنین دامنه تغییرات (SD) مقدار جذب و زمان عبور آلاینده در جاذب ها کمتر و با ثبات تر بود، دلیل این امر می تواند ناشی از ثابت تعادل بالای روی در مقایسه با سایر فلزات باشد.

با توجه به نتایج، با افزایش رطوبت و غلظت، میزان جذب و همچنین زمان عبور آلاینده کاهش یافت. افزایش رطوبت نیز تقریباً باعث افزایش افت فشار گردید. نتایج نشان داد که جاذب AC/MOF-5 (40 Wt.%)، میزان جذب بیشتر و همچنین زمان جذب بالاتر و افت فشار بیشتری را نسبت به سایر جاذب ها داشت. افزایش درصد وزنی داربست آلی- فلزی به نانوکربن تا ۱۰ درصد وزنی تاثیر زیادی در میزان جذب نداشت. با افزایش به بیش از ۲۵ درصد وزنی از داربست آلی-فلزی، افزایش میزان جذب و زمان عبور آلاینده و همچنین افت فشار مشاهده شد. این امر می تواند ناشی از جذب بیشتر و موثرتر سولفید هیدروژن توسط داربست آلی-فلزی MOF-5 و بسته شدن فضاهای موجود در جاذب باشد. همچنین نتایج نشان داد که افزایش غلظت و رطوبت تا حدودی باعث کاهش میزان جذب و زمان عبور آلاینده شد که می تواند ناشی از اشباع شدن جاذب ها باشد. افزایش دما تاثیر چندانی بر میزان جذب، زمان عبور آلاینده و افت فشار جاذب ها نشان نداد (۹، ۱۳). اگرچه مطالعات مشابه بر روی ترکیبات داربست های آلی-فلزی مس و روی نظیر (MOF-199)، Zn-BDC) جهت جذب سطحی ترکیبات سولفور از گاز طبیعی، نفت خام و مایعات بیولوژیک انجام گردیده است (۳۹-۴۲)، مطالعه حاضر با هدف بهینه سازی این جاذب و استفاده از آن به عنوان کارتریج ماسک تنفسی انجام گردید.

مطالعات متعددی در سالهای گذشته در زمینه جذب سولفید هیدروژن توسط جاذب ها با گروه های عاملی مختلف جهت حذف سولفید هیدروژن تحت شرایط متفاوت صورت گرفته است. بیشتر این مطالعات مربوط به حذف سولفید هیدروژن از جریان گاز طبیعی بوده است به همین دلیل دبی هوای عبوری، دما و سایر فاکتورها در

H<sub>2</sub>S و همچنین شرایط دینامیکی مطالعه بر روی جاذب ها باشد. همچنین زمان عبور آلاینده در این مطالعات معمولاً کمتر بود. میزان جذب جاذب های مورد بررسی در مطالعات Melo (۳۱)، Liu (۳۲)، Elyassi (۲۲)، Balsamo (۳۳) و Wang (۳۴) تقریباً نزدیک به مطالعه حاضر بود. زیرا جاذب های مورد آزمایش در این مطالعات با بستر جاذب مطالعه حاضر و همچنین داربست آلی- فلزی بعنوان گروه اکسیدی روی Zn-O-C جهت بهبود جذب تقریباً مشابه بود. علاوه بر این موارد شرایط تست جاذب ها نیز تا حدودی مشابه بود با این تفاوت که در مطالعه حاضر تاثیر رطوبت نیز مورد بررسی قرار گرفت.

همچنین مطالعات دیگری توسط Florent (۳۵)، Ansari (۳۶)، Liu (۳۷) و Seredych (۳۸) بر روی میزان جذب H<sub>2</sub>S در جاذب های مختلف صورت گرفت. میزان جذب (mg/gS) در این مطالعات بیشتر از جاذب های مطالعه حاضر بود. که دلیل آن می تواند ناشی از میزان غلظت گاز سولفید هیدروژن ورودی به جاذب باشد که در اغلب این مطالعات بیش از ۱۰۰۰ ppm بود. با این حال نوع جاذب و شرایط آزمایش نیز می تواند باعث این اختلاف باشد. هدف مطالعات ذکر شده تنها جذب سطحی سولفید هیدروژن از گاز طبیعی بود. میزان جذب در این مطالعات تقریباً بیش از دو برابر مطالعه حاضر بود. به طور کلی با توجه به نتایج مطالعه حاضر می توان با افزایش مقدار جاذب مورد استفاده در کارتریج، مقدار جذب و زمان عبور آلاینده را افزایش داد.

