



АЛЬТЕРНАТИВНАЯ СЕРОВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА ЧЕРНОГО МОРЯ. СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ.

ЧАСТЬ I

И. М. Неклюдов, Б. В. Борц, О. В. Полевич, В. И. Ткаченко, Б. А. Шилев

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
ул. Академическая, 1, Харьков, Украина, 61108
E-mail: tkachenko@kipt.kharkov.ua

The overview material on condition of hydrogen sulfide contamination of Black Sea water is presented. History of this process was briefly described, sources production of the hydrogen sulfide into Black Sea water, on bottom and near bottom area was determined. Average concentration of the hydrogen sulfide and possible amounts of the extraction it from Black Sea water was valued. The ways of the extraction of the hydrogen sulfide from sea depths and its salvaging (the incineration or dissociation) was discussed. Mining and conversion Black Sea hydrogen sulfide can give the essential additive in energy balance of the Ukraine (about 10% from energy, made by AES) was shown. Described ways of the extraction and salvaging of the hydrogen sulfide are enough complex and resource- and energy looses, but separate elements each of them, under corresponding modernizations and development, can be used for making optimal hydrogen sulfide energy complex was concluded.

Введение

Европейский Союз (ЕС) поставил перед собой цель до 2010 года довести производство энергии за счет возобновляемых источников энергии (далее: ВИЭ) до 12 % при их доле в 2000 году около 6 %. Однако скорректированный и более пессимистичный прогноз, основанный на проявленной динамике внедрения ВИЭ в странах ЕС, указывает реальную величину достижимой доли в общем энергобалансе на уровне 8–10 % [1].

В Украине доля производства энергии с использованием ВИЭ составляет менее 1 % от всех видов ее топливно-энергетических ресурсов [2]. До 2010 года планируется довести долю альтернативной энергетики до 10 %. Этот прогноз обусловлен тем, что по потенциалу природных ресурсов для развития альтернативной энергетики Украина не уступает большинству стран Европейского Союза. Этот показатель также подтверждается исследованием потенциала ВИЭ, проведенным Национальной академией наук, в котором оцениваются возможности по использованию энергии ветра, солнечной энергии, энергии малых рек, энергии биомассы, геотермальной энергии, энергии окружающего пространства, энергии сбрасываемого энерготехнологического потенциала, энергии нетрадиционного топлива [3].

Необходимость развития альтернативной энергетики в Украине также обусловлена крайней изношенностью энергетического комплекса, значительными затратами на импорт энергоносителей, наличием развитой промышленной инфраструктуры для производства энергоустановок, экологическими проблемами, связанными с топливно-энергетическим комплексом.

Таким образом, в настоящее время проблема поиска альтернативных, экологически чистых источников энергии может быть отнесена к числу наиболее актуальных и перспективных для энергетики Украины. Согласно одной из рабочих гипотез, активно обсуждаемых в настоящее время, для получения такого рода топлива может быть использован водород [4–6], являющийся экологически чистым энергоносителем. Одним из возможных способов получения водорода, наряду с утилизацией перепроизводимой электроэнергии с атомных электростанций (электролиз воды), может быть использование технологии его добычи из естественного природного сероводорода глубинных вод Черного моря.

Необходимо отметить, что в балансе источников ВИЭ в Украине [3] не учтены возможные объемы использования энергии сероводорода, равно как и сопутствующей ей волновой, ветро-

вой, тепловой и связанной с градиентом солёности морской воды энергиями черноморского региона.

Ниже остановимся на обсуждении состояния, проблем и перспектив утилизации энергии сероводорода Чёрного моря.

Сероводородные ресурсы Чёрного моря

Обсудим основные факты, касающиеся общепринятых точек зрения по возникновению, обнаружению, репродукции и распределению сероводорода в Чёрном море. Эта информация имеет основополагающее значение. Дело в том, что до последнего времени существует точка зрения о нецелесообразности извлечения сероводорода из морской воды ввиду непредсказуемых экологических последствий, а также малой энергетической эффективности ожидаемого эффекта, обусловленной низким уровнем концентрации сероводорода. В настоящей статье мы постараемся изложить наше видение возможности использования сероводородных ресурсов Чёрного моря на основе новейших технологических разработок, как по его извлечению, так и по экологически безопасной его утилизации.

