ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРЯМОЙ СУЛЬФУРИЗАЦИИ

Новиков О.Н.

o22n04nov62@rambler.ru

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
Иркутский Государственный университет

Федерального агентства по образованию

Вся промышленность функционирует в режиме извлечении углерода из литосферы в атмосферу. Экологического равновесия можно достичь только при накоплении углерода качестве запаса. Нужно извлечь энергию из сырья без выброса углекислого газа. Процесс пиролиза не может дать достаточно чистый водород для энергетики. Мы ввели новый компонент технологии - транспортную реакцию с серой [1].Сера является побочным продуктом для цветной металлургии, доступна и дешева.

В общем виде химический процесс взаимодействия органического вещества с серой можно представить в следующем виде:

$C_nH_mO_{l\,(s)} + \{(m:2 - l):8\}S_{8\,(l)} = C_{n\,(s)} + lH_2O_{(l)} + (m:2-l)H_2S_{(g)}$ (1)

Реакция хорошо контролируется, она протекает при достаточно низких температурах (от 200 до 450 ^oC). Процесс не критичен к чистоте сырья, примеси не ингибируют процесс. Она дает возможность получить три легко разделяемых вещества: твердое вещество, жидкое вещество и газ. Сероводород будет использован для получения водорода. Для определения принципиальной возможности проведения процесса были проведены термодинамические расчеты.

На примере реакции полистирола с элементарной серой рассмотрим процесс сульфуризации:

$2\text{-}(CH_2\text{-}CH(C_6H_5))_n\text{-} + S_8 = 16C + 8H_2S$ (2)

$\Delta G_{298} = 8*(-33,2) – 2*(575,07) = -1415,74$ kJl/mol (3)

Удельная свободная энергия Гиббса отрицательна и на 1 mol сероводорода составит -176,98 kJl/mol. Реакция термодинамически возможна. Энтальпия процесса в расчете на 1 mol сероводорода -187,85 kJl/mol. Реакция должна идти со значительным выделения тепла. Энтропия процесса имеет величину +0,75 kJl/(mol*K), она положительна и поэтому реакция возможна при любой температуре.

$4\text{-}(CH_2\text{-}CH_2)_n\text{-} + S_8 = 8C + 8H_2S$ (4)

$\Delta G_{298} = 8*(-33,2) – 4*(154) = -881,6$ kJl/mol (5)

Удельная свободная энергия Гиббса отрицательна и на 1 mol сероводорода составит -110,2 kJl/mol. Реакция термодинамически возможна. Энтальпия процесса в расчете на 1 mol сероводорода -97,5 kJl/mol. Реакция должна идти со значительным выделения тепла. Энтропия процесса имеет величену 0,261 kJl/(mol*K), она положительна и поэтому реакция возможна при любой температуре.

Сероводород можно сжижать даже при небольшом давлении и охлаждении, (температура кипения -60,35 ^oC). Сероводород превосходный восстановитель. Его можно использовать непосредственно как восстановитель в топливном элементе.

В топливном элементе должен происходить катодный процесс окисления и анодный процесс восстановления:

Катодный процесс:

$8H_2S = S_8 + 16H^+ + 16e^-$ (6)

Анодный процесс:

$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ (7)

Свободная энергия Гиббса процесса -204,5 kJl/mol на моль сероводорода. Э.д.с. процесса (расчетная разность потенциалов) составляет 1,06 В, что показывает перспективность такого топливного элемента. В качестве побочного продукта получается элементарная сера, учитывая агрегатное агрегатное состояние, ее можно собирать, хранить и утилизировать. Следует рассмотреть и переработку сероводорода на месте путем превращения в водород и серу по реакции:

$8H_2S = 8H_2 + S_8$ (8)

Реакция эндотермическая и требует как затрат энергии, так и смещения равновесия путем разделения продуктов реакции. Реакция может осуществляться фотохимически с высоким квантовым выходом. Продукты реакции – газ и твердое вещество легко поддаются сепарации. Считаем сероводородную топливную ячейку перспективным прототипом энергетических топливных элементов.

Нами впервые была исследована глубокая сульфуризация сшитого сополимера стирола и дивинилбензола элементарной серой. Реакцию изучали в интервале температур 190-350 ^oC, при фиксированном соотношении серы и сшитого сополимера, равном десятикратному избытку серы в расчете на исчерпывающую сульфуризацию. Время реакции варьировали от 1-4 ч. Проверяли каталитические эффекты добавок сульфата кобальта (II) и тетраэтилтиурамдисульфида, которые ускоряют реакцию вулканизации и должны ускорять реакцию сульфуризации.

Объем выделяющегося сероводорода изменялся в зависимости от условий реакции. С возрастанием температуры реакция завершается быстрее. Мы наблюдали бурное выделение сероводорода на завершающей стадии реакции, затем реакция уже не сопровождается существенным выделением газообразных продуктов реакции.

Условия и результаты опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Условия и результаты опытов

№Опыта	Время реакции, ч	Температура, ^oC	Катализатор	Выход H2S,(%)	Сера, %
1	3	225	_	24	9
2	3.5	300	_	39	44
3	2	310	$CoSO_4$	75	44
4	1	340	Тетурам	78	48

В результате получены тёмно-коричневые и чёрные, с металлическим блеском нерастворимые и не набухающие гранульные полимеры. Исходный СПЛ А- 4 имеет набухаемость 0,65, коэффициент объемного набухания 1,65. Так же была проверена набухаемость соответствующих сульфурированных сополимеров, которая равна нулю. Продукт реакции несольватирующий, содержит серу и углерод. Полагаем, что сульфуризация является перспективным способом утилизации и модификации полимеров. Применение сероводорода как источника энергии наряду с другими технологиями может быть шагом в решении проблемы «парникового эффекта», так как углерод выводится в виде строительного или дугого функционального материала.

На примере переработки сшитых полимеров методом осернения показано, что из практически любого органического вещества, содержащего водород, может быть извлечен водород в качестве энергетического сырья. Возможно применение этой реакции и для скважинных способов освоения месторождений полезных ископаемых, например тяжелой нефти, бурого угля, сланцев, опять же сульфированием, например на месте, с выделением сероводорода, энергии и серой в рециклинге, что фактически является эвристическим аналогом технологии газогидратов или разрыва пласта для сланцев.

Мы постоянно совершенствуем технические решения и надеемся на сотрудничество с заинтересованными лицами.

Литература:

1.Новиков О.Н., Яковлев М.А. Сульфуризация – перспективный способ утилизации полимеров/ Экология производства. 2004, 5, с.70-74.