در بین جاذب های مورد مطالعه کمترین میزان افت فشار (mm H<sub>2</sub>O) مربوط به جاذب کربن فعال تجاری و بیشترین افت فشار مربوط به جاذب AC/MOF-5 بود. با افزایش رطوبت و همچنین افزایش درصد داربست آلی - فلزی این افزایش افت بیشتر مشاهده شد زیرا وجود این دو عامل و تاثیر آنها بر میزان جذب باعث افزایش فشار مثبت در طرف پمپ جهت مکش و در نتیجه افزایش افت فشار شد.

همانطور که نتایج نشان می دهد با اضافه کردن داربست آلی- فلزی MOF-5 به کربن فعال مقدار جذب

جدول ۲: مروری بر مطالعات انجام گرفته در زمینه جذب سولفید هیدروژن با استفاده از جاذب های مختلف

مقدار جذب (mg/gS)	زمان جذب (min)	دمای مواجهه (C)	غلظت گاز (ppm)	قطر جاذب (mm)	طول جاذب (mm)	نوع جاذب	سال مطالعه	محقق
۳۱/۴	۵۵۰	۲۵۰	۱۰۰	۴	۲۰	ZnO300	۲۰۰۳	Rosso
۱۸۰	-	۲۵	۳۰۰۰	۹	۳۷۰	CPS 70/30	۲۰۰۵	Ansari
۵۳	-	۲۵	۱۰۰	۳/۱۷۵	۴۰	Zeolite 13X	۲۰۰۶	Melo
۴۵/۵	۶۰	۲۵	۱۰۰	۶	۲۵۰	ZnO/SiO <sub>2</sub> gel	۲۰۱۲	Liu
۲۱/۸	-	۲۵	۱	۴	۴۵	ZnO-15%-SBA-15-Fiber	۲۰۱۲	Murid Hussain
۸۰	-	۱۵۰	۲۰۰	۴	-	11.2%Cu-6%Zn-SBA-15	۲۰۱۴	Elyassi
۹۵/۱	-	-	۱۰۰۰	-	-	CdCO <sub>3</sub>	۲۰۱۵	Florent
۱۱۳/۹	-	۴۰	۱۰۰۰	۴	-	CuO-based	۲۰۱۵	Liu
۷۸	-	۳۰	۵۰۰-۲۰۰۰	۲۰	-	ZnO-CuO supported on SiO <sub>2</sub>	۲۰۱۶	Balsamo
۶۰/۴۱	۵۶/۲۶	۱۵-۳۵	۱۰-۲۰	۳۴	۵۰	AC/MOF-5 <sub>(40 Wt. %)</sub>	۲۰۱۸	This work

افزایش رطوبت و همچنین غلظت گاز سولفید هیدروژن تا حدودی باعث کاهش زمان عبور آلاینده گردید. نتایج مطالعه حاضر نشان داد که می توان از این جاذب برای غلظت های پایین و کمی بیش از TLV-C از گاز سولفید هیدروژن و همچنین رطوبت کم استفاده کرد با این حال با توجه به حساسیت مطالعه، نیاز است مطالعه بیشتر و دقیقتری بر روی سایر جاذب های کربنی و افزایش سطح ویژه آنها و همچنین داربست های آلی- فلزی دیگر به عنوان تقویت کننده جذب صورت گیرد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند از دانشگاه علوم پزشکی تهران به خاطر حمایت مالی از کد طرح پژوهشی به شماره ۳۴۴۵۶ تشکر و قدردانی به عمل آورند.

### REFERENCES

- Blunden J, Aneja VP. Characterizing ammonia and hydrogen sulfide emissions from a swine waste treatment lagoon in North Carolina. Atmospheric Environment. 2008;42(14):3277-90.
- Li Z, Huang Y, Zhang S, Chen W, Kuang Z, Ao D, et al. A fast response & recovery H<sub>2</sub>S gas sensor based on α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with ppb level detection limit.

این مطالعات ممکن است با مطالعه حاضر متفاوت باشد (جدول ۲).

