

سنتز و مشخصه‌یابی جاذبه‌های TiO_2/Ag برای حذف H_2S

از پسابهای صنعتی

مهدی سلیمانی، سید مهدی رفیعی*

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان، کد پستی ۸۷۷۱۷-۶۷۴۹۸

چکیده

در این تحقیق ذرات TiO_2/Ag با استفاده از یک روش احیایی بمنظور حذف قابل توجهی از گاز سولفید هیدروژن از پسابهای پالایشگاهی سنتز شد. همچنین ذرات فرآوری شده TiO_2/Ag با استفاده از تکنیک‌های مختلفی مانند XRD، SEM، FTIR، UV-Vis و DSC مشخصه‌یابی گردیدند. آنالیز XRD انجام شده موید این واقعیت هستند که مواد سنتز شده دارای شبکه کریستالی تتراگونال بوده و مواد فرآوری شده فاقد هرگونه فازهای دیگر و ناخالصی است. نتایج حاصل از تصاویر SEM نشان داد که اندازه ذرات فرآوری شده TiO_2/Ag عمدتاً در محدوده تقریبی ۱۲۰ تا ۱۶۰ نانومتر بوده و از توزیع یکنواختی برخوردار هستند ضمن آنکه مطابق با نتایج آزمون EDX-Map مشاهده گردید که عناصر مختلف و از جمله نقره با کیفیت مطلوبی در مواد سنتز شده توزیع شده‌اند. آنالیز حرارتی مواد سنتز شده تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد نشان داد که پیک‌های ایجاد شده در دماهای ۴۷ و ۳۱۰ درجه سانتیگراد به ترتیب مربوط به تبخیر آب سطحی و حذف فازهای آلی بوده و حدود ۱/۵ درصد از وزن آنها کاهش یافته است. در نهایت آنالیز UV-Vis نشان داد که با بخمدت گیری مواد جاذب سنتز شده میزان عبور

آدرس پست الکترونیکی نویسنده مسئول *
s.rafaei@iut.ac.ir

نور از پسابها به میزان قابل قبولی افزایش و در واقع تصفیه پسابها تا حدود مناسبی انجام شده است. این پدیده به واکنش میان Ag و H_2S موجود در پساب و تشکیل Ag_2S نسبت داده می‌شود.

کلمات کلیدی: پساب پالایشگاه، سولفید هیدروژن، TiO_2/Ag ، TiO_2 .

۱- مقدمه

در عصری که صنایع مختلف در جهان در حال توسعه و پیشرفت هستند متاسفانه آلودگی فاضلاب‌های صنعتی به یکی از بزرگترین تهدیدها برای محیط زیست و منابع آبی تبدیل شده‌اند [۱]-[۳]. از میان این آلاینده‌ها ترکیبات حاوی گوگرد تهدیدی بسیار جدی برای آبهای زیرزمینی مطرح شده‌اند. به ویژه سولفید هیدروژن (H_2S) به عنوان یک گاز خورنده و سمی با بوی نامطبوع، به طور گسترده در بسیاری از صنایع مادر مانند پالایش نفت، گاز و پتروشیمی تولید می‌شود. در واقع H_2S یک ماده خورنده بسیار قوی در مواجهه با فلزات بوده و می‌تواند منجر به خوردگی تجهیزات پالایشگاهی و نفتی مانند لوله‌ها، اتصالات، مبدل‌های حرارتی، و مخازن شود. این خوردگی می‌تواند به نشت مواد شیمیایی و اختلال در فرآیندهای مربوطه منتهی شود. به بیان دیگر، این گاز می‌تواند منجر به پیدایش تغییر ماهیت، رنگ، و بو در محصولات و فرآورده‌های نفتی گردد. ضمناً تولید و تجمع این گاز خطرناک در فاضلاب‌های صنعتی نه تنها تهدیدی برای سلامتی انسان و حیات آبیان است، بلکه می‌تواند منجر به تخریب تجهیزات و زیرساخت‌های صنعتی و همچنین آلودگی هوا نیز شود. این گاز می‌تواند با سرعت در هوا منتشر شود و بر کیفیت آب و هوا اثرات مخربی بجا بگذارد. علاوه بر این، ماده مذکور با سایر ترکیبات موجود در پیرامون خود واکنش داده و آلاینده‌های جدیدی را بوجود می‌آورد. بنابراین، حذف موثر این ماده از فاضلاب‌های صنعتی به یکی از معضلات زیست‌محیطی و صنعتی تبدیل شده است [۴]-[۷]. یکی از رویکردهای موثر برای حذف H_2S از فاضلاب صنعتی، مکانیزم جذب است که به دلیل سادگی در اجرا، هزینه معقول، و قابلیت بازیابی جاذب‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است. نانوذرات دی اکسید

تیتانیوم (TiO_2) به عنوان یک جاذب با ویژگی‌های قابل توجهی مانند سطح ویژه بزرگ، پایداری شیمیایی بالا و فعالیت بالا در جذب آلاینده‌ها، گزینه بسیار مناسبی برای این منظور است. باید حتماً به این نکته اشاره کرد که دوپ کردن این نانوذرات با نقره (Ag)، خواص جذبی آنها را به طور قابل توجهی بهبود می‌بخشد. نقره، به عنوان یک فلز انتقال‌دهنده الکترون، بطور موثری می‌تواند به بهبود خواص الکترونیکی TiO_2 کمک کرده و زمینه را برای ایجاد مکان‌های فعال‌تر روی سطح ذرات این اکسید فراهم کند. این مکان‌های فعال باعث جذب بهتر و مؤثرتر آلاینده H_2S می‌شوند. ضمناً، نقره می‌تواند با کاهش نرخ نوترکیبی الکترون-حفره در TiO_2 به افزایش پایداری و طول عمر جاذب کمک کند. مکانیسم جذب H_2S توسط TiO_2 آلاینده شده با نقره می‌تواند با جذب فیزیکی (واندروالسی) صورت پذیرد [۱۴]-[۸]. در این فرآیند، مولکول‌های H_2S بدون تحمل تغییر شیمیایی عمده‌ای روی سطح نانوذرات TiO_2 جذب می‌شوند. اما مکانیزم دیگری در این فرآیند می‌تواند ایفای نقش نماید که شامل جذب شیمیایی H_2S با گروه‌های فعال موجود در سطح TiO_2/Ag باشد. این واکنش‌ها می‌توانند منجر به تشکیل ترکیبات غیرسمی از گوگرد مانند (SO_4^{2-}) شوند که نهایتاً سمیت پساب تقلیل پیدا می‌کند. استفاده از نقره در جاذب‌های فوق می‌تواند بر ترکیب شیمیایی این واکنش‌ها اثر گذاشته و فرآیند جذب را بهبود بخشد. در فرآیند جذب H_2S با استفاده از نانوذرات TiO_2/Ag چندین پارامتر تعیین کننده وجود دارد که تأثیر زیادی بر کارایی فرآیند جذب دارند. pH محلول از جمله پارامترهایی است که می‌تواند تأثیر زیادی بر خواص سطحی TiO_2 و همچنین تعامل بین H_2S و سطح جاذب داشته باشد. در pH های مختلف، یون‌های موجود در سطح و گروه‌های عاملی دچار تغییر می‌شوند که بر فرآیند جذب تأثیر گذار خواهند بود. در pH های پایین‌تر محیط (حالت‌های اسیدی‌تر)، جذب H_2S با قدرت بیشتری اتفاق می‌افتد [۱۸]-[۱۵]. مدت زمانی که مولکول‌های H_2S با سطح TiO_2 در تماس هستند، تأثیر قابل توجهی بر میزان جذب دارد. با توجه به مواردی که توضیح داده شد این تحقیق به سنتز TiO_2/Ag و بررسی کارایی این ترکیب در فرآیند جذب H_2S از فاضلاب صنعتی می‌پردازد. همچنین ساختار کریستالی، ریزساختار، شیمی سطح، آنالیز حرارتی، و میزان جذب H_2S مورد تجزیه و تحلیل قرار خواهد گرفت. نتایج این مطالعه می‌تواند به طراحی سیستم‌های جذب بهینه و کارآمد برای حذف آلاینده‌های گوگردی در

