

تبدیل فوتوکاتالیستی آلاینده سمی و فراوان H_2S به سوخت پاک هیدروژن و عنصر مفید گوگرد با استفاده از انرژی ماده نانوساختار منگنز سولفید

مجید غنیمتی و محسن لشگری*

دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۲۵

چکیده

در کار حاضر، نیم‌رسانای نانوساختار/ مزومتخلخل نوع p پایدار و ارزان قیمت منگنز سولفید به‌روش هیدروترمال سنتز و در فرآیند تبدیل فوتوکاتالیستی محلول قلیایی حاوی H_2S برای تولید هیدروژن و سولفور در دما و فشار محیط مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیل و عبوری (FESEM، TEM) و همدمای جذب- و اجذب (BET)، نانوساختار بودن انرژی ماده سنتز شده را تأیید نمودند. همچنین، با استفاده از داده‌های مطالعات طیف‌سنجی بازتاب نفوذی فرابنفش- مرئی (DRS؛ کوبلکا- مونک) و امپدانس الکتروشیمیایی (نمودار مات- شاتکی)، انرژی شکاف نواری و پتانسیل‌های نوار مسطح، ظرفیت و هدایت برای این ماده نیم‌رسانا تعیین گردید. مطالعات نورکاتالیستی نشان دادند ترکیب سنتزی از توانایی خوبی برای تولید سوخت هیدروژن و عنصر گوگرد برخوردار است (بازده کوانتومی: ۱۲٪، اندازه‌گیری شده در ۴۳۴ nm). همچنین، بعد از ۳ h کار واکنش گاه حاوی ۰/۲ g نورکاتالیست، مقدار گاز هیدروژن آزاد شده و محصول گوگرد به ترتیب $1350 \mu\text{mol}$ و 42 mgr به‌دست آمد.

کلمات کلیدی: تخریب فوتوکاتالیستی H_2S ، سوخت هیدروژن، نیم‌رسانای سولفیدی نانوساختار، تولید سولفور، حذف آلاینده

مقدمه

سولفید، تنفس میکروبی و متابولیسم باکتری‌های کاهنده سولفور/ سولفات و فعالیت‌های زمین گرمایی/ آتشفشانی تولید می‌شود [۱-۳]. با افزایش تقاضا برای انرژی و سوخت و در نتیجه، سرعت گرفتن استخراج و کاهش ذخایر نفت و گاز شیرین، موضوع تولید H_2S به‌عنوان محصول فرعی در این صنایع به‌طور جدی مطرح شده است [۴]. نفت و گاز ترش بزرگ‌ترین منبع مولد H_2S به‌شمار می‌روند.

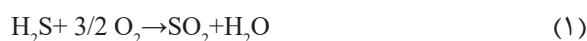
هیدروژن سولفید یک آلاینده سمی، آتش‌گیر و فوق‌العاده خورنده است که در مقیاس وسیع طی فرآیندهای مختلف صنعتی و طبیعی شامل سولفورزدایی هیدروژنی از نفت خام، استخراج نفت و گاز ترش، اسیدشویی کانی‌های معدنی حاوی

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی: lashgari@iasbs.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2019.3635.2660)

در آن تنها محصول گوگرد استحصال گردیده و در مقابل از استخراج سوخت پاک هیدروژنی نهفته در آن چشم‌پوشی شده و این ماده ارزشمند به‌هدر می‌رود. همچنین در این فرآیند، محصولات آلاینده جانبی نظیر گازهای سمی SO_x و NO_x تولید می‌گردد [۴]. شکافت نوری محیط حاوی H_2S یک روش جایگزین سبز و مناسب با هدف تولید سوخت پاک هیدروژن و عنصر پرکاربرد گوگرد (این عنصر دارای کاربردهای فراوان در کشاورزی (کود، قارچ‌کش، کنه‌کش و ...)، صنایع شیمیایی و مولکول‌های زیستی حاوی سولفور است) برای روش مخرب کلوس به‌شمار می‌رود [۷]. این روش، روشی کارآمد، مؤثر، اقتصادی و سبز بوده که در آن به‌دلیل مسائل ایمنی هیدروژن-سولفید ابتدا در محیط آبی حل شده و سپس فرآیند تخریب نوری با استفاده از ذرات پودری معلق در محیط آبی بر روی آن انجام می‌شود [۲].

لازمه انجام فرآیند تخریب نوری H_2S و تولید هیدروژن و عنصر سولفور به‌صورت مؤثر، ساخت نورکاتالیست‌های^۱ کارآمد، پایدار، سازگار با محیط‌زیست و ارزان قیمت است [۴]. در زمینه شکافت فوتوکاتالیستی هیدروژن سولفید با هدف تولید هم‌زمان هیدروژن و گوگرد کارهای بسیار اندکی با استفاده از ترکیباتی نظیر $RuO_2/CuGRa_{1.6}Fe_{0.4}O_4$ و $Pt-CdS, Fe_2O_3/(CdS+ZnS)$ گزارش شده است [۷-۹]. در این کارها نه تنها به بررسی کمی و دقیق تولید سولفور پرداخته نشده است، بلکه از ترکیبات نورکاتالیستی سمی، گران‌قیمت، پیچیده یا ناپایدار در محیط‌های حاوی بی‌سولفید استفاده شده است. در بین ترکیبات نورکاتالیستی، نیم‌رساناهای سولفیدی به‌دلیل پایداری شیمیایی در محیط‌های حاوی H_2S جذب خوب فوتون و امکان تشکیل پیوند شیمیایی با پروتون، گزینه نورکاتالیستی مناسبی برای شکافت نوری هیدروژن سولفید به‌شمار می‌روند [۱۰].

