

Сероводородът в черноморските води

– заплахата или ценен ресурс

Венко Бешков

В края на XIX в. руска океанографска експедиция извършва проучване на състава на водата в Черно море. Тя открива наличие на разтворен сероводород и сулфиди (H_2S , HS^- и S^{2-}) в значителна концентрация на дълбочина от 150 м и надолу. Изследванията сочат три основни източника. На първо място, сулфидите се

явяват продукт на метаболизма на сулфат-регулаторните бактерии, живеещи на по-големи дълбочини, които регулират естествените соли на морската вода – сулфатите – до сулфиди. На второ място, това са дънните утаечни слоеве в анаеробната зона с дебелина 1 – 2 см. И на трето място, това е сероводородът, отделен в придънните води от тектоничните разломи по дъното на морето. В полза на последната хипотеза свидетелстват някои „изригвания“, достигащи водната повърхност покрай северното крайбрежие и в близост до териториалните води на Грузия.

За последните 50 години долната граница на аеробната зона на морето се е издигнала с повече от 80 метра. Като пример можем да посочим филофорното поле на Зернов, открито от руския учен през 1908 г. То е

Черно море е почти затворен водоем, в който аеробните форми на живот присъстват предимно в слоя до 100 – 150 м дълбочина. С всяка година дебелината на този слой намалява. Причината е увеличението на количеството разтворени във водата сулфиди и отсъствието на кислород в тези слоеве.

било важен елемент от морската екосистема, функционирайки като мощен източник на кислород, субстрат за обрасване и прикрепване на организми и убежище за множество животински видове. Неговата площ през 1950 г. е била 11 000 кв.км, а общата му биомаса е варирила между 7 и 10 млн. тона. Тя намалява до 1,4 млн. тона през

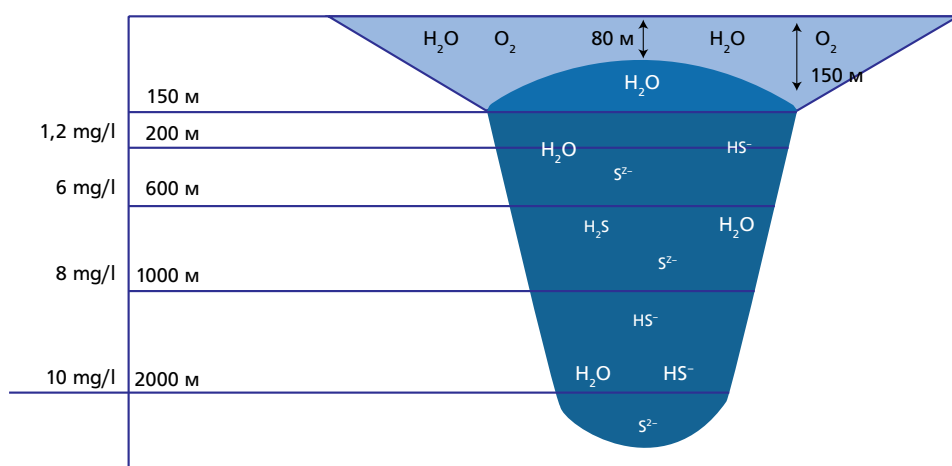
80-те и до 0,3 до 0,5 млн. тона в началото на 90-те години на XX в., а заемащата площ вече е не повече от 500 кв.км. Всичко това се дължи на разширението на анаеробната зона, богата на сулфиди.

В черноморските води е налице страатификация, обуславяна от разликата в плътностите на водните слоеве на малки и големи дълбочини. В зависимост от това на различни дълбочини съществуват и се развиват различни бактериални родове, които са сулфат-регулатори (използващи сулфатните йони като заместител на кислорода) на големи дълбочини или други, окисляващи сулфидите в по-горните слоеве.