مقیاس صنعتی کمک کند و در توسعه فناوری‌های پاک و پایدار در صنعت آب و فاضلاب مؤثر باشد.

۲- مواد و روش‌ها:

۲-۱- سنتز ذرات TiO_2/Ag

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه بدون انجام عملیات تکمیلی دیگری استفاده شدند. تری سدیم سیترات (TSC)، دی اکسید تیتانیم (TiO_2)، نیترات نقره (AgNO_3)، محلول‌های سدیم هیدروکسید (NaOH)، و اسید کلریدریک (HCl) از شرکت مرک تهیه شدند. سنتز نانوذرات TiO_2 با یک روش ساده سونوشیمیایی انجام شد که در آن ۱ گرم TiO_2 به ۴۰۰ میلی‌لیتر NaOH با غلظت ۱۰ مولار اضافه شد. سپس این مخلوط به مدت ۱٫۵ ساعت در دمای اتاق تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت. مرحله بعدی تنظیم و رساندن pH به ۷٫۰ با استفاده از محلول ۰٫۱ مولار HCl است. مخلوط متشکل از نانوذرات TiO_2 ، ۳ بار با استفاده از آب دوبار تقطیر شده برای انجام شستشو، سانتریفیوژ شد. برای سنتز نانو ذرات TiO_2/Ag ابتدا نانوذرات TiO_2 با استفاده از روش سونوشیمیایی مذکور سنتز شده، سپس پوسته نانوذرات نقره روی آن رسوب داده شد. به طور خلاصه، ۰٫۲ گرم نانوذرات TiO_2 به مدت یک ساعت در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر دوبار تقطیر شده پراکنده شدند. سپس، ۳۴ میلی‌گرم AgNO_3 با هم زدن مداوم و حرارت دادن تا زمان جوشیدن به محلول پراکنده اضافه شد. سپس ۰٫۲ مولار محلول TSC بصورت قطره قطره به محلول مخلوط اضافه شد تا کلوئیدی زرد-سفید کم‌رنگ به دست آید. محلول حاصل در دمای اتاق خنک شده و در یک محیط تاریک نگهداری شد.

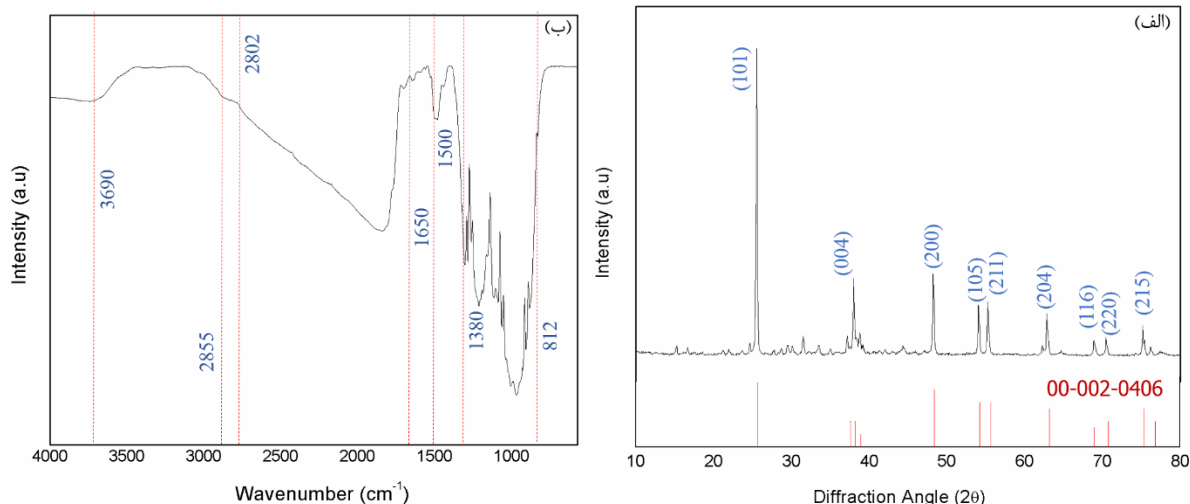
۲-۲- مشخصه یابی مواد

به منظور شناسایی فازی نمونه از آنالیز پراش پرتو ایکس استفاده گردید. برای این منظور دستگاه پراش سنجی (XRD, AW-XDM 300, Asenware, China) در محدوده 10-80 درجه مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی اندازه، مورفولوژی، کیفیت توزیع و همچنین آنالیز عنصری ذرات سنتز شده میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM, Zeiss, Germany) مورد استفاده قرار گرفت. بررسی گروه‌های عاملی شیمیایی موجود در سطح نمونه سنتز شده توسط آنالیز طیف سنجی فوریه انجام شد. برای دستیابی به این هدف طیف سنجی (FTIR, Thermo Science Nicolet 6700, USA) در محدوده 4000-cm^{-1} صورت پذیرفت. آنالیز حرارتی (DSC, SDT, Q 600, USA) نمونه‌های فراوری شده در محدوده دمایی 0 تا 1000 C انجام پذیرفت. همچنین میزان عبور نور در محدوده طول موج ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر با استفاده از یک طیف سنج مرئی - فرابنفش UV-Vis مدل (Phystec UVS-2500, Iran) صورت پذیرفت.