1. Хронологический экскурс

Около 9000 лет тому назад в связи с потеплением климата и повышением уровня океана плотные средиземноморские воды достигли Босфора и началось их проникновение в пресноводную черноморскую впадину [7]. Это привело к стойкому осолонению нижних слоев воды, вытеснению и подъёму глубинных и новоэвксинских вод, богатых биогенными элементами, в евфотическую зону к значительному увеличению биологической производительности бассейна, что сопровождалось концентрацией органического вещества в воде и осадках. Одновременное развитие стратификации по плотности резко ограничило поступление кислорода в глубинные воды, где он интенсивно расходовался на окисление большого количества осаждающегося органического вещества. В результате этих процессов 7000–8000 лет тому назад в глубоких слоях моря сформировалась постоянная зона с анаэробными условиями, которая потом, после ряда трансформаций, достигла современного физико-химического состояния.

2. Источники поступления сероводорода в воды Чёрного моря

Впервые наличие заражения глубинных вод установил приват-доцент Новороссийского университета Н. И. Андрусов, участвуя в океанографической экспедиции на Чёрном море в 1890 г. По предложенной им теории сероводород выделялся при гниении организмов, вымерших в недалеком прошлом [8].

К другому мнению по поводу возникновения сероводорода в черноморской воде пришел в 1891 г. приват-доцент Н. Д. Зелинский. На основании анализа проб грунта с разных глубин в различных пунктах Чёрного моря он убедительно показал, что сероводород в морской воде яв-

ляется продуктом жизнедеятельности особых бактерий, живущих на дне [9].

Анализ литературных сведений, которые имеются в настоящее время, позволяет сделать вывод о том, что существует три основных, различающихся по своей значимости, источника поступления H_2S в водоемы Земли. Они условно могут быть разделены по способу поступления сероводорода в воду.

Первый источник обеспечивает его поступление в результате восстановления присутствующих в воде сульфатов, возникающих при разложении органических веществ.

Второй источник поставляет сероводород, который возникает при гниении органических веществ.

Третий источник доставляет сероводород из трещин земной коры, т. е. имеет вулканическое происхождение (сероводород гидротермальных вод или нефтяных пластов).

По мнению многих исследователей, значительная часть черноморского сероводорода получается в поверхностном слое осадков анаэробной зоны. В 1960 г. Ю. И. Сорокин впервые исследовал интенсивность сульфатредукции в глубоководных черноморских отложениях [10]. Он установил, что наиболее интенсивно процесс образования сероводорода идет в поверхностном слое донных осадков толщиной 1–2 см. На глубине 5 см скорость сульфатредукции уменьшалась в 20–30 раз по сравнению с поверхностью, а на глубине 10 см в поверхностном слое осадков этот процесс вообще не наблюдался.

Распределение интенсивности сульфатредукции по площади дна моря неравномерно. Максимальные значения зафиксированы на склонах в периферийных районах (50–100 мг/м²сутки), минимальные — в зоне халистаз (1–5 г/м²сутки).

На основе имеющихся данных были рассчитаны ежегодные продукция восстановленной серы из осадков сероводородной зоны (5,53·10⁶ т/год) и количество аккумулированной в осадках возобновленной серы (0,28·10⁶ т). Общий поток серы H_2S из осадков в воду оценивают как разницу между всей произведенной и аккумулированной серой — 5,25·10⁶ т/год. В перерасчете на H_2S это составляет 5,58·10⁶ т/год.

Наличие процесса сульфатредукции в осадках действительно не вызывает сомнений, но о направлении и объеме потока сероводорода через границу вода-осадок можно судить только зная закономерности его распределения в иловых и придонных водах [11].

Сравнение данных по распределению сероводорода в придонных и иловых водах поверхностных отложений демонстрируют, что поступление H_2S из осадков в воду может происходить лишь в районах склона и периферии впадины. На огромной площади глубоководной части моря концентрация H_2S в иловых водах значительно меньше, чем в придонных, и его диффузия из осадков невозможна. Таким образом, экспериментальные данные не подтверждают широко распространенной мысли о том, что донные от-

ложения по всей площади анаэробной зоны является источником поступления сероводорода в водную толщу бассейна [11, 12].

В целом, донные отложения не только потребляют сероводород из воды в количестве около $4 \cdot 10^6$ т/год, но еще и сами производят приблизительно такое же его количество $(3-5) \cdot 10^6$ т/год.