در مطالعات ذکر شده تاثیر دما و رطوبت های مختلف بر میزان جذب و زمان عبور آلاینده کمتر مورد بررسی قرار گرفته است با این حال در مطالعه حاضر با توجه به بررسی جاذب ها جهت استفاده به عنوان کارتریج ماسک تنفسی و اهمیت تاثیر رطوبت در شرایط مختلف، تاثیر این فاکتور نیز مورد بررسی قرار گرفت.

### نتیجه گیری

جاذب کامپوزیتی AC/MOF-5، با توجه به ساختار متخلخل، سطح ویژه بالا، و از همه مهمتر داشتن گروه های Zn-O-C، باعث افزایش میزان جذب و همچنین زمان عبور آلاینده شد. با این حال افت فشار نسبتا بالاتری را نسبت به کربن فعال تجاری (AC) نشان داد.

Journal of hazardous materials. 2015;300:167-74.

- Nour M, Berean K, Chrimes A, Zoofakar AS, Latham K, McSweeney C, et al. Silver nanoparticle/PDMS nanocomposite catalytic membranes for H<sub>2</sub>S gas removal. Journal of Membrane Science. 2014;470:346-55.
- Feng W, Kwon S, Borguet E, Vidic R. Adsorption of hydrogen sulfide onto activated carbon fibers: effect of pore structure and surface chemistry. Environmental

- science & technology. 2005;39(24):9744-9.
5. Aslam Z, Shawabkeh RA, Hussein IA, Al-Baghli N, Eic M. Synthesis of activated carbon from oil fly ash for removal of H<sub>2</sub>S from gas stream. *Applied Surface Science*. 2015;327:107-15.
  6. Qu Z, Fu Y, Yu B, Deng P, Xing L, Xue X. High and fast H<sub>2</sub>S response of NiO/ZnO nanowire nanogenerator as a self-powered gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016;222:78-86.
  7. Wiheeb AD, Shamsudin IK, Ahmad MA, Murat MN, Kim J, Othman MR. Present technologies for hydrogen sulfide removal from gaseous mixtures. *Reviews in Chemical Engineering*. 2013;29(6):449-70.
  8. Jahangiri M, Adl J, Shahtaheri S, Kakooe H, Forushani AR, Rashidi A, et al. Assessment of Organic Vapor-Respirator Cartridge Efficiency based on the EN 14387: 2004 Standard. *Journal of School of Public Health & Institute of Public Health Research*. 2011;9(1).
  9. Ozekmekci M, Salkic G, Fellah MF. Use of zeolites for the removal of H<sub>2</sub>S: A mini-review. *Fuel Processing Technology*. 2015;139:49-60.
  10. Sayari A, Belmabkhout Y, Serna-Guerrero R. Flue gas treatment via CO<sub>2</sub> adsorption. *Chemical Engineering Journal*. 2011;171(3):760-74.
  11. Selim H, Gupta A, Al Shoaibi A. Effect of reaction parameters on the quality of captured sulfur in the Claus process. *Applied Energy*. 2013;104:772-6.
  12. Jahangiri M, Adl J, Shahtaheri SJ, Rashidi A, Ghorbanali A, Kakooe H, et al. Preparation of a new adsorbent from activated carbon and carbon nanofiber (AC/CNF) for manufacturing organic-vacbpour respirator cartridge. *Iranian Journal of environmental health science & engineering*. 2013;10(1):15.
  13. Sigot L, Ducom G, Germain P. Adsorption of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) on zeolite (Z): Retention mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2016;287:47-53.
  14. Xuan W, Zhu C, Liu Y, Cui Y. Mesoporous metal-organic framework materials. *Chemical Society Reviews*. 2012;41(5):1677-95.
  15. Górka J, Fulvio PF, Pikus S, Jaroniec M. Mesoporous metal-organic framework-boehmite and silica composites. *Chemical Communications*. 2010;46(36):6798-800.
  16. Petit C, Bandosz TJ. Engineering the surface of a new class of adsorbents: Metal-organic framework/graphite oxide composites. *Journal of colloid and interface science*. 2015;447:139-51.
  17. Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, Vodak D, Wachter J, O'keeffe M, et al. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. *Science*. 2002;295(5554):469-72.
  18. Ming Y, Purewal J, Sudik A, Xu C, Yang J, Veenstra M, et al. Thermophysical properties of MOF-5 powders. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014;185:235-44.
  19. Abedini R, Salooki MK, Ghasemian S. Modeling and simulation of condensed sulfur in catalytic beds of Claus process: rapid estimation. *Chemical Engineering Research Bulletin*. 2010;14(2):110-4.
  20. Habibi R, Rashidi AM, Daryan JT. Study of the rod-like and spherical nano-ZnO morphology on H<sub>2</sub>S removal from natural gas. *Applied surface science*. 2010;257(2):434-9.
  21. Sekhavatjou M, Moradi R, Hosseini Alhashemi A, Taghinia Hejabi A. A new method for sulfur components removal from sour gas through application of zinc and iron oxides nanoparticles. *International Journal of Environmental Research*. 2014;8(2):273-8.
  22. Elyassi B, Al Wahedi Y, Rajabbeigi N, Kumar P, Jeong JS, Zhang X, et al. A high-performance adsorbent for hydrogen sulfide removal. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014;190:152-5.
  23. Hazrati N, Abdouss M, Vahid A, Beigi AM, Mohammadalizadeh A. Removal of H<sub>2</sub>S from crude oil via stripping followed by adsorption using ZnO/MCM-41 and optimization of parameters. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2014;11(4):997-1006.
  24. Tancredi N, Medero N, Möller F, Píriz J, Plada C, Cordero T. Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood. *Journal of colloid and interface science*. 2004;279(2):357-63.
  25. Ghahri A, Golbabaie F, Vafajoo L, Mireskandari SM, Yaseri M, Shahtaheri SJ, et al. Effects of acid modification of activated charcoal on adsorption of Sevoflurane as an anesthesia gas. *Health and Safety at Work*. 2018;8(2):103-20.
  26. MOYER ES. Organic Vapor (OV) Respirator Cartridge Testing—Potential Jonas Model Applicability. *American Industrial Hygiene Association Journal*. 1987;48(9):791-7.