۳- نتایج و بحث

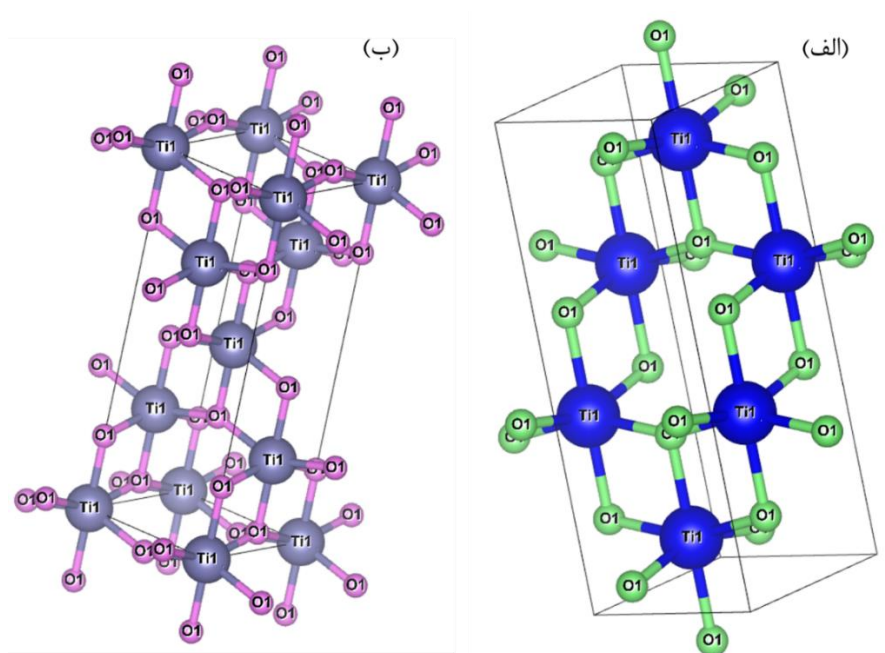
۳-۱- آنالیزهای XRD&FTIR

شکل ۱ (الف) نتیجه آنالیز XRD محصول را نشان می‌دهد. واضح است که پیک‌های حاصل از الگوی 00-002-0406 تبعیت می‌کنند که دقیقاً تشکیل ساختار کریستالوگرافی TiO_2 را نشان می‌دهد [۲۱]-[۱۹]. بر طبق طیف حاصل دیده می‌شود که هیچ پیکی مربوط به ناخالصی‌ها وجود ندارد. این طیف که پس از سنتزهای متعددی با شرایط مختلف حاصل شد دلیلی بر سنتز موفقیت آمیز محصول مورد نظر می‌باشد. همچنین با دقت در شدت پیک‌های مرجع می‌توان دریافت که نسبت بین شدت پیک‌های حاصله تا حدود بسیار قابل توجهی با پیک‌های مرجع مطابقت داشته و کیفیت سنتز انجام شده تایید می‌گردد.



شکل ۱- (الف) طیف حاصل از آنالیز XRD و (ب) آزمون FTIR محصول TiO_2 فرآوری شده

واضح است که بالاترین میزان تفرق در صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۱۱۶)، (۲۲۰) و (۲۱۵) رخ داده است. همچنین از آزمون FTIR برای مشخصه یابی شیمی سطح ذرات فرآوری شده استفاده گردید. مطابق با شکل ۱ (ب) پیکی در 812 cm^{-1} وجود دارد که به پیوندهای Ti-O-O-Ti مربوط می‌باشد [۲۲]. ضمناً دیده می‌شود که یک پیک در 1380 cm^{-1} وجود دارد که به NO_3^- اختصاص داده شده [۲۳] در حالیکه پیکهای موجود در محدوده $1650 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ از نیتراهای سطحی نشأت می‌گیرند [۲۴]. پیک ضعیفی که در اعداد موج 2802 و 2855 cm^{-1} مشاهده می‌گردد به پیوند C-H ربط داده می‌شود [۲۵]. علاوه بر این، پیک واقع شده در 3690 cm^{-1} به حالت خمشی و حالت کششی گروه‌های هیدروکسیل $(\text{OH})^-$ یا H_2O روی سطح مواد سنتز شده نسبت داده می‌شوند [۲۴]. در واقع تشکیل پیکهای مربوط به پیوند Ti-O می‌تواند مدرک درخور توجهی برای تشکیل کریستالهای TiO_2 قلمداد شود.



شکل ۲- ساختار کریستالی TiO_2 با استفاده از شماره CIF (الف) ۱۵۲۶۹۳۱ و (ب) ۱۰۱۰۹۴۲ .

تصاویر شکل ۲ که ساختار TiO_2 را نشان می‌دهند با استفاده از نرم افزار VESTA رسم شده است. همچنین با استفاده از این نرم افزار مشخصات کریستالوگرافی ساختارهای TiO_2 بصورت زیر آورده شده است:

مشخصات کریستالی ساختار (الف)

	a	b	c	alpha	beta	gamma
	3.77100	3.77100	9.43000	90.0000	90.0000	90.0000

Unit-cell volume = 134.098756 Å³

	x	y	z	Occ.	U	Site	Sym.
1 O O1	0.00000	0.25000	0.16560	1.000	0.000	8e	2mm .
2 Ti Ti1	0.00000	0.25000	0.37500	1.000	0.000	4b	-4m2

مشخصات کریستالی ساختار (ب)

a b c alpha beta gamma
3.73000 3.73000 9.37000 90.0000 90.0000 90.0000

Unit-cell volume = 130.363873 Å³

		x	y	z	Occ.	U	Site	Sym.
1	Ti Ti1	0.00000	0.00000	0.00000	1.000	0.000	4a	-4m2
2	O O1	0.00000	0.00000	0.20000	1.000	0.000	8e	2mm .