نفت خام ترش به نفتی اطلاق می‌شود که مقدار گوگرد و ترکیبات گوگردی آن بیشتر از نیم درصد است. همچنین براساس تعریف آژانس حفاظت از محیط‌زیست (EPA) گاز ترش، گازی است که دارای مقدار هیدروژن سولفید بیشتر از $5/7 \text{ mg/m}^3$ باشد. مهم‌ترین ناخالصی گاز طبیعی هیدروژن سولفید است. وجود H_2S در گاز طبیعی علاوه‌بر کاهش درصد حجمی گازهای هیدروکربنی موجب افزایش درجه سمیت، خوردگی تجهیزات بهره‌برداری و خسارت‌های زیست‌محیطی فراوان می‌شود. ترش شدگی در صنعت نفت نیز باعث ایجاد مشکلات عدیده‌ای از جمله فرسایش و خوردگی تجهیزات انتقال، ذخیره، استخراج و هزینه‌های مربوط به شیرین‌سازی می‌شود [۵]. ایران از جمله کشورهایی به‌شمار می‌رود که دارای بالاترین مقدار ترکیبات آلی گوگرد در ذخایر نفتی خود است. منشأ تولید هیدروژن سولفید در چاه‌های نفت؛ واکنش‌های ترکیبات آلی سولفیدی نظیر مرکاپتان‌ها و تیواترها، احیای ترموشیمیایی سولفات‌ها و تجزیه شیمیایی پیریت‌ها و فعالیت باکتری‌های بی‌هوازی کاهنده سولفات (SRB) است [۶]. با توجه به مطالب گفته شده، حذف هیدروژن سولفید طی یک فرآیند سبز نه تنها از نقطه نظر زیست‌محیطی (حذف یک آلاینده خطرناک) بلکه از دیدگاه اقتصادی (تولید سوخت هیدروژن و عنصر گوگرد) نیز ارزشمند است. راه‌حل صنعتی موجود برای تخریب این ماده سمی و استفاده مفید از آن، روش کلوس بوده که در فاز گازی و دمای بالا انجام می‌شود. این فرآیند دو مرحله‌ای بوده که در مرحله اول هیدروژن سولفید تبدیل به سولفور دی‌اکسید شده سپس طی یک فرآیند کاتالیزوری، SO_2 تولید شده با هیدروژن سولفید باقی‌مانده واکنش داده و سولفور عنصری را تولید می‌کند:



روش کلوس فرآیندی پیچیده و غیراقتصادی بوده که

1. Photocatalyst

بررسی سرعت آزادسازی هیدروژن

برای انجام فرآیند شکافت نوری، به ۵۰ mL محلول ۰/۵ M NaOH گاز H_2S (با رعایت نکات ایمنی کار با گازهای خطرناک) دمیده شد تا محلول از هیدروژن سولفید اشباع شود [۴]. از آنجایی که میزان آزادسازی هیدروژن به pH محلول وابسته است و بیشترین میزان آزادسازی طبق گزارشات قبلی در $pH=11$ که گونه غالب در آن بی سولفید است، رخ می دهد. لذا، pH محلول در عدد ۱۱ تنظیم شد. سپس محلول به سل دوجداره منتقل شده و ۰/۲ g از نور کاتالیست (مقدار بهینه گزارش شده برای نور کاتالیست) به آن اضافه شد [۲] و همراه هم زدن مغناطیسی تحت تابش لامپ زنون با شدت نور فرودی 100 mV/cm^2 قرار داده شد. هیدروژن آزاد شده به روش حجم سنجی اندازه گیری شد [۱۵]. برای تولید سولفور، محلول به دست آمده پس از فرآیند شکافت نوری و بعد از جدا کردن نور کاتالیست از آن با اسید HCl ۱ مولار تیترا نمودیم. پس از کامل شدن واکنش (رسیدن به pH تقریباً ۵) ذرات معلق زرد رنگ (سولفور) را به کمک کاغذ صافی از محلول واکنش جدا کرده و به مدت ۸ h در آن با دمای $70^\circ C$ خشک شد.

مشخصه یابی نور کاتالیست

ساختار بلورشناسی نور کاتالیست سنتز شده به روش هیدروترمال با استفاده از فن آوری پراش پرتو ایکس به کمک دستگاه فیلیپس (X'Pert Pro; Netherlands) با پرتو $(\lambda=1.54; \text{Cu-K}\alpha)$ تعیین گردید. طیف فرابنفش- مرئی بازتاب نفوذی نور کاتالیست با استفاده از دستگاه طیفسنج (Cary5; USA) در محدوده طول موج های ۲۰۰-۱۲۰۰ nm ثبت شد. منحنی جذب- واجذب نیتروژن و آزمایشات تخلخلسنجی در دمای ۷۷ K توسط دستگاه تخلخلسنج (BEL, Japan) انجام شد. همچنین مورفولوژی و ساختار میکروسکوپی نیم رسانای سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان

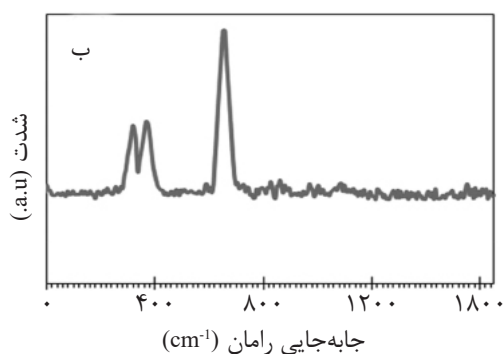
ترکیب MnS یک نیم رسانای نوع p با هدایت الکتریکی بالا و جذب خوب در ناحیه مرئی بوده که می تواند برای این منظور به کار رود. از دلایل انتخاب این نیم رسانای ارزان قیمت و دوستدار محیط زیست، می توان به پایداری این ترکیب در محیط حاوی هیدروژن سولفید (بی سولفید) و برهم کنش خوب کاتیون منگنز ($Mn^{2+}+HS^- \leftrightarrow MnS+H^+$) با آنیون HS^- اشاره کرد. لازم به ذکر است ترکیبات حاوی این کاتیون (منگنز) به عنوان جاذب H_2S در صنعت نفت و گاز استفاده می شود. همچنین، عنصر Mn دارای اعداد اکسایش مختلف (III، II، IV) بوده و ترکیبات آن از قدرت اکسندگی بالایی برخوردار هستند [۱۱-۱۳]؛ لذا انتظار می رود ترکیب MnS فرآیند اکسایش بی سولفید (رابطه ۲) را به خوبی انجام داده و این امر به تولید گوگرد (رابطه ۴) و در نهایت، به آزادسازی هیدروژن (رابطه ۳) بیشتر منجر گردد. با توجه به توضیحات فوق، در کار حاضر نیم رسانای مؤثر، ارزان، پایدار و دوستدار محیط زیست MnS به روش هیدروترمال سنتز شده و برای تبدیل نوری محلول قلیایی حاوی H_2S ($pH=11$) با هدف تولید همزمان هیدروژن و سولفور مورد استفاده قرار گرفت.