27. Hussain M, Abbas N, Fino D, Russo N. Novel mesoporous silica supported ZnO adsorbents for the desulphurization of biogas at low temperatures. *Chemical Engineering Journal*. 2012;188:222-32.
28. Dhage P, Samokhvalov A, Repala D, Duin EC, Bowman M, Tatarchuk BJ. Copper-promoted ZnO/SiO<sub>2</sub> regenerable sorbents for the room temperature removal of H<sub>2</sub>S from reformat gas streams. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010;49(18):8388-96.
29. Xue M, Chitrakar R, Sakane K, Ooi K. Screening of adsorbents for removal of H<sub>2</sub>S at room temperature. *Green chemistry*. 2003;5(5):529-34.
30. Rosso I, Galletti C, Bizzi M, Saracco G, Specchia V. Zinc oxide sorbents for the removal of hydrogen sulfide from syngas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2003;42(8):1688-97.
31. Melo DMdA, De Souza J, Melo MAdF, Martinelli AE, Cachima GHB, Cunha JDd. Evaluation of the zinox and zeolite materials as adsorbents to remove H<sub>2</sub>S from natural gas. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006;272(1-2):32-6.
32. Liu G, Huang Z-H, Kang F. Preparation of ZnO/SiO<sub>2</sub> gel composites and their performance of H<sub>2</sub>S removal at room temperature. *Journal of hazardous materials*. 2012;215:166-72.
33. Balsamo M, Cimino S, De Falco G, Erto A, Lisi L. ZnO-CuO supported on activated carbon for H<sub>2</sub>S removal at room temperature. *Chemical Engineering Journal*. 2016;304:399-407.
34. Wang X, Sun T, Yang J, Zhao L, Jia J. Low-temperature H<sub>2</sub>S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 2008;142(1):48-55.
35. Florent M, Wallace R, Bandosz TJ. Removal of hydrogen sulfide at ambient conditions on cadmium/GO-based composite adsorbents. *Journal of colloid and interface science*. 2015;448:573-81.
36. Ansari A, Bagreev A, Bandosz TJ. Effect of adsorbent composition on H<sub>2</sub>S removal on sewage sludge-based materials enriched with carbonaceous phase. *Carbon*. 2005;43(5):1039-48.
37. Liu D, Chen S, Fei X, Huang C, Zhang Y. Regenerable CuO-based adsorbents for low-temperature desulfurization application. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015;54(14):3556-62.
38. Sereych M, Mabayoje O, Bandosz TJ. Visible-light-enhanced interactions of hydrogen sulfide with composites of zinc (oxy) hydroxide with graphite oxide and graphene. *Langmuir*. 2011;28(2):1337-46.
39. Li Y, Wang L-J, Fan H-L, Shangguan J, Wang H, Mi J. Removal of sulfur compounds by a copper-based metal organic framework under ambient conditions. *Energy & Fuels*. 2014;29(1):298-304.
40. Xu W, Li G, Li W, Zhang H. Facile room temperature synthesis of metal-organic frameworks from newly synthesized copper/zinc hydroxide and their application in adsorptive desulfurization. *RSC Advances*. 2016;6(44):37530-375304.
41. Ali Akbar Miranbeigi, Maryam Yousefi, Majid Abdouss, Room temperature imidazolium-based ionic liquids as scavengers for hydrogen sulfide removal of crude oil, *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*. 2018; 1(1): 11-22.
42. Negar Motakef-Kazemi, A Novel Sorbent Based on Metal-Organic Framework for Mercury Separation from Human Serum Samples by Ultrasound Assisted- Ionic Liquid-Solid Phase Microextraction, *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*. 2019;2(2): 67-78.