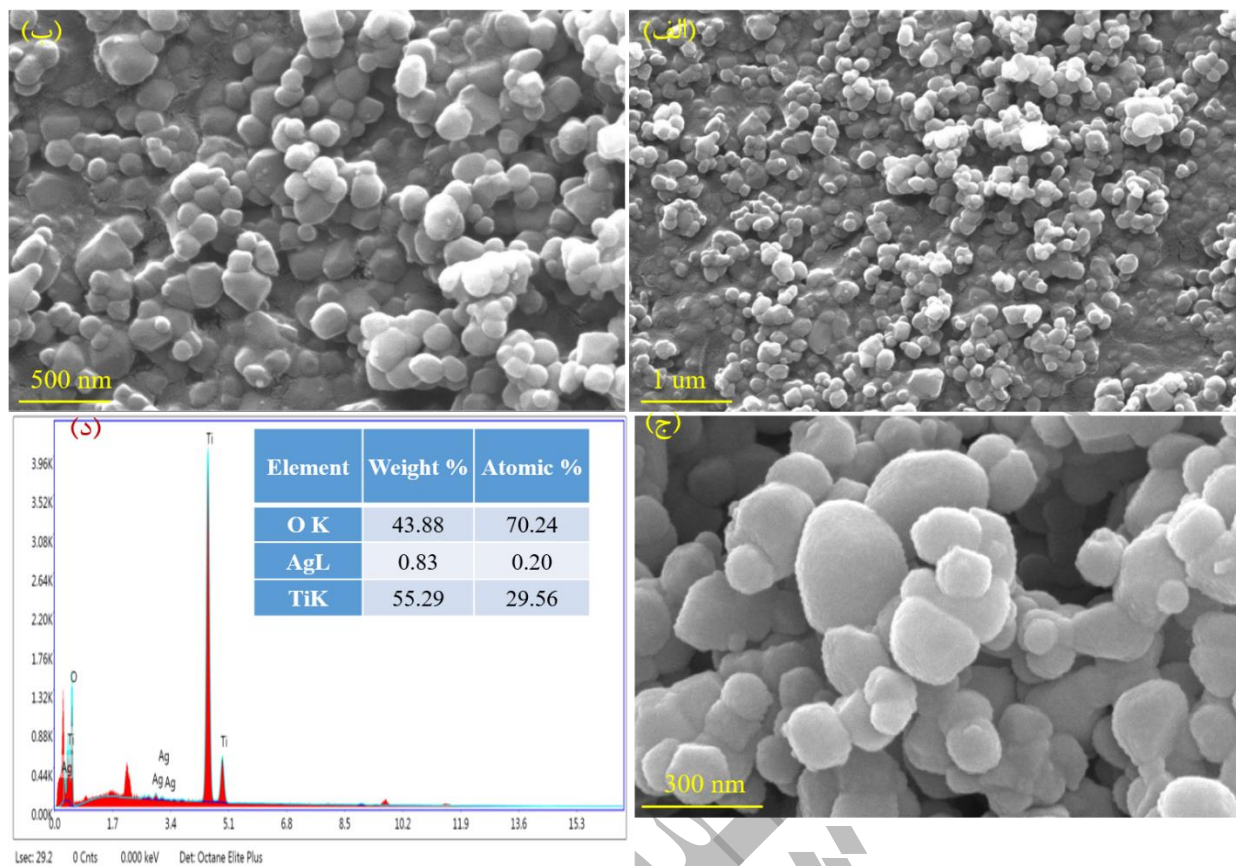
بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهند که نوع شبکه کریستالی TiO₂ تتراگونال بوده و البته مشخصات کامل کریستالی مواد سنتز شده در جدول ۱ ارائه شده است. مقایسه اطلاعات فوق و مواردی که در این جدول ارائه شده تطابق قابل قبولی از پارامترهای شبکه کریستالی محصول سنتز شده و الگوی مرجع را تایید می‌کند.

جدول ۱ - مشخصات ساختار کریستالی TiO_2 .

Items	A: Titanium Oxide (CIF. 1526931)	B: Titanium Oxide (CIF. 1010942)
Reference Code	00-002-0406	00-002-0406
ICSD Name	Titanium Oxide	Titanium Oxide
Chemical Formula	TiO_2	TiO_2
Crystal System	Tetragonal	Tetragonal
Space Group	I41/amd	I41/amd
Space Group No.	141	141
a (Å)	3.77100	3.73000
b (Å)	3.77100	3.73000
c (Å)	9.43000	9.37000
Alpha ($^\circ$)	90	90
Beta ($^\circ$)	90	90
Gamma ($^\circ$)	90	90
Volume of Cell (10^6 pm^3)	134.098756	130.363873

۳-۲- آنالیزهای ریزساختاری SEM&EDX

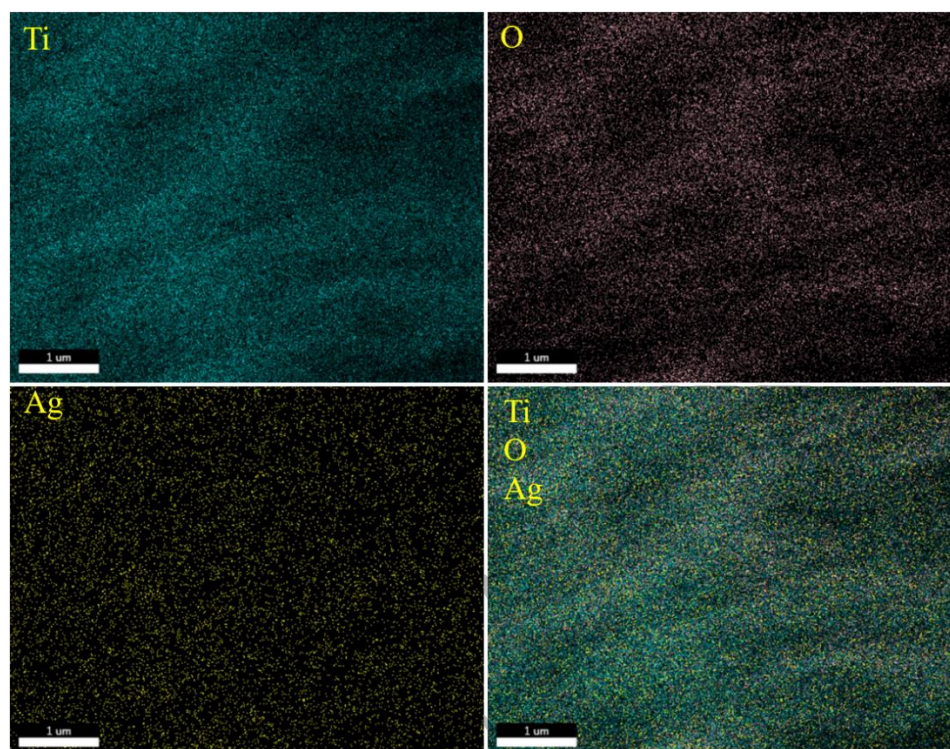
شکل ۳ ریزساختار میکروسکوپی SEM نمونه‌های TiO_2 را در بزرگنمایی‌های مختلف به نمایش گذاشته است. تصاویر الف، ب، ج، و د به ترتیب مربوط به بزرگنمایی‌های ۳۰۰۰۰، ۶۰۰۰۰، ۱۲۰۰۰۰ و ۲۵۰۰۰۰ هستند. در بزرگنمایی‌های کم توزیع ابعادی ذرات بخوبی قابل مشاهده هستند و مشخص است که ذرات فرآوری شده تقریباً از اندازه‌های نزدیکی برخوردار هستند. در بزرگنمایی‌های زیاد مورفولوژی و سطوح ذرات بخوبی قابل مشاهده است. مشخص است که ذرات فرآوری شده عمدتاً دارای مورفولوژی شبه کروی بوده و از سطوحی صاف و هموار برخوردار هستند. همچنین نکته مهمی که در این تصاویر مشهود است آنستکه ذرات سنتز شده بصورت مجزا در کنار یکدیگر تشکیل شده و مشکل بهم چسبیدگی ذرات وجود ندارد. تصاویر مذکور نشان می‌دهند که اندازه ذرات فرآوری شده TiO_2/Ag عمدتاً در محدوده تقریبی ۱۲۰ تا ۱۶۰ نانومتر هستند. در واقع این اندازه ذرات مبین آنستکه میزان سطح ذرات مورد نظر بسیار قابل توجه بوده و از سطح موثر بالا و عملکرد امیدوار کننده‌ای برخوردار خواهند بود که در قسمت‌های بعدی مورد بررسی قرار خواهند گرفت [۲۹]-[۲۶]. شکل ۳ (د)، طیف حاصل از آنالیز EDX نمونه‌های TiO_2/Ag را به تصویر کشیده است. در طیف مذکور پیکهای مربوط به عناصر Ti , O , Ag قابل مشاهده هستند. همچنین باید به این نکته اشاره کرد که علاوه بر پیک‌های مربوط به عناصر Ti و O که از شدت بالایی برخوردارند عنصر Ag نیز که از درصد پایینی برخوردار است نیز رصد شده و دارای پیکی با شدت مناسب است. این نکته موید این واقعیت است که آنالیز EDX به خدمت گرفته شده از دقت بسیار بالایی برخوردار بوده و عنصر دوپنت را شناسایی کرده است. در جدول ارائه شده در این شکل نتایج کمی آنالیز EDX نمونه‌های TiO_2/Ag نشان داده شده‌اند. در این جدول میزان عناصر موجود در محصول پایه TiO_2 بصورت‌های درصد وزنی و درصد اتمی گزارش شده‌اند. دیده می‌شود که درصدهای وزنی عناصر Ti , O , و Ag به ترتیب برابر ۵۵/۲۹، ۴۳/۸۸ و ۰/۸۳ درصد است. همچنین درصدهای اتمی عناصر Ti , O , و Ag به ترتیب برابر ۲۹/۵۶، ۷۰/۲۴ و ۰/۲۰ درصد است.