Образование сероводорода за счет сульфатредукции в Черном море осуществляется не только в осадках, но и в водной толще. Наиболее активен этот процесс под верхней границей распространения сероводорода в слое максимума интенсивности его окисления. На глубинах 180–300 м при 9 °C образуется 48,5–111,5 (среднее 80) мг $H_2S/(м^2 \text{ сут})$ или $8,7 \cdot 10^6$ т $H_2S/\text{год}$, а на глубинах 1700–2000 м — 1,35–64,5 (среднее 33) мг $H_2S/(м^2 \text{ сут})$ или $3,6 \cdot 10^6$ т $H_2S/\text{год}$ [13, 14].

Общая производительность сероводорода за счет редукции сульфатов в водной толще Черного моря в 4–9 раз выше, чем в осадках, не смотря на то, что интенсивность этого процесса в осадках в 10–100 раз больше, чем в воде. Это обусловлено значительной толщиной водного слоя (в 100–1000 раз больше чем осадочного), в котором наблюдается сульфатредукция.

Огромное влияние толщины водного слоя на суммарную производительность сероводорода наглядно проявляется в закономерностях распределения H_2S в Черном море. На горизонтах 800–1500 м концентрация сероводорода в воде над склоном и на периферии глубоководной впадины больше, чем в центральных районах моря. Это объясняется тем, что интенсивность сульфатредукции в воде над склоном выше, чем в центральных районах, за счет большего количества свежего органического вещества, которое образуется и поступает сюда. Кроме того, в районе склона сероводород поступает в воду из осадков.

Прирост сероводорода в воды Черного моря за счет процессов сульфатредукции в толще воды является доминирующим и оценивается на уровне 87–96 % от его общего поступления [15].

Наряду с описанными выше биогенными концепциями возникновения и существования сероводорода в Черном море существует и абиогенная (геологическая) концепция [15]. Согласно последней около 4–20 % сероводород в Черное море поступает в готовом виде главным образом из донных пород по тектоническим разломам с подземными водами (например, сероводородные источники на восточном побережье Черного моря в известняках юрского периода, район курорта Мацесты) и из нефтеносных пластов.

Приведенные выше данные позволяют рассматривать Черное море как одно из крупнейших в мире месторождений сероводорода, которое в принципе может быть источником, как товарной серы, так и энергии. Если считать, что ежегодный прирост сероводорода Черного моря составляет не менее 4–9 млн. т [13, 14], то общие его запасы могут быть оценены достаточно внушительной величиной 28–63 млрд. т. Рациональное и экологически безопасное использование хотя бы репродуцируемой части H_2S

может дать ощутимую добавку в энергетический баланс Украины и, что наиболее существенно, приостановить дальнейший рост сероводородного заражения. Немаловажным является также то, что, в отличие от других горючих полезных ископаемых, запасы сероводорода в Черном море возобновляемые.

Концентрация сероводорода в поверхностных слоях воды регулируется его окислением [16–18].

На рис. 1–3 приведено усредненное по акватории моря распределение кислорода (O_2) и сероводорода (H_2S) в зависимости от глубины, взятые из различных источников.

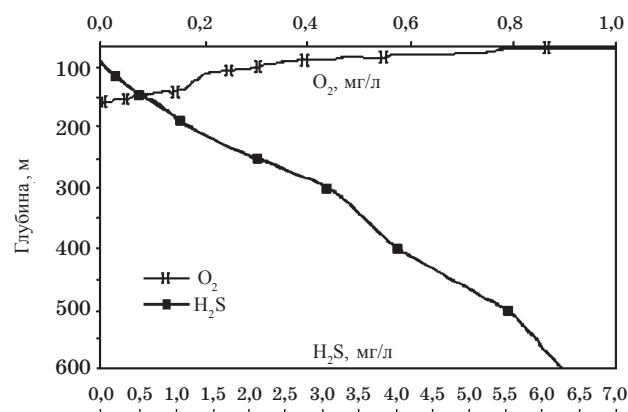


Рис. 1. Среднее по акватории моря вертикальное распределение O_2 , H_2S [16]

Из приведенных на рисунках данных, следует, что усредненное количество растворенного H_2S в Черном море в расчете на один литр морской воды составляет: 1,2 мг — на глубине 200 м, 2,34 мг — на глубине 300 м, 8,84 мг — на глубине 1000 м и 9,6 мг и более — у дна, на глубинах около 2000 м. При этом следует отметить, что приведенные выше уровни содержания сероводорода в морской воде в 1000 раз меньше от концентрации насыщения (растворимость сероводорода при н. у. равна 4,62 мл на 1 мл воды, что эквивалентно 7 г на 1 литр воды) [19].