Received: 2019-08-06

Accepted: 2019-10-14

## Investigation of Hydrogen Sulfide Adsorption in Metallic Scaffold MOF-5 Nanocomposite Based on Activated Carbon for the Use of Respiratory Mask Cartridge

Hojatolla Kakaei<sup>1,6</sup>, Mojtaba Beygzadeh<sup>2</sup>, Farideh Golbabaei<sup>3</sup>, Mohammad Reza Ganjali<sup>4</sup>, Mehdi Jahangiri<sup>5</sup>,  
Sayed Jamaledin Shahtaheri<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran

<sup>2</sup> Department of Energy, Materials & Energy Research Center, P.O. Box 14155-4777, Tehran, Iran.

<sup>3</sup> Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>4</sup> Electrochemistry Department, Faculty of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran

<sup>5</sup> Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Shiraz University of Medical Sciences, Shiraz, Iran

<sup>6</sup> Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

### Abstract

**Introduction:** Hydrogen sulfide is one of the most important impurities in natural gas. Since this gas is hazardous, toxic, corrosive and volatile, therefore, the removal of hydrogen sulfide has been studied using several methods. In the present study, activated carbon and activated carbon-based composite scaffolds (MOF-5) were used as a cartridge mask to remove hydrogen sulfide from respiratory air.

**Material and Methods:** Activated carbon (AC) was converted to powder form by ball mill, and AC / MOF-5 composite with 10%, 25%, and 40% MOF-5 / AC was synthesized from the MOF-5 metal-organic scaffold. The rates of adsorption and breakthrough time were then tested using a designed setup. The Aeroqual S500 Direct-reading sensor with 0.01 ppm accuracy was applied to measure the exact amount of hydrogen sulfide gas.

**Results:** The AC/MOF-5 composite showed higher adsorption and breakthrough time compare to the other adsorbents. The maximum adsorption (mg/gS) and breakthrough time (min) were related to AC/MOF-5<sub>(40 Wt. %)</sub> adsorbent with 60.41 mg/gS and 56.26 min. By adding more than 25% MOF-5 metal-metal scaffold to activated carbon, the amount of adsorption, breakthrough time, and pressure drop were increased.

**Conclusion:** AC / MOF-5 composite adsorbent due to its porous structure, high specific surface area, and most importantly, having Zn-O-C groups increased the adsorption rate as well as the pollutant breakthrough time. However, it showed a relatively higher pressure drop than commercial activated carbon (AC).

**Keywords:** Composite, MOF-5, Breakthrough time, adsorption, Zn-BDC, H<sub>2</sub>S

\*Corresponding Author: Sayed Jamaledin Shahtaheri

Email Address: shahtaheri@tums.ac.ir

## 1. Introduction

Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) is one of the major air pollutants, widely found in industrial processes including drilling, oil refining, natural gas, and wastewater treatment and is detrimental to human and environmental health due to its high toxicity [1-4].