بخش آزمایشگاهی

سنتز نیم رسانا

برای سنتز ترکیب MnS از روش هیدروترمال گزارش شده در متون با اندکی تغییر استفاده شد [۱۴]. بدین منظور برای سنتز ترکیب منگنز سولفید ابتدا ۵۰ mL محلول حاوی ۱۸ mmol از منگنز استات $Mn(CH_3COO)_2$ ساخت شرکت فلوکا با درجه خلوص ۹۸٪ و ۲۰ mmol از تیواستامید (C_2H_5NS) ساخت شرکت شارلو با درجه خلوص ۹۸٪ ساخته شد. سپس محلول مذکور درون اتوکلاو به مدت ۸ h در دمای $160^\circ C$ حرارت داده شد [۱۵]. در ادامه رسوب به دست آمده پس از چند بار شستشو با آب مقطر به آن منتقل کرده و در دمای $70^\circ C$ (تحت اتمسفر معمولی) به مدت ۱۲ h خشک شد.

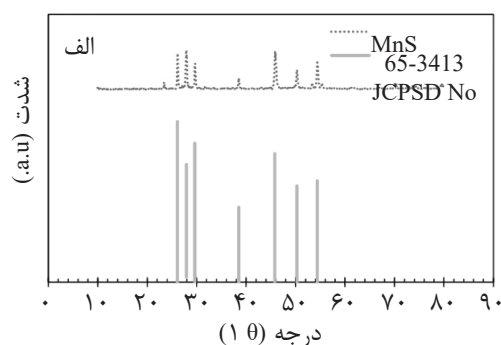
مشاهده شده در حوالی ۳۲۰، ۳۶۹ و 656 cm^{-1} به‌عنوان پیک‌های مشخصه منگنز سولفید گزارش شده است [۱۷]. همچنین آنالیز طیف‌سنجی اشعه ایکس براساس تفکیک انرژی (EDS)، حضور منگنز و سولفید با نسبت استوکیومتری مولی مورد نظر را نشان داد (شکل ۲). نتایج این بررسی‌ها حاکی از سنتز موفق فوتوکاتالیست بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیل (FESEM) و عبوری (TEM) ترکیب منگنز سولفید (شکل ۳)، حضور ذرات با ابعاد کمتر از 100 nm در نیم‌رسانای سنتز شده را مورد تأیید قرار داد. ساختار مزومخلخلی که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری دیده شد با استفاده از آنالیز BET نیز تأیید شد. نتایج این مطالعه نشان داد ترکیب سنتز شده دارای مساحت سطح $58/26 \text{ m}^2$ و قطر متوسط حفره $10/1 \text{ nm}$ بوده و از نوع مزوحفره (قطر بین ۲ تا 50 nm) [۱۵] است که این موضوع به‌صورت حلقه تأخیری در نمودارهای هم‌دمای جذبی (شکل ۴) مشاهده شد. طیف بازتابی نفوذی نیم‌رسانای سنتز شده در شکل ۵ الف آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود این ترکیب از جذب خوبی در ناحیه مرئی برخوردار است. با استفاده از طیف ماورابنفش-مرئی و روش کوبلکا-مانک [۱۶] گاف نواری $2/18 \text{ eV}$ برای این ترکیب به‌دست آمد (شکل ۵ ب). نمودار مات-شاتکی نیم‌رسانای نانوساختار سنتز شده در شکل ۶ آورده شده است.



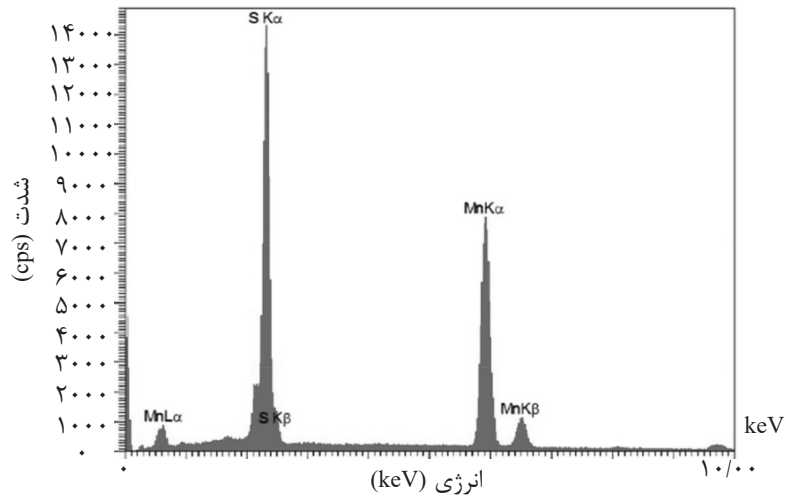
گسیل (Mi ra3-XMU; Czechia) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TECNAI GR2 F20; 200 kV; USA) بررسی شد. طیف رامان ترکیب سنتز شده در دمای اتاق با استفاده از دستگاه طیف‌سنج رامان (FirstGuard; Japan) با منبع تابش لیزر با طول موج 1064 nm ثبت گردید. برای ترسیم منحنی مات-شاتکی از یک سیستم سه الکترودی شامل ورقه پلاتین ($2/5 \text{ cm}^2$ ، فوتوالکتروود ساخته شده از نیم‌رسانا به‌روش دکتر بلید [۴] و الکتروود کالومل اشباع به‌ترتیب به‌عنوان الکترودهای کمکی، کار و مرجع در الکتروولیت سدیم‌سولفید $0/5 \text{ M}$ (محلول واکنش، $\text{pH}=11$) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات/امپدانس آنالایزر (Ivium/Vertex; Netherlands) استفاده شد.