شکل ۳- ساختار میکروسکوپی SEM نمونه های $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ (الف)، (ب)، (ج) در بزرگنمایی های مختلف و (د) گراف EDX.

پس از بررسی ریزساختار و ترکیب شیمیایی مواد سنتز شده، برای مطالعه توزیع عناصر O، Ti، و Ag بر روی سطح ذرات از آنالیز EDX Mapping استفاده گردید (شکل ۴). برای کسب این نتایج عناصر O، Ti، و Ag به ترتیب با رنگهای فیروزه‌ای، صورتی و زرد نشان داده شده‌اند. نکته مهمی که در این شکل دیده می‌شود آنستکه حتی در مورد عنصر Ag که مقدار آن از سایر عناصر بسیار کمتر است توزیع این عنصر در سطح ذرات TiO_2 بصورت یکنواخت صورت گرفته است. به بیان دیگر در حین فرآیند سنتز نمونه‌ها، پارامترهای بخمدت گرفته شده مناسب بوده و فرآوری نمونه‌ها با کیفیت مطلوبی صورت گرفته است. از آنجایی که حضور عنصر نقره در عملکرد

مواد مورد نظر اثرات قابل توجهی خواهند داشت، توزیع یکنواخت آنها منجر به کیفیت مطلوب و اثربخشی خواهد شد که در ادامه مورد بحث قرار خواهد گرفت.

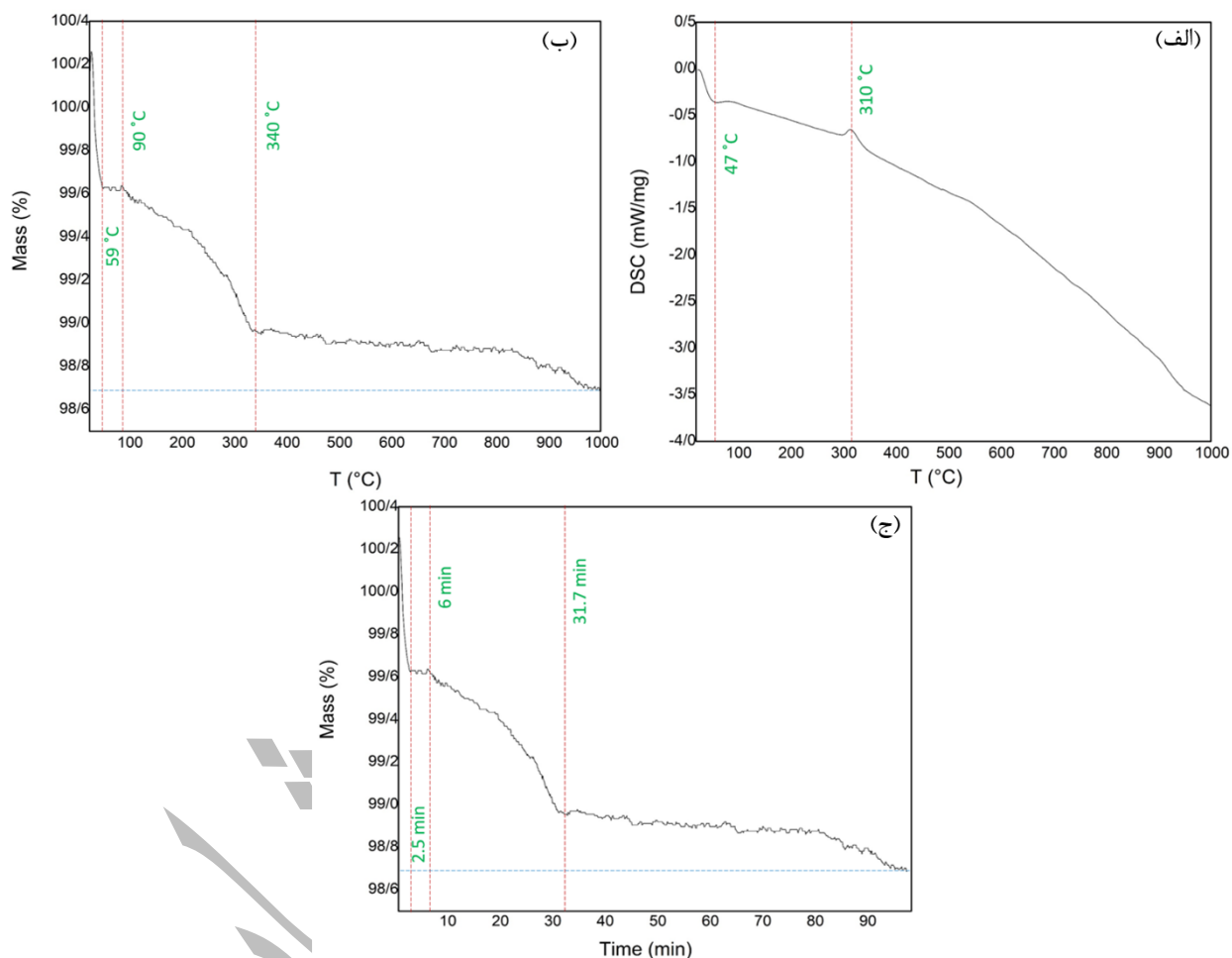


شکل ۴- نتایج حاصل از آنالیز EDX Map نمونه‌های $\text{TiO}_2:\text{Ag}$.