Кислород воздуха, который растворяется в воде, взаимодействует с сероводородом, превращая его в серную кислоту. Кислота вступает в реакцию с растворенными в воде минеральными солями, образуя сульфаты. Эти процессы идут одновременно, благодаря чему в Черном море устанавливается динамическое равновесие и поддерживается практически постоянная по глубине приповерхностная зона, свободная от сероводорода. Расчеты показывают, что за год в результате окисления в Черном море перерабатывается в сульфаты не больше четверти всего сероводорода [20]. Если из Черного моря ежегодно добывать около 25 млн. т сероводорода, то это будет эквивалентно получению энергии порядка 9,25 млрд. кВт·ч (сгорая, один килограмм сероводорода дает энергию 1334 кДж, а килограмм метана — 2044 кДж [21]). Этот показатель составляет 6,3 % от уровня производства электроэнергии АЭС РФ [22] (147,6 млрд. кВт·ч. в 2005 году) и 10,4 % от уровня произ-

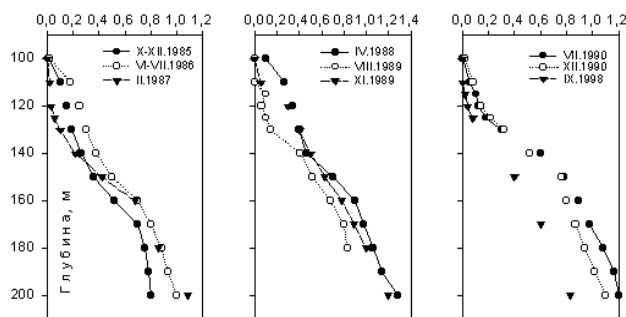


Рис. 2. Усредненное по акватории моря вертикальное распределение H_2S в мг/л [16]

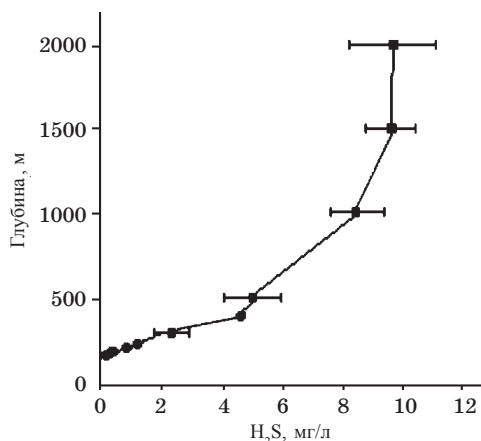


Рис. 3. Концентрация сероводорода H_2S (мг/л) в Черном море [17]

водства электроэнергии АЭС Украины [23] (88,782 млрд. кВт ч. в 2005 году).

Таким образом, Черное море, как источник сероводорода, может дать существенную добавку в энергобаланс Украины [24]. Но как же осуществить эту идею на практике?

Способы извлечения сероводорода

Решение технической задачи извлечения H_2S из морской воды обусловлено следующими, различными по своей сложности факторами:

- в морской воде H_2S присутствует не только в свободном, но и в связанном состоянии, в составе гидросульфитов. С учетом приведенных выше данных одна тонна глубинной воды содержит от 1,2 до 10 г H_2S и его соединений;
- проблема подъема насыщенных глубинных сероводородных масс морской воды;
- выделение сероводорода из морской воды.

Имеющиеся предложения и методы по данному направлению имеют различную степень апробации и, как следствие, варианты их реальной технической реализации.

Рассмотрим некоторые из них.

Авторы проекта Л. И. Гольцова и Л. А. Юткин [25] предложили придонные слои морской воды из районов аномально высокого содержания сероводорода поднимать на определенную технологическую высоту, где их подвергать воздействию электрогидравлических ударов, что обеспечит отделение сероводорода, а очищенную воду возвращать обратно в море.

В работе [26] предложено использовать непосредственно на глубине мембранные абсорберы с высокоселективной модифицированной мембраной (например, серагель, сульфосил), либо гликоли и амины. В этих абсорберах H_2S растворяется в сотни раз лучше, чем в морской воде, что позволяет очень эффективно извлекать H_2S из морской воды с последующим его извлечением на поверхности.

В этой же работе [26] предложен способ отделения сероводорода из морской воды, основанный на том, что при действии ультрафиолетового излучения определенной длины волны (180–253 нм) H_2S селективно диссоциирует на водород и серу $H_2S + h\nu \rightarrow H + HS$.