През миналия век и досега въпросът за използването на сулфидите като суровинен или енергиен източник вълнува много изследователи. Интересът към този въ-

прос се поражда, от една страна, от заплахата, която представлява сероводородът за живота в черноморските води, и от друга – от огромния суровинен и енергиен потенциал, който представлява той. Запасите от сероводород в черноморските води се оценяват на 4,6 млрд. тона, като годишният му прираст се смята за 75 млн. тона. Последното количество като енергия съответства на 43 млрд. куб.м природен газ. От този сероводород могат да се произведат 267 млн. мегаватчаса (267 те-

Известни са различни методи за добиване на енергия от сулфидите в Черно море под формата на водород. Водородът е удобен за складиране на енергия за по-късна и разнообразна употреба. Никой от тях обаче досега не води до икономически ефективна технология поради ниския добив на енергия от единица количество извадена на повърхността вода. Затова до момента няма в експлоатация промишлени инсталации, добиващи енергия от водите на Черно море.



Разпределение на кислорода и сероводорода по дълбочина в черноморските води

раватчаса) електроенергия и още толкова топлинна енергия. За сравнение, годишните потребности на България от природен газ се движат между 2,5 и 3,5 млрд. куб.м, а потреблението на електроенергия през 2011 г. е било 38 тераватчаса.

Съществуват множество изследвания и предложения за оползотворяването на сероводорода. По-долу те ще бъдат разглеждани последователно.

Основно неудобство за прилагането на всички методи за оползотворяването на сероводорода е неговата ниска концентрация, достигаща едва до 17 мг/л на най-дълбоките места на морското дъно. Поради тази причина е невъзможно непосредственото му отделяне от водата чрез изпаряване, както и прякото му използване.

Добиване на водород. Предложенията в това направление са за директното разлагане на сероводорода до водород и елементарна сяра.

Има различни предложени методи за извършването на този процес: електрохимичен, фотохимичен, термичен, термохимичен и плазмен.

Един от тях е *директната електролиза* на морската вода, съдържаща сулфиди. При това на катода се отделя водород, а на анода – от елементарна сяра до сулфатни йони, в зависимост от анодния потенциал. Недостатък на този метод е големият разход на електроенергия (между 50 и 62 кВтч/кг водород), който е значително по-голям от енергията на добития водород (40 кВтч/кг) и прави метода безперспективен.



Проф. д.т.н. Венко Бешков е завършил Химическия факултет на СУ „Св. Климент Охридски“ през 1969 г. Основните му научни интереси са в областта на методите и технологиите за опазване на околната среда, в частност на инженерната химия и биотехнологията.

Друга идея е разлагането на сероводорода да става по фотохимичен път до водород и сяра под действието на ултравиолетови лъчи. Методът е енергетично неизгоден – за разлагането на 1 куб.м. сероводород се изразходват 6,5 – 7 кВтч електроенергия, докато добитата под формата на водород е само 3,5 кВтч/м³.

Термичното разлагане на сероводорода изисква работа при температури над 350 °С и голям разход на енергия. Трябва да се има предвид, че концентрацията на сероводорода в морската вода е твърде ниска и че той трябва да бъде извлечен от нея, за да се проведе термичната обработка.

Термохимичното разлагане на сероводорода се основава на каталитичното му превръщане във водород и сяра. Необходимата за целта енергия се получава от слънчева светлина или от природен газ. Тъй като работната температура е над 700 °С, става ясно, че методът не е перспективен в морски условия, още повече като се имат предвид ниската начална концентрация на сулфидните йони и необходимостта от концентрирането им.

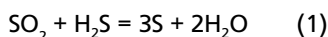
Плазменото разлагане на сероводорода се извършва в без-електроген плазмохимичен реактор при разход на енергия 1 кВтч/куб.м сероводород.

В някои от изброените технологии се предвижда извършването на процесите на самото място под водата, т.е. без да се изпомпва водата на повърхността на морето. Инсталирането на промишлени уредби на тези дълбочини (над 500 м) крие сериозни рискове и много големи капиталовложения.

Никоя от разглежданите технологии досега не е намерила практическо приложение. Една от причините за това е ниската концентрация на сероводорода в морската вода и свързаната с това необходимост за концентрирането му до икономически значими концентрации. Друга причина е необходимостта от извличането на сероводорода от течната фаза и преминаването му в газова фаза за целите на повечето предлагани технологии.

Налице са и предложения за други приложения на сулфидите в черноморските води.