بحث و نتایج

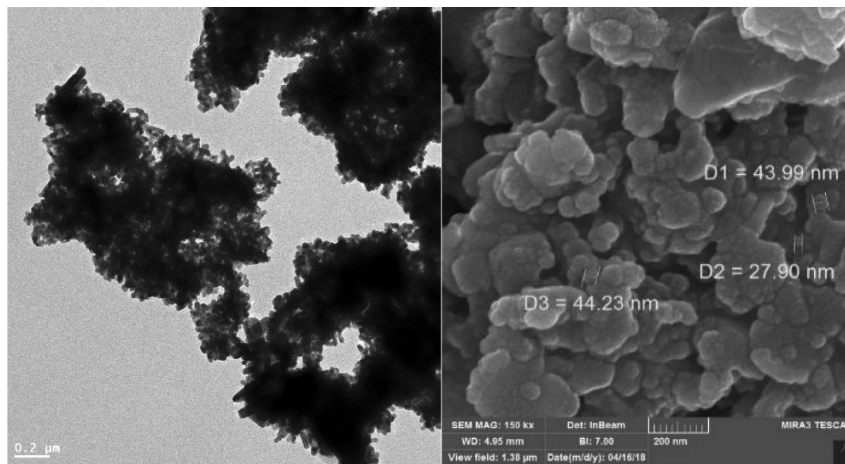
الگوی پراش پرتو ایکس منگنز سولفید سنتز شده به‌همراه پیک‌های مشخصه آن در (شکل ۱ الف) آورده شده است. پیک‌های مشاهده شده با پیک‌های گزارش شده برای MnS در رفرنس ۳۴۱۳-JCPSD No. ۶۵ مطابقت داشته که این پیک‌ها نشان‌دهنده ساختار هگزاگونال برای این ترکیب است [۱۴]. با استفاده از پهنای پیک در نصف شدت بیشینه و فرمول دبای شرر اندازه ذرات 26 nm به‌صورت تخمینی به‌دست آمد [۱۶]. طیف رامان به‌دست آمده (شکل ۱ ب) نیز با نتایج مطالعات رامان گزارش شده مطابقت داشته و پیک‌های



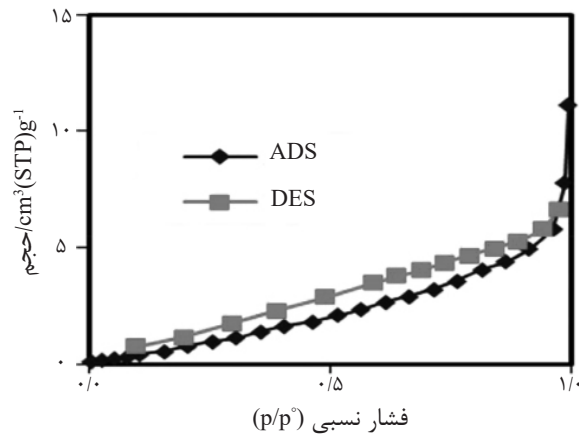
شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس الف) و طیف رامان ب) فوتوکاتالیست سنتز شده در این کار



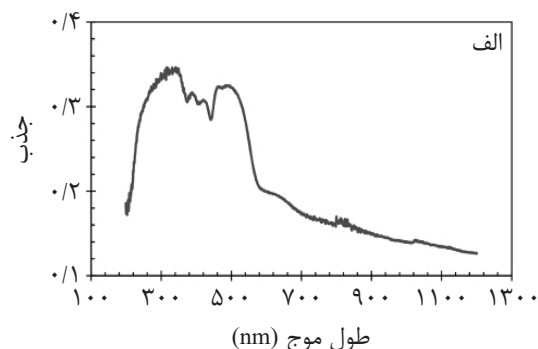
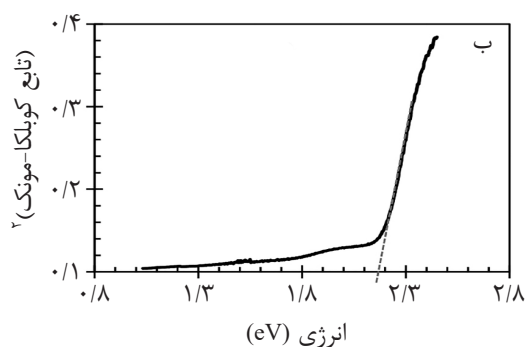
شکل ۲ نمودار طیف سنجی اشعه ایکس براساس تفکیک انرژی (EDS) نیم‌رسانای سنتز شده



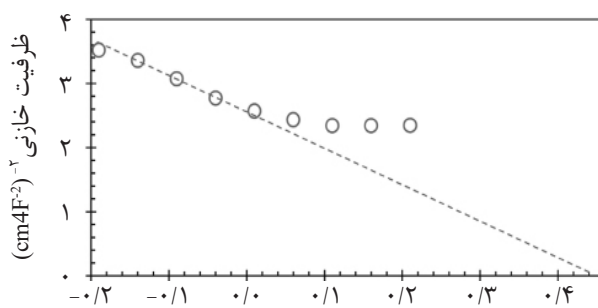
شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیل (FESEM) و عبوری (TEM) نمونه سنتزی