При этом предлагается разместить мощный источник УФ-излучения на необходимой глубине, где будет происходить фотодиссоциация H_2S и гидросульфатов. Образующийся водород будет подниматься вверх вместе с нерастворимой в воде серой.

Перспективным представляется использование озона, барботируемого в морскую воду на необходимую глубину для окисления сероводорода и гидросульфидов. Способ основан на известной [26] технологии очистки пластовых и дренажных вод серных предприятий. Он заключается в окислении сероводорода в воде озонированным воздухом с образованием воды и серы.

Для обработки морской воды УФ или озон без подъема ее на поверхность авторы [26] предлагают довольно оригинальное решение: на глубину опустить трубу с закрытым дном, в котором проделаны специальные профильные отверстия, из которых под воздействием гидростатического давления на уровне дна трубы и вибратора распыляются струи воды ($V \sim 100$ м/с). В трубе за счет таких физических воздействий происходит выделение и диссоциация H_2S и гидросульфитов. Образовавшийся газ откачивается на поверхность, аэрозоли конденсируются на стенах, стекают в специальные отсеки, из которых конденсат нагнетается на поверхность или в море.

Привлекательным выглядит авторское свидетельство на способ очистки природных водоемов от сероводорода [27], в котором предлагается использовать в море вертикальный канал с жесткими стенками. Подняв насосом один раз воду по этому каналу, можно получить газовой фонтан за счет разности гидростатического давления в море на уровне нижнего среза канала и давления газовой смеси на том же уровне внутри канала. При этом, по утверждению авторов, практически не надо затрачивать энергию на перекачку глубинных слоев на поверхность для подъема сероводородных водных масс с глубины благодаря использования так называемого эффекта эрлифта (газлифта). Суть последнего заключается в следующем.

Для обеспечения движения воды вверх по трубе помещают в нижнюю часть трубы (канала) вертикальные пластины, например, из активированного алюминия, который обычно применяют при протекторной защите корпусов судов. При взаимодействии с морской водой такой

сплав частично разлагает воду, выделяя при этом водород. Водород, поднимаясь вверх, увлекает вверх и воду в трубе (первичный эрлифт). Из движущейся к поверхности воды, водородно-водяной смеси, за счет падения давления начинает выделяться растворенный сероводород, тем самым усиливая эффект эрлифта.

В [28] обсуждается способ извлечения сероводорода из природных водных сред, и из глубинных водных слоев моря, путем подкисления сероводородсодержащей воды минеральной кислотой и аэрации ее. По мнению авторов, часть получаемой при этом серной кислоты предполагается использовать для подкисления исходной воды, а выделяющееся в процессе окисления сероводорода тепло утилизировать. Актуальным моментом при разных способах извлечения H_2S является его определение непосредственно *in situ*. Оригинальным решением этой проблемы является предлагаемая авторами [29] проточная кювета.

Способы утилизации (диссоциации) сероводорода

Наряду с проблемой утилизации сероводорода естественных водоемов существует также необходимость утилизации сероводорода, который получается как результат различных многотоннажных технологических процессов. Так, например, в концентрированном виде он образуется при гидроочистке нефти, при извлечении из природных, технологических и вентиляционных газов. Исследования в этом направлении напрямую связаны с проблемой утилизации сероводорода Черного моря.

В [30] излагаются физико-технологические основы производства электроэнергии из черноморской воды путем извлечения содержащегося в ней сероводорода и сжигания его в газотурбинных установках. Здесь приведены характеристики и схема энергетической установки мощностью 10 МВт, а также оценка экономической эффективности. Однако, непосредственное сжигание сероводорода не является единственным способом получения энергии.

Кроме того, у этого метода имеется существенный недостаток: попутные газы выбрасываются в окружающую среду и требуют применения дорогостоящей очистки.

Одним из возможных решений этой проблемы является исследование таких методов диссоциации сероводорода, как плазмохимический [31], радиационный [32–35], термический [36–37], фотолизный [38–40].

Работы в плазмохимическом направлении ведутся уже довольно давно и успешно [31]. В результате этих исследований предложена экономически эффективная функциональная схема технологического процесса плазмохимической переработки сероводорода для получения двух ценных продуктов — полимерной серы и водорода.