۳-۳- آنالیز حرارتی DSC

شکل ۵ نمودار حرارتی DSC نمونه های TiO_2/Ag را در محدوده دمایی ۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد نمایش داده است. در این نمودار یک پیک منفی در ۴۷ درجه سانتیگراد قابل مشاهده است. این پیک که مربوط به یک استحاله گرماگیر است به گرمای جذب شده برای تبخیر آب سطحی نسبت داده می‌شود. در واقع در حین فراوری TiO_2 به روش هم رسوبی از مقادیر قابل توجهی آب مقطر استفاده شده که در حین حرارت دادن محصول به

تدریج از سیستم خارج می‌گردند. همچنین پیک مثبتی در ۳۱۰ درجه سانتیگراد دیده می‌شود (شکل ۵ (الف)).
پیک مذکور به تغییرات حرارتی ناشی از یک واکنش گرمازا نسبت داده می‌شود. این پیک می‌تواند در اثر واکنش
مربوط به حرارت دیدن فازهای آلی و حذف آنها از محصولات نسبت داده شود [۳۰].



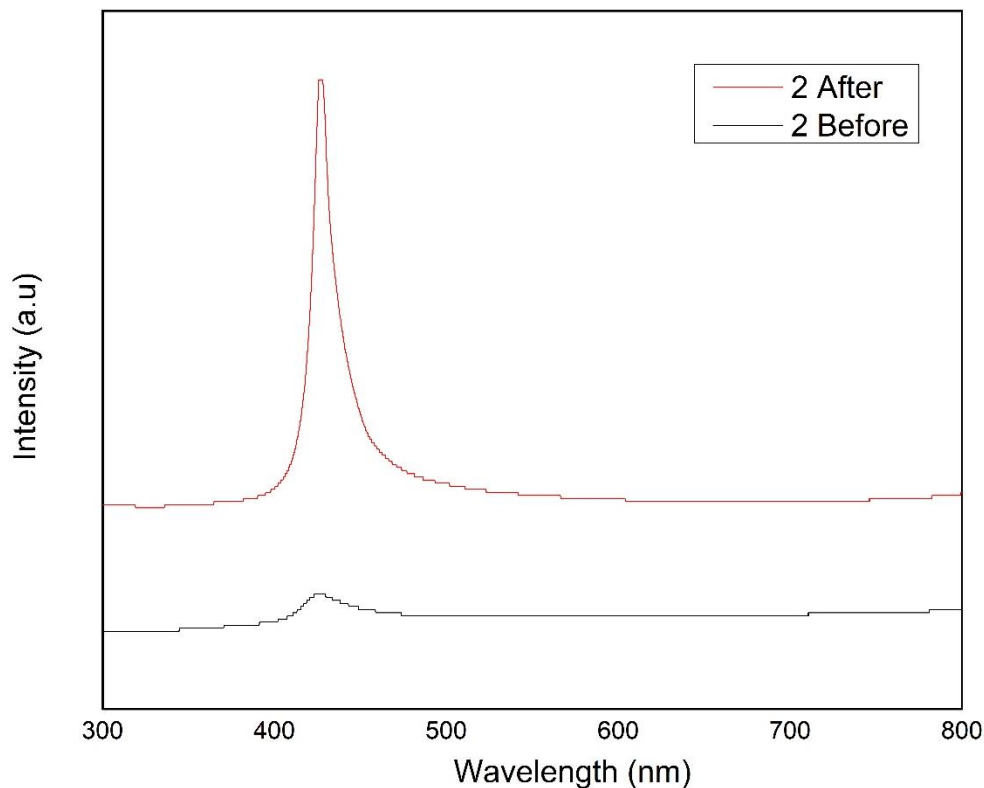
شکل ۵- نتایج آنالیز حرارتی (الف) DSC ، (ب) تغییرات جرم بر حسب دما و (ج) تغییرات جرم بر حسب زمان مربوط به نمونه
های TiO_2/Ag در محدوده دمایی ۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد

شکل ۵ (ب) نشان دهنده تغییرات تغییر وزن نمونه‌ها بر حسب دما در محدوده ۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد است.
مطابق شکل دیده می‌شود که از دمای محیط تا ۵۹ درجه سانتیگراد یک روند کاهش شدید وزن وجود دارد. این
پدیده تا حدود زیادی با نمودار (الف) تطابق دارد و نشان می‌دهد که در محدوده دمایی فوق تبخیر رطوبتهای

سطحی و کاهش قابل توجهی از وزن صورت گرفته است. همچنین در ادامه دیده می‌شود که از دمای ۵۹ تا ۹۰ درجه سانتیگراد وزن محصولات تا حدودی ثابت بوده است. اما مجدداً در بازه دمایی ۹۰ تا ۳۴۰ درجه سانتیگراد روند کاهش شدید وزن تکرار می‌گردد. این روند کاهشی در اثر از بین رفتن مواد آلی موجود در محصولات به وقوع می‌پیوندد. شایان ذکر است که مواد آلی مذکور ناشی از ماهیت مواد اولیه‌ایست که (در بخش قبل توضیح داده شد) برای سنتز محصولات، مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نمودار تغییرات وزن بر حسب زمان در شکل ۵ (ج) به تصویر کشیده شده است. طبق این نمودار از شروع حرارت دهی محصولات کم شدن شدیدی از وزن تا حدود ۲/۵ دقیقه قابل مشاهده است. اما بعد از این مرحله تا گذشت ۶ دقیقه عملاً هیچ کاهش وزن مشخصی رخ نداده است. نکته قابل توجه آنست که در بازه زمانی ۶ تا ۳۱/۷ دقیقه، کاهش معنی داری از وزن محصولات صورت گرفته و همانطور که قبلاً نیز به آن اشاره گردید به دلیل کاهش مواد آلی و افزایش بلورینگی محصولات رخ داده است.