Получаване на елементарна сяра. Известен е промишленият метод на Клаус за получаването на сяра от серен диоксид чрез каталитичната му редукция със сероводород при 300 – 320 °С:



В случая серният диоксид трябва да се получава от сероводорода в морските води чрез окисление и да се смесва с нереагирал сероводород. Проблем представлява извличането на сероводорода от морските води в газова фаза, концентрирането му преди изгарянето до серен диоксид и енергийните разходи за поддържането на висока температура. В последно време колектив от Института по електрохимия и енергийни системи и Института по инженерна химия при БАН разработва метод за извършване на този процес при умерени температури в течна фаза.

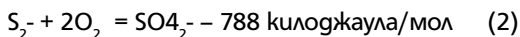
В една работа на Института по океанология при БАН се предлага изгарянето на сероводорода на повърхността за производ-

ство на енергия и добиването на сяра. По този начин се съчетава производството на енергия с прилагането на Клаус-процеса. И тук проблемите се крият в отделянето на сероводорода в газова фаза и сложната технологична схема за производството на сярата.

Във всички разгледани случаи продукт на процесите е елементарна сяра, която се отделя в огромни количества. Сярата е промишлен продукт с практическо приложение. Огромните количества в случая обаче надхвърлят търсенето ѝ: годишната световна консумация на сяра през 2013 г. е била около 64 млн. тона, докато при пълно оползотворяване годишно в черноморските води ще се отделят 73 млн. тона. Друг проблем представлява колоидното състояние на получаваната сяра, което затруднява нейното отделяне, извличане и складиране.

Получаване на полисулфиди. Полисулфидите се образуват при взаимодействието на сулфиди с елементарна сяра (когато е в излишък) в алкална среда. Реакцията на черноморската вода е слабоалкална, така че в окислителен режим е възможно получаването на полисулфиди. Те имат практическо приложение в производството на адхезиви, изкуствен каучук, в кожарството и пр. Има опити за оползотворяването на сероводорода в морските води под формата на полисулфиди.

Директно производство на енергия. От теорията е известно, че ако сулфидите, съдържащи се в морската вода, се окислят до сульфати (2), при реакцията се освобождава енергия от 9,8 кВтч/куб.м:



Инсталация, работеща на тази основа, ще произвежда електроенергия посредством окисляването на сулфидите върху анода на конструирана за целта горивна клетка. В качеството на гориво ще се използва воден разтвор на сулфиди, добит от дълбоките води на Черно море. Проблемите, свързани с обогатяването на водите на сероводород (или сулфиди), се

решават чрез пропускането на морските води през подходящи адсорбенти (йонобменни смоли, подходящи разтворители) със следваща регенерация. Окисляването на сулфидите до сульфати се постига чрез употребата на подходящи катализатори, спомагащи за селективното окисляване на сулфидите до сульфати. Такава разработка е финансирана по 7-а Рамкова програма на Европейския съюз и се изпълнява от колектив от БАН (от Института по инженерна химия, Института по електрохимия и енергийни системи и Института по океанология), от Политехническият университет в гр. Тимишоара (Румъния) и Института по електрохимия и неорганична химия (гр. Тбилиси, Грузия).

Предвижда се екологически съобразна технология, при която да не се внасят никакви вредни вещества в системата и без отделянето на отпадъци. Единствено получаваните сульфати ще се връщат в морската вода на дълбочини, където сулфат-регулаторите бактерии ще ги използват, отделяйки нови количества сероводород. Така ще се постигне затворен цикъл по сероводорода, който ще се яви като възобновяем енергиен източник.

Опасността от нарушаването на екологичното равновесие в дълбоките черноморски води поради окислението на сероводорода (сулфидите) в тях може да се намали или да се избегне с подбора на подходяща дълбочина, на която да се върнат водите след извличането на сероводорода и превръщането му в сулфатни йони.

Направеният преглед далеч не изчерпва всички възможности и предложения за оползотворяване на сероводорода в черноморските води. Нещо повече, изследванията в тази насока може да бъдат полезни при сieroочистката на газове и течности при други производства, които да се съчетаят с производството на енергия и ценни продукти.

Във всички случаи обаче извличането на сероводорода от черноморските води го принася за екологичното равновесие в тях, съчетано с оползотворяването му под формата на възобновяема енергия. ■