Одним из методов получения водорода, как из воды, так и из сероводорода, является радиолиз. Значения радиационного выхода водорода $G(H_2)$ для чистой воды находятся в интервале

от 0,45 до 1,65 мол./100 эВ в зависимости от условий и типа радиации. Существенно повысить $G(H_2)$ возможно при радиолизе порошкообразных гидроокисей или кристаллогидратов [32, 33], по мере обезвоживания восстанавливаемых водой или водяным паром. В данном случае радиационный выход водорода составляет в среднем 20,41 мол./100 эВ.

В работе [34] исследован процесс радиационного разложения сероводорода. Эксперименты проводились в два этапа. Первая серия экспериментов была проведена на чистом сероводороде (температура — 250 °С, доза облучения — 1,5 Мрад). Во второй — сероводород разлагался в присутствии мелкодисперсного катализатора Al_2O_3 (при температурах 200 и 25 °С, доза γ -облучения составляла 0,5 Мрад). Результаты исследований представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, все зависимости выхода газообразного водорода от плотности сероводорода в исследуемой области имеют линейный характер. С увеличением плотности H_2S и температуры растет и радиационный выход водорода.

Смесь сероводорода с оксидом углерода С подвергалась облучению ионизирующим излучением с целью увеличения выхода водорода [35]. Установлено, что наиболее оптимальным для данного процесса интервалом температур является 400–500 °С, а доза облучения составляет $(2,5–3,0) \cdot 10^{17}$ эВ/см³. При этом достигалась степень конверсии, равная 50 %.

Термодинамика процесса термической диссоциации сероводорода приведена в работе [36]. Отметим лишь, что по экспериментальным данным, диссоциация H_2S становится заметной начиная с 400 °С и идет практически до конца при 1690 °С.

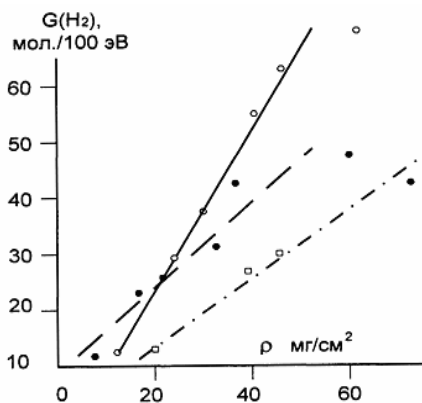


Рис. 4. Зависимость выхода газообразного водорода от плотности сероводорода: ● — терморadioлиз; ○ — термокаталитический радиолиз (200 °С); □ — каталитический радиолиз (25 °С)

В работе [37] описывается процесс термической диссоциации H_2S с использованием солнечной печи, развивающей температуры 1300–2000 К. Обычно для разделения H_2S применяется процесс Клауса. Но этот процесс предназначен для выделения серы в ряде каталитических конверторов со слоями Al при температуре 477–533 К, которая получается за счет сжигания на воздухе части H_2S (приблизительно 1/3).

При этом получается также водяной пар. Однако попутные газы выбрасываются в окружающую среду, либо требуют дорогостоящей очистки.

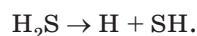
Сравнение экономической и энергетической рентабельности процесса Клаусса и использования солнечной печи показывает преимущество последней. Вместо пара получается водород, обладающий большей энергоемкостью. Теплота его сгорания на воздухе — 286 кДж/моль. А для его получения расходуется только 124,5 кДж/моль и еще дополнительно при отсутствии солнечной погоды около 34 кДж/моль электрической энергии для нагрева H_2S . Кроме этой энергетической выгоды, нагрев в солнечной печи выгоден еще и экологически т. к. не связан с выбросами в атмосферу вредных попутных газов. Из ~3 моль H_2S при использовании данного процесса получается 1 моль H_2 . Следовательно, степень превращения приблизительно равна 34 %.

Фотохимической диссоциации сероводорода посвящены работы [38–41].

Основной принцип фотолиза — подбор длины волны светового облучения подлежащего диссоциации вещества такой, чтобы это облучение соответствовало (или было близко к максимуму (пику)) поглощения света. Такой максимум соответствует частотам колебания атомов в молекулах данного вещества. Эти колебания усиливаются под влиянием света с близкой к ним длиной волны, входят с нею в резонанс (этим и объясняется сильное поглощение света с такой длиной волны), что и стимулирует разрыв связей между атомами, колеблющимися с данной частотой.