۳-۴- آنالیز UV-VIS

یکی از آنالیزهای دقیق و مهمی که در جهت اطمینان از تصفیه آب و پساب مورد استفاده قرار می‌گیرد، آزمون UV است. در واقع در این آزمون ابتدا آب کاملاً خالص (دو بار تقطیر شده) بعنوان نمونه شاهد مورد استفاده قرار گرفته و دستگاه بر اساس آن کالیبره می‌گردد. در ادامه پساب مورد نظر در مراحل قبل و بعد از تصفیه مورد آزمون مجدد قرار می‌گیرد. لازم به توضیح است که در این آنالیز میزان عبور نور مربوط به قبل و بعد از تصفیه در هر حالت با یکدیگر مقایسه شده‌اند. در شکل ۶ نمودارهای حاصل از آنالیز UV بر روی TiO_2 بهینه نشان داده شده است. دیده می‌شود که میزان عبور نور در پسابهای تصفیه شده بطور قابل توجهی نسبت به حالت قبل از تصفیه افزایش یافته است. این پارامتر به کاهش املاح و آلاینده‌های موجود در پساب و افزایش شفافیت آب مربوط می‌شود. آنالیز فوق با دقت بسیار مناسبی میزان کدورت/شفافیت آب و به بیان دیگر کیفیت تصفیه شدن آب را نشان می‌دهد.



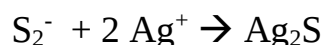
شکل ۶- نمودارهای میزان عبور نور از پسابها برای محصولات نوبت دوم

برای مطالعه میزان تصفیه پساب، پارامتر $TDS^\dagger$ نیز بصورت گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. این پارامتر می‌تواند بعنوان معیار مهمی برای سنجش میزان تصفیه پساب در نظر گرفته شود. ابتدا TDS پسابهای موجود اندازه‌گیری گردید که متوسط مقدار آن در محدوده ۴۹۱ میلی گرم بر لیتر بود. اما اضافه کردن این ماده جاذب به پساب مورد نظر منجر به کاهش ۳۰ درصدی مقدار TDS گردید. این آزمون بخوبی موید این واقعیت است که حتی در صورتیکه ناخالصیها بصورت حل شده در پساب باشند با بکارگیری مواد فرآوری شده مذکور، میزان ناخالصی‌های معلق در آب کاهش می‌یابند.

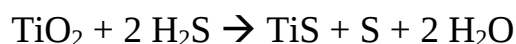
[†] Total dissolved solids

مکانیسم‌های حذف سولفید هیدروژن و تولید بیومتان

سولفید هیدروژن از باکتری‌های احیا کننده سولفات تشکیل می‌شود و مطابق با واکنش‌های زیر میکروارگانیزم‌ها مواد آلی را تجزیه می‌کنند. با حضور فلز نقره، این فلز با گوگرد واکنش داده و رسوب Ag_2S تولید می‌شود. این فرآیند تا بحال با فلزات آهن، روی و مس مورد استفاده قرار گرفته و در این موارد به ترتیب محصولات ZnS ، FeS و CuS رسوب می‌کنند. تولید متان زیستی در حین استفاده از نانوذرات نقره برای جذب سولفید هیدروژن گزارش شده [۳۱] واکنشهای اصلی مورد نظر بصورت زیر خلاصه شده‌اند:



حذف قابل توجه سولفید هیدروژن پس از استفاده از نانوذرات TiO_2 در واکنش‌های زیر دیده می‌شود:



طبق واکنشهای فوق حذف H_2S و تبدیل آن به محصولات جانبی و غیر مضر مشهود است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش ذرات جاذب آلاینده‌های سولفید هیدروژن با بخدمت‌گیری یک روش احیایی ساده سنتز شد. سولفید هیدروژن از جمله آلودگی‌هایی است که در پسابهای پالایشگاهی یافت شده و به شدت مشکل‌زا می‌باشد. با استفاده از آنالیز XRD نشان داده شد که مواد سنتز شده دارای شبکه کریستالی تتراگونال بوده و فاقد هرگونه

ناخالصی و مواد ناخواسته است. همچنین نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپی SEM نشان داد که ذرات فرآوری شده TiO_2/Ag بصورت میانگین دارای اندازه ۱۴۰ نانومتر بوده و از توزیع یکنواختی هم برخوردار هستند. آنالیز کمی EDX Map ثابت نمود که اگرچه میزان عنصر نقره بسیار کم بوده اما از توزیع بسیار قابل قبولی در مواد فرآوری شده برخوردار است. این فرآیند تا بحال با فلزات آهن، روی و مس مورد استفاده قرار گرفته آنالیز حرارتی مواد سنتز شده تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد نشان داد که حرارت دهی مناسب این مواد منجر به بلوری شدن مناسب آنها می‌گردد. همچنین آنالیز UV-Vis نشان داد که میزان ناخالصی‌های موجود در پساب تا حدود قابل توجهی حذف شده است. بررسی‌های صورت گرفته نشان داد که فلز نقره در مواد جاذب با گوگرد موجود در آلاینده H_2S واکنش داده و رسوب Ag_2S تولید می‌شود.

مراجع

- 1- S.M. Rafiaei, G. Dini, A. Bahrami, "Synthesis, crystal structure, optical and adsorption properties of BaAl_2O_4 : Eu^{2+} , $\text{Eu}^{2+}/\text{L}^{3+}$ (L= Dy, Er, Sm, Gd, Nd, and Pr) phosphors," *Ceramics International*, vol. 46, no. 12, Aug, 2020. [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.106>. [Accessed Oct. 23, 2020].
- 2- M.K. Habibi, S.M. Rafiaei, A. Alhaji, M. Zare, "ZnAl₂O₄: Ce³⁺ phosphors: Study of crystal structure, microstructure, photoluminescence properties and efficient adsorption of congo red dye," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1228, no. 15, March, 2021, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129769>. [Accessed Jun. 23, 2021].
- 3- M.K. Habibi, S.M. Rafiaei, A. Alhaji, M. Zare, "Synthesis of ZnFe₂O₄: 1 wt% Ce³⁺/Carbon fibers composite and investigation of its adsorption characteristic to remove Congo red dye from aqueous solutions," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 890, no. 15, Jan, 2022, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161901>. [Accessed Feb. 29, 2022].
- 4- M. Q. Salih, I. Steiner, W. Goessler, J.R. Hama, B. Lajin, "Urinary excretion of H₂S methylation metabolites in oil refinery workers," *Toxicology Letters*, vol. 401, Nov, 2024, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2024.09.007>. [Accessed Dec. 27, 2024].
- 5- M. Vakili, P. Koutnik, "Addressing hydrogen sulfide corrosion in oil and gas industries: A sustainable perspective," *Sustainability*, vol. 16, no. 4, Feb, 2024, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.3390/su16041661>, [Accessed Feb. 17, 2024].