Studies have been carried out to remove hydrogen sulfide. Various methods and several types of adsorbents such as metal oxides, activated carbon, and zeolites were used. Pure MOFs as a sorbent alone are not economical, and on the other hand, they have less mechanical resistance in the powdered state and are more sensitive to moisture. Hence, attempts have been made to combine them with other porous materials and to form various composites such as MOF / silica, MOF / Organic polymers and MOF / carbon [5-7].

## 2. Material and Methods

The activated carbon / organic-metal scaffold composite was synthesized and the human respiratory system simulator was then designed and fabricated. Finally, the adsorbents were tested in a practical condition.

Activated carbon (AC) was converted to powder form by ball mill, and AC / MOF-5 composite with 10%, 25%, and 40% MOF-5 / AC was synthesized from the MOF-5 metal-organic scaffold. Then, the rates of adsorption and breakthrough time were tested using a designed setup in two ranges of temperature, humidity, and concentration. To survey the adsorbents, a system consisting of a rotameter, heater chamber, air mixing chamber, cartridge, suction pump, humidifier (ALP X), moisture meter (TAIPO H 992-TK), thermometer, timer, and a U-shaped manometer were designed (Figure 1) [8]. We applied XRD, SEM and BET to determine the properties of composite adsorbents. The Aeroqual S500 Direct-reading sensor with 0.01 ppm accuracy was used to measure the exact amount of hydrogen sulfide gas.

## 3. Results and Discussion

Totally, we analyzed 96 samples of four commercial

activated carbon adsorbents and AC / MOF-5 composites at 10, 25 and 40 wt% of MOF-5. The concentration of hydrogen sulfide inlet to the adsorbents was 10 ppm and 20 ppm with a flow rate of 6-7 lit/min and pressure of 1 atm.

The SEM figure (2) showed well that commercially activated carbon is broken down to particle less than 5 microns. The AC/MOF-5 composite showed higher adsorption and breakthrough time compare to the other adsorbents (Diagram 1). The Specific surface area (BET), average pore diameter, and total pore volume of the adsorbent were 814 m<sup>2</sup> /g, 1.6795 nm, and 0.342 cm<sup>3</sup> /g, respectively. The isotherm diagram showed that, according to IUPAC, most of the pore size of this adsorbent was classified in the micro-porous group.

According to the results of the X-ray diffraction pattern, the presence of two major peaks ( $2\theta = 6.8^\circ$  and  $2\theta = 9.6^\circ$ ) indicated the successful synthesis of the activated carbon-based MOF-5 structure for the AC / MOF-5 composite. Also, the  $2\theta = 24.7^\circ$  peak is another indicator peak for the MOF-5 crystal structure. SEM analysis showed that carbon had an amorphous structure. The crystal structure of the XRD pattern also indicated that the corresponding MOF-5 structures were homogeneously distributed within the activated carbon.

The maximum adsorption (mg/gS) and breakthrough time (min) were related to AC/MOF-5(40 Wt. %) adsorbent with 60.41 mg/gS (SD = 1.08) and 56.26 min (SD = 2.38) at a temperature of 15 ° C, a concentration of 9.88 ppm (SD = 0.70), a moisture content of 51.06% (SD = 0.15) and a pressure drop of 51.34 mm water. By adding more than 25% MOF-5 metal-metal scaffold to activated carbon, the amount of adsorption, breakthrough time and pressure drop were increased.

Among the studied adsorbents, the lowest and highest pressure drop (mm H<sub>2</sub>O) was related to commercially activated carbon and AC / MOF-5 adsorbents, respectively. With increasing moisture content as well as the percentage of organic-metal scaffolds this pressure decrease was more pronounced; because these two factors and their