شکل ۴ نمودار جذب-واجذب نیتروژن نیم‌رسانای سولفیدی نانوساختار سنتز شده در کار حاضر



شکل ۵ طیف فرابنفش- مرئی نمونه سنتز شده (الف) و منحنی کوبلکا- مونک حاصل از آن (ب)



پتانسیل (ولت نسبت به مرجع کالومل اشباع)
شکل ۶ نمودار مات- شاتکی ترکیب سنتز شده در کار حاضر

ترکیب مقدار ۱۲٪، تحت تابش دیود نورگسیل (LED) آبی (با طول موج ۴۳۴ nm) به مدت ۱ h تابش با استفاده از روشی که در گزارش قبلی این گروه بیان شده است [۴] محاسبه گردید. مقادیر به دست آمده برای میزان هیدروژن، سولفور و بازده کوانتومی نشان می‌دهد ترکیب منگنزسولفید توانایی نورکاتالیستی خوبی برای تخریب نوری H_2S داشته و می‌تواند به‌طور مؤثر برای این منظور مورد بهره‌برداری قرار گیرد. مکانیسم شکافت نوری H_2S و تولید سولفور و هیدروژن را می‌توان به‌طور خلاصه براساس روابط ۳ تا ۶ شرح داد. بدین ترتیب که با برخورد فوتون با انرژی مناسب به منگنز سولفید زوج الکترون- حفره تولید می‌شود (رابطه ۳):

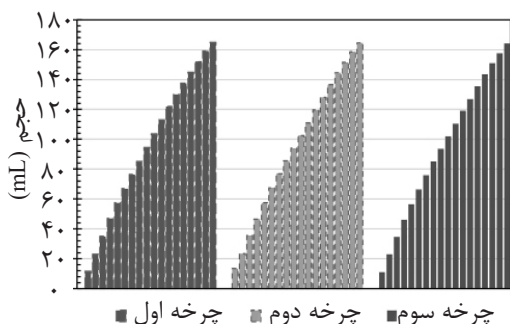


از احیای پروتون توسط الکترون‌های نور تولید شده گاز هیدروژن تولید می‌گردد [۲]:



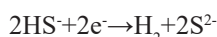
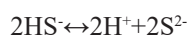
همان‌طور که مشاهده می‌شود این منحنی دارای شیب منفی بوده و نشان می‌دهد نیم‌رسانای سنتز شده از نوع p بوده و با استفاده از این نمودار پتانسیل نوار مسطح به ۰/۴۷ V نسبت به الکتروکالومل اشباع به دست آمد و بر اساس مقدار پتانسیل نوار مسطح، پتانسیل نوار هدایت ۰/۵۷ V محاسبه شد و با استفاده از مقدار شکاف انرژی محاسبه شده (از طریق منحنی کوبلکا- مونک) پتانسیل نوار ظرفیت ۱/۶۱ به دست آمد. این اعداد محاسبه شده برای پتانسیل نوار هدایت و ظرفیت نشان می‌دهد نیم‌رسانای سنتز شده از توانایی لازم برای تولید هیدروژن و سولفور برخوردار است (نوار ظرفیت مثبت‌تر از پتانسیل اکسایش بی‌سولفید/ سولفید و نوار هدایت منفی‌تر از پتانسیل احیای پروتون است). میزان هیدروژن آزاد شده و سولفور تولید شده بعد از ۳ h انجام واکنش شکافت نوری محلول قلیایی حاوی هیدروژن سولفید اشباع، به ترتیب mL ۳۳ (۱۳۵۰ mol/L) و ۴۲ mg به‌زای ۰/۲ g نورکاتالیست به دست آمد. همچنین، بازده کوانتومی برای این

داد استفاده از نورکاتالیست در چرخه‌های متوالی شکل ۷ کاهش قابل ملاحظه‌ای در حجم گاز تولیدی ایجاد نکرده و این ترکیب از پایداری نوری خوبی برخوردار است [۴].



شکل ۷ میزان آزادسازی گاز هیدروژن با گذشت زمان به ازای ۱ g نورکاتالیست، اندازه‌گیری شده در فاصله‌های زمانی ۱۰ min در سه آزمایش متوالی ۳ h در محیط قلیایی اشباع از هیدروژن سولفید

مساحت سطح $58/26 \text{ m}^2/\text{g}$ است. همچنین بررسی‌ها نشان دادند نورکاتالیست مورد استفاده از توانایی لازم برای کاهش پروتون و اکسایش هیدروژن بی‌سولفید (و در نتیجه تولید سولفور) برخوردار بوده و به دلیل داشتن شکاف نواری نسبتاً باریک ($2/18 \text{ eV}$)، جذب خوب فوتون در ناحیه مرئی و مساحت سطح بالا می‌تواند به‌طور مؤثر برای شکافت نوری هیدروژن سولفید مورد بهره‌برداری قرار گیرد. بازده کوانتومی برای این ترکیب ۱۲٪ محاسبه گردید.