- 6- B.C. Nailwal, J. Salvi, J, "Enhanced H₂S decomposition using membrane reactor," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 70, no. 12, Jun, 2024, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.195>. [Accessed Aug. 19, 2024].
- 7- R. Moradirad, H. Asilian, S.J. Shahtaheri, "Investigating the factors affecting the optimization of hydrogen sulfide gas adsorption parameters on the new MIPs@ H₂S nanoadsorbent using the response surface method," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 21, no. 14, May, 2024, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.195>. [Accessed Jul. 11, 2024].
- 8- U.Y. Lee, M.Y. Kim, "Surface reaction mechanism and characteristics of 2-dimensional TiO₂ and 0-dimensional Ag nanocomposites specialized for H₂S gas sensing at room temperature," *Sensors and Actuators Reports*, vol. 9, Jun, 2025, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.snr.2025.100290>. [Accessed Sep. 12, 2025].
- 9- S. Sun, K. Vikrant, "Titanium dioxide-supported mercury photocatalysts for oxidative removal of hydrogen sulfide from the air using a portable air purification unit," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 470, March, 2024, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134089>. [Accessed May. 15, 2024].
- 10- S. Motamedi, S, A.H. Sari, "Plasma effect on the NO, CO, and SO₂ gases pollutant removal using AC/MgO/Fe₂O₃/TiO₂/ZnO/Zeolite nanocomposite," *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 10, Aug, 2024, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100890>. [Accessed Dec. 15, 2024].
- 11- Y. Alaya, M. Madani, "Conductometric H₂S Sensors Based on TiO₂ Nanoparticles," *Materials*, vol. 17, no. 13, Jun, 2024, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.3390/ma17133283>. [Accessed Jul. 18, 2024].
- 12- Z.K. Baboukani, A.N. Chermahini, "Photocatalytic oxidative desulfurization of a model fuel using S-doped TiO₂/BiVO₄ composites: A combination of experimental and theoretical study," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 1002, Jun, 2024, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175478>. [Accessed Oct. 15, 2024].
- 13- A. Talwar, S. Anand, Hybrid Nanomaterials: A Sustainable Tool to Detect Environmental Problems. In Technological Applications of Nano-Hybrid Composites, IGI Global Scientific Publishing, 2024. [E-book] Available: Safari e-book.
- 14- Z. Yu, Z. Deng, "Advances in electrocatalyst design and mechanism for sulfide oxidation reaction in hydrogen sulfide splitting," *Advanced Functional Materials*, vol. 34, no. 39, Jun, 2024, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1002/adfm.202403435>. [Accessed Sep. 25, 2024].
- 15- L. Huang, G. He, "Trivalent Metal Ions (Al, Ga, In)-Doped TiO₂ for Enhanced Photocatalytic Desulfurization of H₂S: Band Structure Regulation, Performance, and Mechanism," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 63, no. 16, Feb, 2024, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c00074>. [Accessed Apr. 11, 2024].
- 16- S.Y. Tee, J. Kong, "Structurally and surficially activated TiO₂ nanomaterials for photochemical reactions," *Nanoscale*, vol. 16, Sep, 2024, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1039/D4NR02342K>. [Accessed Nov. 23, 2024].
- 17- P. Rychtowski, O. Paszkiewicz, "Sulphated TiO₂ Reduced by Ammonia and Hydrogen as an Excellent Photocatalyst for Bacteria Inactivation," *Materials*, vol. 17, no. 66, Dec, 2023,

- [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.3390/ma17010066>. [Accessed Jan. 01, 2024].
- 18- H. Du, N.S. Said, "Development of pH-Sensitive intelligent films incorporating betacyanin from dragon fruit peel and TiO₂ nanoparticles for monitoring fish fillet freshness," *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 42, Dec, 2024, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2024.101839>. [Accessed Dec. 20, 2024].
 - 19- S.B. Akhiani, J. Pathak, "Structural and optical properties of Mg doped TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method," *Materials Today: Proceedings*, Jan, 2024, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2024.02.029>. [Accessed Feb. 01, 2024].
 - 20- V. Kumar, A. Pandey, "Growth of MAPbI₃ perovskite films on MWCNT-modified TiO₂ thin films for solar cell applications," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 163, Apr, 2024, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112360>. [Accessed May. 07, 2024].
 - 21- K. Shahzad, M. Jamshaid, "Synergistic silver-titania nano-composites: Optimized hetero-junction for enhanced water decontamination," *Desalination and Water Treatment*, vol. 320, Aug, 2024, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100696>. [Accessed Oct. 10, 2024].
 - 22- R. Nakamura, Y. Nakato, "Primary intermediates of oxygen photoevolution reaction on TiO₂ (rutile) particles, revealed by in situ FTIR absorption and photoluminescence measurements," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 4, Jan, 2004, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1021/ja0388764>. [Accessed Jan. 13, 2004].
 - 23- Y. Yan, X. Yang, "Cu/TiO₂ adsorbents modified by air plasma for adsorption-oxidation of H₂S," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 148, Jan, 2025, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.09.023>. [Accessed Feb. 17, 2025].
 - 24- R.V. Mikhaylov, A.A. Lisachenko, "FTIR and TPD analysis of surface species on a TiO₂ photocatalyst exposed to NO, CO, and NO-CO mixtures: effect of UV-Vis light irradiation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 47, Sep, 2009, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp906176c>. [Accessed Nov. 03, 2009].
 - 25- A.A. Ouda, F.K.M. Alosfur, "Facile method to synthesis of anatase TiO₂ nanorods," *Journal of physics: conference series, IOP Publishing.*, vol. 1032, no. 1, May, 2018, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1032/1/012038>. [Accessed May, 2018].
 - 26- S.M. Rafiaei, T.D. Isfahani, "Improved optical properties of YVO₄: Eu³⁺ nano-layers on silica spheres," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 203, Oct, 2017, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.027>. [Accessed Jan. 01, 2018].
 - 27- S.M. Rafiaei, M. Shokouhimehr, "Synthesis and luminescence properties of transparent YVO₄: Eu³⁺ phosphors," *Materials Research Express*, vol. 5, no. 11, Aug, 2018, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadd89>. [Accessed Sep. 12, 2018].
 - 28- S.M. Rafiaei, M. Shokouhimehr, "Effect of fuels on nanostructure and luminescence properties of combustion synthesized MgAl₂O₄: Eu³⁺ phosphors," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1193, Sep, 2019, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.057>. [Accessed Oct. 05, 2019].
 - 29- S.M. Rafiaei, "Evaluation of (Gd_xY_{1-x}) VO₄: Er³⁺ (x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) compounds: Study of crystal structure, microstructure, luminescence and adsorption properties,"

- Ceramics International*, vol. 48, no. 10, Apr, 2022, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.286>. [Accessed May. 15, 2022].
- 30- E. Paradisi, P.J. Plaza-González, "On the use of microwaves during combustion/calcination of N-doped TiO₂ precursor: An EMW absorption study combined with TGA-DSC-FTIR results," *Materials Letters*, vol. 338, Mar, 2023, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.133975>. [Accessed May. 01, 2023].
- 31- G.K. Hassan, W.H. Mahmoud, "Multi-functional of TiO₂@ Ag core-shell nanostructure to prevent hydrogen sulfide formation during anaerobic digestion of sewage sludge with boosting of bio-CH₄ production," *Fuel*, vol. 333, no. 2, Jan, 2023, [Online serial]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126608>. [Accessed Feb. 01, 2023].