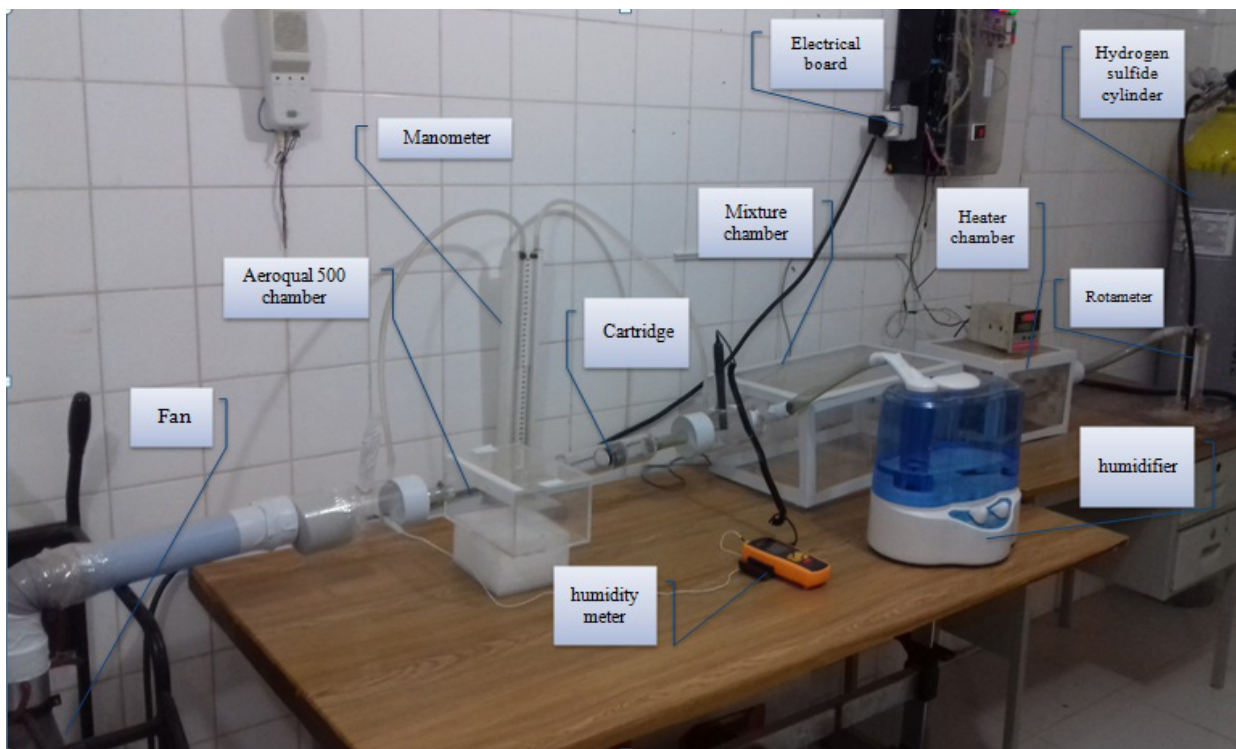


Fig. 1. Simulation system of the human respiratory system and its various components