با اکسایش بی‌سولفید به‌وسیله حفره‌های تولید شده در سطح نیم‌رسانا آنیون دی‌سولفید حاصل می‌گردد [۴]:



سپس با اسیدی نمودن محیط حاوی دی‌سولفید (محیط واکنش پس از انجام فرایند تخریب نوری) می‌توان سولفور عنصری را به‌صورت زیر به‌دست آورد [۱۸]:



برای بررسی پایداری نوری نیم‌رسانای سنتز شده حجم گاز آزاد شده در سه چرخه متوالی ۳ h برای این نمونه اندازه‌گیری شد. نتایج بررسی‌ها نشان

نتیجه‌گیری

در کار حاضر ترکیب نیم‌رسانای نانوساختار سولفیدی نوع p ارزان‌قیمت و دوست‌دار محیط زیست MnS به‌روش ساده هیدروترمال سنتز شد و از آن در انجام فرآیند شکافت نوری محیط قلیایی حاوی H_2S با هدف تولید هم‌زمان عنصر گوگرد و سوخت هیدروژن با بازده خوب استفاده گردید. بررسی‌های XRD (دبای-شرر) و آنالیزهای BET، SEM و TEM نشان دادند ترکیب سنتز شده متشکل از نانوذرات با ابعاد متوسط ۲۶ nm بوده و دارای ساختار مزومتخلخل با

مراجع

- [1]. Apte S. K., Garaje S. N., Naik S. D., Waichal R. D. and Kale B. B., "Environmentally benign enhanced H_2 production from abundant copious waste H_2S using size tunable cubic bismuth (BiO) quantum dots GeO_2 glass photocatalyst under solar light," Green Chemistry, Issue 12, Vol. 15, pp. 3459-3467, 2013.
- [2]. Lashgari M. and Ghanimati M., "Photocatalytic degradation of H_2S aqueous media using sulfide nanostructured solid-solution solar-energy-materials to produce hydrogen fuel," J. Hazard. Mater., Vol. 345, pp. 10-17, 2018.
- [3]. Linkous C. A., Huangr C. and Fowler J. R., "UV photochemical oxidation of aqueous sodium sulfide to produce hydrogen and sulfur," J. Photochem. Photobiol. A, Vol. 168, pp. 153-160, 2004.
- [4]. Lashgari M. and Ghanimati M., "A new efficient eco-friendly quaternary solid-solution nanoenergy mate

- rial for photocatalytic hydrogen fuel production from H_2S aqueous feed," Chem. Eng. J., Vol. 358, pp. 153-159, 2019.
- [5]. Skrtic L., "Hydrogen sulfide, oil and gas, and people's health," Master thesis, University of California, Berkeley, 2006.
- [6]. Qian W., "Generation mechanism and control measures for H_2S in oil wells, Liaohe Oilfield," Petroleum Exploration and Development, Vol. 35, pp. 349-354, 2008.
- [7]. Preethi V. and Kanmani S., "Performance of nano photocatalysts for the recovery of hydrogen and sulphur from sulphide containing wastewater," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 43, pp. 3920-3934, 2018.
- [8]. Ma G. R., Yan H., Shi J., Zongr X., Lei Z. and Li C., "Direct splitting of H_2S into H_2 and S on CdS-based photocatalyst under visible light irradiation," J. Catal., Vol. 260, pp. 134-140, 2008.
- [9]. Preethi V. and Kanmani S., "Performance of four various shapes of photocatalytic reactors with respect to hydrogen and sulphur recovery from sulphide containing wastestreams," J. Cleaner Prod., Vol. 133, pp. 1218-1226, 2016.
- [10]. Dan M., Zhangr Q., Yu S., Prakash A., Lin Y. and Zhou Y., "Noble-metal-free MnS/In_2S_3 composite as highly efficient visible light driven photocatalyst for H_2 production from H_2S ," Appl. Catal. B., Vol. 217, pp. 530-539, 2017.
- [11]. Liu H., Guo Z., Wang X., Hao J. and Lian J., "CuS/MnS composite hexagonal nanosheet clusters: Synthesis and enhanced pseudo capacitive properties," Electrochim. Acta, Vol. 271, pp. 425-432, 2017.
- [12]. Herszage J. and Afonso M. S., "Mechanism of hydrogen sulfide oxidation by manganese (IV) oxide in aqueous solutions," Langmuir, Vol. 19, pp. 9684-9692, 2003.
- [13]. Chytil S., Kure M., Lødeng R. and Blekkan E. A., "Performance of Mn-based H_2S sorbents in dry, reducing atmosphere—Manganese oxide support effects," Fuel, Vol. 196, pp. 124-133, 2017.
- [14]. Gui Y., Qian L. and Qian X., "Hydrothermal synthesis of uniform rock salt (α -) MnS transformation from wurtzite (β -) MnS," Mater. Chem. Phys., Vol. 125, pp. 698-703, 2011.
- [15]. Lashgari M. and Ghanimati M., "Efficient mesoporous/nanostructured Ag-doped alloy semiconductor for solar hydrogen greeneration," J. Photon. Energy, Vol. 4, pp. 044099-9, 2014.
- [16]. Lashgari M. and Ghanimati M., "A highly efficient nanostructured quinary photocatalyst for hydrogen production," Int. J. Energy Res., Vol. 39, pp. 516-523, 2015.
- [17]. Dhandayuthapani T., Girish M., Sivakumar R., Sanjeeviraja C. and Gopalakrishnan R., "Metastable MnS films prepared by the addition of EDTA using chemical bath deposition technique," Int. J. Chem. Tech Res, Vol. 7, pp. 974-978, 2015.
- [18]. Linkous C., Muradov N. and Ramser S., "Consideration of reactor design for solar hydrogen production from hydrogen sulfide using semiconductor particulates," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 20, pp. 701-709, 1995.



Photocatalytic Transformation of H₂S Plentiful-Perilous Pollutant to Hydrogen Clean Fuel and Sulfur Element Using MnS Nanostructured Energy-Material

Majid Ghanimati and Mohsen Lashgari*

Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan, Iran

lashgari@iasbs.ac.ir

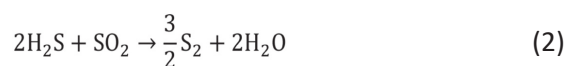
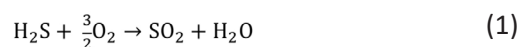
DOI: 10.22078/pr.2019.3635.2660

Received: February/06/2019

Accepted: July/16/2019

INTRODUCTION

H₂S is a highly dangerous/poisonous and corrosive pollutant that is harmful to living creatures and damaging for metallic structures. Moreover, this hazardous chemical is produced in huge amount in sour oil and gas industries [1-4], routinely or accidentally, during the extraction, storage, transportation, or processing stages. Only negligible quantity of this gas is conventionally treated through the two-step burning Claus process (Equations 1 and 2), whereas most of H₂S is not properly dealt with and eventually released into the atmosphere [4,5].