Молекула H_2S имеет структуру близкую к равнобедренному треугольнику с атомом S в вершине. Угол между связями S с атомами H равен $92^\circ 13'$, межатомные расстояния $2(S-H)$ равны 1,336 Å. Длина волны колебаний атомов водорода по отношению к атому серы примерно 2730 Å (точнее 2721,92 Å и 2733,36 Å) [38]. Эти частоты лежат в интервале длин волн спектра испускания ртутной лампы (2483–5770 Å), причем наиболее интенсивная линия в этом спектре имеет длину волны $\lambda = 2537$ Å близкую по частоте колебаний атомов водорода в молекуле H_2S .

В работе [39] подтверждено ранее высказанное зарубежными авторами утверждение, что первичный акт фотохимического воздействия на H_2S заключается в отрыве атомарного водорода с образованием свободного радикала SH:



В дальнейшем радикалы SH и атомы H реагируют между собой образуя молекулярный во-

дород и серу. Показано, что из всех возможных реакций, в основном реализуются связанные с диспропорционированием (изменением соотношения компонент) радикалов SH:



и



то есть при диспропорционировании радикалов SH только 13 % радикалов образуют водород, а 87 % реагируют с регенерацией молекул H_2S и образованием серы.

В работе [40] изучалось фотокаталитическое разложение H_2S на сульфиде кадмия, нанесенном на катионообменную пленку. В некоторых экспериментах пленки активировались нанесением на них мелкодисперсных ассоциатов (зародышей новых фаз), содержащих атомы благородных металлов. Использовалась пленка толщиной 0,3 мм катионообменного полимера на основе сульфированного фторопласта МФ-4СК, аналогичного нафтиону. Пленку фотокатализатора помещали в раствор Na_2S и облучали фильтрованным светом ртутной лампы ДРШ-1000.

Результаты исследований представлены в табл. 1.

Как видно из табл.1, квантовый выход водорода увеличивается при активации фотокатализаторов солями благородных металлов.

Предельный коэффициент полезного действия преобразования солнечной энергии в реакции фотокаталитического разложения H_2S оценивается в работе [41]. По оценке авторов наибольшее значение КПД находится в области $\lambda > 2000$ нм и не превышает 10 %. В тоже время для реакции фотокаталитического разложения H_2S целесообразно рассмотрение «коммерческого» КПД, определяемого как отношение теплоты сгорания (ΔH^0) полученного водорода к энергии солнечного света, упавшего на фотокаталитическую систему.

Для $\lambda_{\text{пор}} = 1000$ нм он равен 43 % т. е. оказывается довольно высоким. Так, преобразование с таким КПД энергии солнечного света, приходящегося на 1 м² в ясный день на широте Новосибирска (≈ 500 Вт/м²), позволило бы получать по 60 л водорода в час.

Рассматривая приведенные варианты извлечения и утилизации (диссоциации) сероводорода, необходимо отметить следующее:

- описанные способы являются достаточно сложными и ресурсо- и энергозатратными;
- при их описании (за исключением [30–31]) практически отсутствуют данные об эконо-

Таблица 1

Фотокаталитическая активность сульфидов Zn, Cd, Sn на полимере МФ-4СК в реакции $H_2S \rightarrow H_2 + S$ ($Na_2S = 10^{-2}$ моль/л., pH = 10)

Активная составляющая фотокатализатора	CdS		CdS-Pd		CdS-Pt	CdS-ZnS	ZnS	SnS ₂
λ , нм	436	365	436	365	436	365	436	365
Квантовый выход, %	0,00	0,08	1,5	1,5	3,0	9,5*	0,009	0,3

* $Na_2S = 10^{-1}$ моль/л

мической эффективности и оценке их использования в замкнутом комплексе получения энергии;

Однако, отдельные элементы каждого из приведенных способов, при соответствующей доработке, могут быть использованы для создания сероводородного энеогенерирующего комплекса (СВЭК).

Исходя из приведенных данных существует необходимость дальнейшей разработки оптимальной концепции СВЭК.

Заключение

Таким образом, проведенное исследование показало, что сероводород Черного моря на полных основаниях может быть включен в альтернативный энергобаланс Украины.

В настоящее время назрела острая необходимость добычи и утилизации сероводорода Черного моря.

Прирост сероводорода в Черном море за счет процессов сульфатредукции в толще воды является доминирующим и оценивается на уровне 87–96 % от его общего поступления, при этом 4–20 % сероводорода поступает в готовом виде главным образом из донных пород по тектоническим разломам с подземными водами и из нефтеносных пластов.

Общие запасы сероводорода Черного моря составляют 28–63 млрд. т, а ежегодный прирост — не менее 4–9 млн. т.