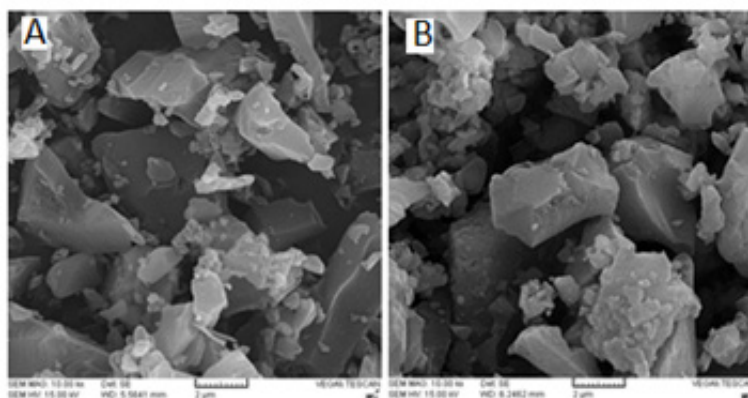


Fig. 2. SEM Figure A: Pure Activated Carbon B: AC / MOF-5 composite

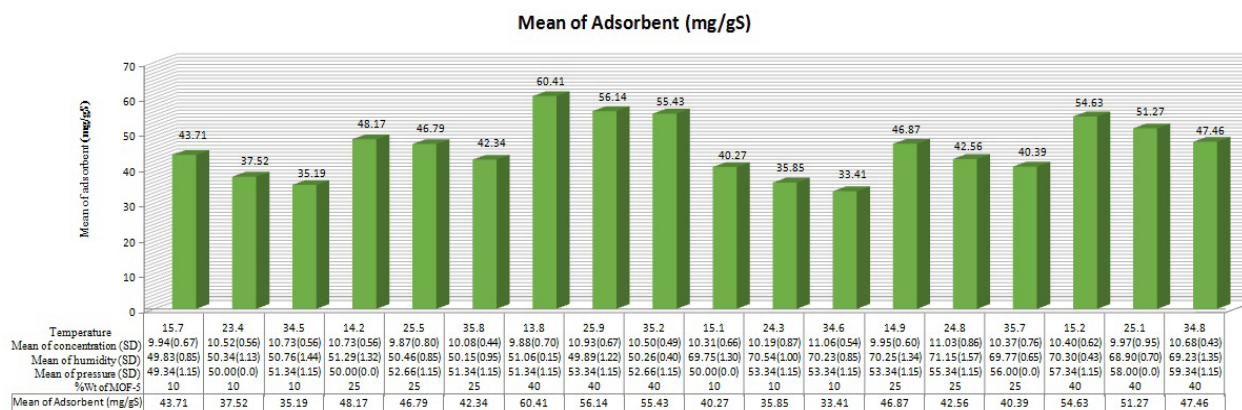


Diagram 1. Average H<sub>2</sub>S adsorption rate at 10 ppm concentration of AC / MOF-5 adsorbent in different weight percentages and influence of temperature, humidity and pressure factors



effects on absorption increased positive pressure on the pump side for suction and consequently increased pressure drop.

As the results showed, by adding organic-metal MOF-5 scaffold to the activated carbon, the amount of adsorption and breakthrough time was increased; however, its pressure drop also increased. The standard deviations (SD), amount of adsorption, and Breakthrough time in the adsorbents were lower and more stable, which could be due to the high equilibrium constant of zinc compared to other metals.

#### 4. Conclusion

Due to the porous structure, high specific surface area, and most importantly, having Zn-O-C groups, AC /MOF-5 composite adsorbent increased the adsorption rate as well as the pollutant breakthrough time. However, it showed a relatively higher pressure drop than commercial activated carbon (AC). This study aimed to optimize a carbon adsorbent that could be used as a cartridge for the respiratory masks. Generally, our results showed that these adsorbents can be used for low humidity and 50 ppm concentration of hydrogen sulfide gas.

#### 5. Acknowledgements

This study was supported by Teheran University of Medical Sciences [grant number: 34456]. The authors would like to acknowledge the University and also the laboratory staff of the Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, for their kind assistance.

#### 6. References

1. Blunden J, Aneja VP. Characterizing ammonia and hydrogen sulfide emissions from a swine waste treatment lagoon in North Carolina. *Atmospheric Environment*. 2008;42(14):3277-90.
2. Li Z, Huang Y, Zhang S, Chen W, Kuang Z, Ao D, et al. A fast response & recovery H<sub>2</sub>S gas sensor based on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with ppb level detection limit. *Journal of hazardous materials*. 2015;300:167-74.
3. Nour M, Berean K, Chrimes A, Zoolfakar AS, Latham K, McSweeney C, et al. Silver nanoparticle/PDMS nanocomposite catalytic membranes for H<sub>2</sub>S gas removal. *Journal of Membrane Science*. 2014;470:346-55.
4. Miranbeigi AA, Yousefi M, Abdouss M. Room temperature imidazolium-based ionic liquids as scavengers for hydrogen sulfide removal of crude oil. *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*.
5. Górká J, Fulvio PF, Pikus S, Jaroniec M. Mesoporous metal-organic framework-boehmite and silica composites. *Chemical Communications*. 2010;46(36):6798-800.
6. Petit C, Bandoz TJ. Engineering the surface of a new class of adsorbents: Metal-organic framework/graphite oxide composites. *Journal of colloid and interface science*. 2015;447:139-51.
7. Motakef-Kazemi N. A Novel Sorbent Based on Metal-Organic Framework for Mercury Separation from Human Serum Samples by Ultrasound Assisted- Ionic Liquid-Solid Phase Microextraction. *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*.
8. Kakaei H, Baygzadeh M, Golbabaee F, Ganjali MR, Jahangiri M, Shahtaheri SJ. Preparation of a sepiolite/Cu-BDC nanocomposite and its application as an adsorbent in respirator cartridges for H<sub>2</sub>S removal. *New J. Chem*. 2019; 43:11575-11584.