The current Claus approach not only needs a complicated infrastructure, but during the process, the hydrogen energy stored in H₂S is also set aside. Furthermore, the emission of SO_x and NO_x is another drawback of this process [3,5]. Photocatalytic conversion of H₂S to hydrogen clean fuel and valuable sulfur element is a new alternative green/economic strategy to replace the Claus industrial process [1-5]. To this end,

the design and synthesis of low-price, eco-friendly, effective photocatalyst/solar-energy materials are highly in demand. In this regard, metal sulfides are suitable choices, owing to their high chemical stability in H_2S media, visible-light absorption and the ability of chemical bond formation with proton species [2,3]. Manganese sulfide (MnS) is an affordable, environmentally friendly, p-type sulfide semiconductor which is stable in sulfide media. Moreover, Mn compounds have a good potential to be employed as an effective catalyst for oxidative processes. In addition, Mn^{2+} cation has a good potency to adsorb hydrogen sulfide, and Mn-containing compounds are commonly employed as an H_2S sorbent in the oil and gas industries [6-8]. Based on the facts mentioned above, in the present work, a mesoporous/nanostructure MnS was synthesized and employed for the photocatalytic degradation of H_2S alkaline medium to generate hydrogen fuel and elemental sulfur under ambient conditions.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

PHOTOCATALYST PREPARATION

MnS was synthesized through a hydrothermal route. Briefly, a 50 ml aqueous solution containing 0.36 M Mn^{2+} [$Mn(CH_3COO)_2$; 98%; Fluka] and 0.4 M thioacetamide was first prepared. Moreover, the solution was transferred into a homemade autoclave reactor, and then heated up to 160 °C for 8 h. After cooling the reactor, the resulting precipitate was washed several times with distilled water and dried at 70 °C for 12 h [2].

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY TEST

Similar to our previous report, the photodecomposition process of the H_2S saturated solution was carried out in a home-

made, T-controlling, double-walled, cylindrical glass reactor contained 0.2 gr photocatalyst and illuminated by a xenon light source with irradiative intensity set at 1 sun. Since the amount of hydrogen gas being photo-evolved is pH-dependent, the photo-splitting process was done at pH=11 [2]. To extract sulfur element, disulfide solution was acidified with a 1M HCl solution to pH~5. In addition, the precipitated sulfur was then filtered and dried [9].

RESULTS AND DISCUSSION

XRD pattern of the energy material synthesized here is depicted in Fig.1. The pattern recorded here for MnS corresponds to JCPDS card number 65-3413 and confirms the synthesis of this compound.

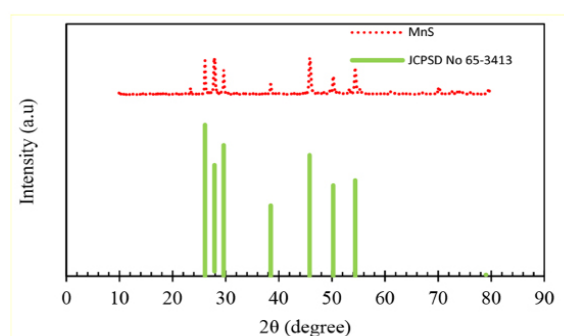


Figure 1: XRD pattern of synthesized photocatalyst. The synthesis of photocatalyst was also approved by EDS/EDX evidence and Raman spectra (see Table 1 and Fig. 2).

Table1: Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS/EDX) data (Wt. %).

| Semiconductor | Mn | S |
|---------------|-------|-------|
| MnS | 61.06 | 38.94 |

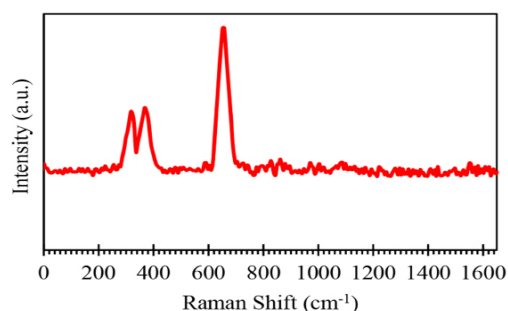


Figure 2: Raman spectrum of synthesized sample.

FESEM and TEM images of MnS are presented in Fig. 3. This figure demonstrated that the energy material synthesized here had a nano-particulated structure.

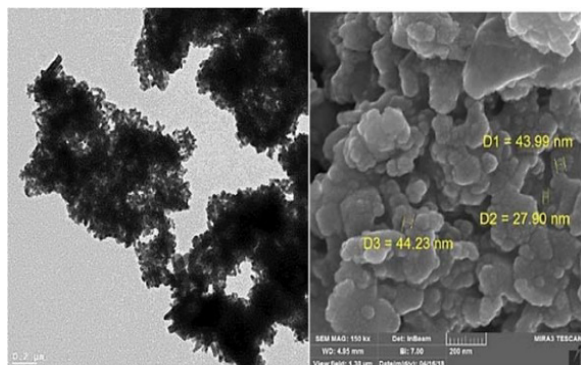


Figure 3: FESEM (right) and TEM (left) images of the solar-energy material under consideration.

BET analysis (Fig. 4) revealed that the photocatalyst energy-material under consideration was mesoporous (the pore size between 2 to 50 nm) [5].

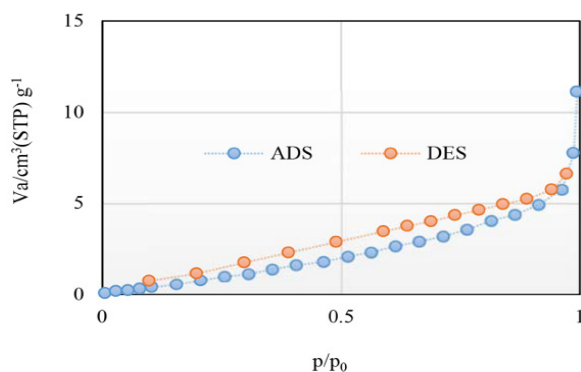


Figure 4: Nitrogen adsorption-desorption isotherm of the photocatalyst synthesized in this work.

Diffuse reflectance spectra of the photocatalyst synthesized here is plotted in Fig. 5. This figure showed that MnS has a good absorption in the visible region. Photocatalytic activity tests revealed that the energy material under consideration has a good ability to generate hydrogen fuel (see Fig. 6) and produce sulfur element (The extent of sulfur product was obtained 42 mg).

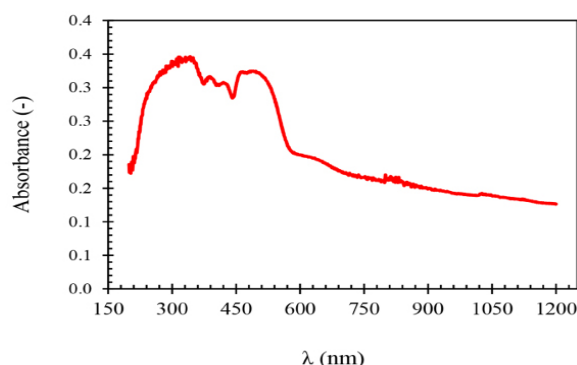


Figure 5: Diffuse reflectance UV– visible spectra of the energy material synthesized in this laboratory.

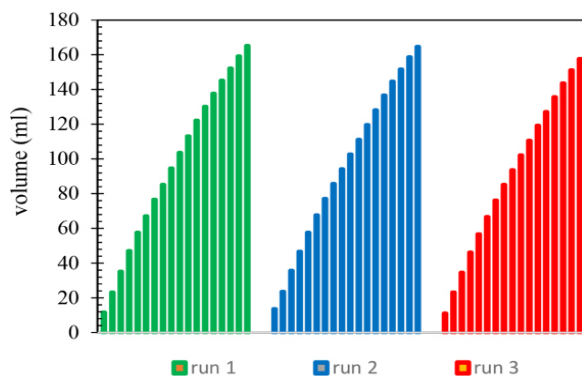


Figure 6: The volume of hydrogen gas evolved over 1 g of the photocatalyst, measured for 3 successive runs; each run lasted 3 h and the volume of gas recorded after each 10 min (the pH was 11).

CONCLUSIONS

In this article, using a facile hydrothermal method, a new nanostructured/low-price/eco-friendly photocatalyst was synthesized and employed for the photocatalytic conversion of H₂S hazardous material to H₂ green fuel and elemental sulfur. In addition, the photocatalyst material synthesized here was characterized using DRS, TEM, BET, FESEM, XRD and Raman techniques. The adsorption–desorption isotherms revealed a hysteresis loop which indicated the synthesis of a mesoporous material. Moreover, the nanostructured morphology of the photocatalyst was approved by field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron micros-

copy (TEM) and XRD (Scherrer formula) analyses. Finally, the results demonstrated that the photocatalyst material synthesized in this work had a good ability to produce hydrogen fuel and generate sulfur element.

REFERENCES

- [1]. Preethi V., and Kanmani S., "Performance of nano photocatalysts for therecovery of hydrogen and sulphur from sulphide containing wastewater," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 3920-3934, 2018.
- [2]. Lashgari M., and Ghanimati M., "Photocatalytic degradation of H_2S aqueous media using sulfide nanostructured solid-solution solar-energy-materials to produce hydrogen fuel," *J. Hazard. Mater.*, Vol. 345, pp. 10-17, 2018.
- [3]. Dan M., Zhang Q., Yu S., Prakash A., Lin Y., and Zhou Y., "Noble-metal-free MnS/In_2S_3 composite as highly efficient visible light driven photocatalyst for H_2 production from H_2S ," *Appl. Catal. B.*, Vol. 217, pp. 530-539, 2017.
- [4]. Chaudhari N. S., Bhirud A. P., Sonawane R. S., Nikam L. K., Warule S. S., Rane V. H. and Kale B. B., "Ecofriendly hydrogen production from abundant hydrogen sulfide using solar light-driven hierarchical nanostructured $ZnIn_2S_4$ photocatalyst," *Green Chem.*, vol. 13, pp. 2500-2506, 2011.
- [5]. Lashgari M., and Ghanimati M., "A new efficient eco-friendly quaternary solid-solution nanoenergy material for photocatalytic hydrogen fuel production from H_2S aqueous feed," *Chem. Eng. J.*, vol. 358, pp. 153-159, 2019.
- [6]. Liu H., Guo Z., Wang X., Hao J., and Lian J., "CuS/MnS composite hexagonal nanosheet clusters: Synthesis and enhanced pseudo capacitive properties", *Electrochim. Acta*, vol. 271, pp. 425-432, 2017.
- [7]. Herszage J., and Afonso M. S., "Mechanism of hydrogen sulfide oxidation by manganese (IV) oxide in aqueous solutions", *Langmuir*, vol. 19, pp. 9684-9692, 2003.
- [8]. Chytil S., Kure M., Lørdeng R., and Blekkan E. A., "Performance of Mn-based H_2S sorbents in dry, reducing atmosphere—Manganese oxide support effects", *Fuel*, vol. 196, pp. 124-133, 2017.
- [9]. Lashgari M. and Ghanimati M., "An excellent heterojunction nanocomposite solar energy material for photocatalytic transformation of hydrogen sulfide pollutant to hydrogen fuel and elemental sulfur: a mechanistic insight," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 555, pp. 187-194, 2019.