Усредненное количество растворенного сероводорода в Черном море в расчете на один литр морской воды составляет: 1,2 мг — на глубине 200 м, 2,34 мг — на глубине 300 м, 8,84 мг — на глубине 1000 м и 9,6 мг и более — у дна, на глубинах около 2000 м и в 1000 раз меньше от концентрации насыщения.

Добыча и переработка сероводорода может дать существенную добавку в энергетический баланс Украины (около 10 % энергии, вырабатываемой АЭС).

Описанные способы извлечения и утилизации сероводорода являются достаточно сложными и ресурсо- и энергозатратными, при их описании практически отсутствуют данные об экономической эффективности и оценке их использования в замкнутом комплексе извлечения энергии.

Однако, отдельные элементы каждого из перечисленных выше способов, при соответствующих модернизации и доработке, могут быть использованы для создания оптимального сероводородного энеогенерирующего комплекса (СВЭК).

Список литературы

1. European Commission. Energy & Transport: Report 2000–2004 Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2004.
2. www.ccsmu.crimea.ua/crimea/ac/6/2_1.html.
3. Атлас енергетичного потенціалу відновлюваних та нетрадиційних джерел енергії України: Національна академія наук України, Інститут електродинаміки, Державний комітет

України з енергозбереження, Київ–2001; http://esco-ecosys.narod.ru/2005_11/art07_71.htm

4. Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ. Второй международный симпозиум. Москва, МИРЭА. 1 ноября 2005 года. Сборник документов и материалов. М., 2005. С. 328.

5. Энергия будущего // «В мире науки». 2005. Январь. № 1, С. 81–89; <http://www.sciam.ru>.

6. Тезисы докладов Международного форума «Водородные технологии для производства энергии» 6–10 Февраля 2006 г., Москва, «Президент-Отель».

7. Еремеев В. Н., Богуславский С. Г., Жоров В. А. Особенности палеогидрологии Черного моря в различные геологические эпохи // Морской гидрофизический журнал. 1994. № 4. С. 28–36.

8. Андрусов Н. И. О необходимости глубоководных исследований в Черном море // Изв. Императ. Рус. геогр. общ-ва. 1890. Т. 26. Вып. 2. С. 171–185; Андрусов Н. И. Некоторые результаты экспедиции «Черноморца»: к вопросу о происхождении сероводорода в водах Черного моря // Изв. Императ. Рус. геогр. общ-ва. 1892. Т. 28. Вып. 4. С. 370–397.

9. Игнатъев С. М. Удивительный морской водоем // Природа. 2001. № 5. С. 92–96.

10. Сорокин Ю. И. Черное море: Природа, ресурсы. М.: Наука, 1982.

11. Комплексные исследования Черного моря: Сборник статей. Севастополь. 1984. С. 143.

12. Полевич О. В., Марченков А. В., Титова С. П. Экспресс-анализ состава железо-марганцевых конкреций и донных отложений рентгено-спектральным методом. // Всесоюзный семинар «Современные методы аттестации методик выполнения измерений». Тез. докл., Харьков, 1990. С. 88.

13. Сорокин Ю. И. Микрофлора грунтов Черного моря // Микробиология. 1962. Т. 31. № 5. С. 889–893.

14. Сорокин Ю. И. Экспериментальное исследование бактериальной редукции сульфатов в Черном море при помощи ³⁵S // Микробиология. 1962. Т. 31. № 3. С. 463–467.

15. Кравец В. Н. Многолетняя изменчивость и оценка баланса сероводорода в Черном море // Наук. праці УкрНДГМІ. 2002. Вип. 250. С. 354–363.

16. Кравец В. Н., Губанов В. И. Структура сероводорода в Черном море в условиях усиленного и ослабленного антропогенного пресса // Экология моря. 2000. Вып. 51. С. 91–95.

17. Димитров Д. П., Генов И. Д., Кожухаров Е. Д. Альтернативни суровинни и енергийни ресурси от дъното на Черно море // Трудове на Института по океанология. Т. 4. Варна. 2003. С. 42–51.

18. Полевич О. В., Сироко Г. В., Шперер А. В. Исследование гидрохимического рентгено-флуоресцентного комплекса для определения содержания хлора, калия, кальция и серы в морской воде // Океанология. 1990. Т. 30. Вып. 5. С. 858–862.

19. Полевич О. В., Анохин В. Н., Шперер А. В. и др. Рентгенофлуоресцентный комплекс для ис-

следования структуры гидрохимических полей Мирового океана // Всесоюзная школа «Технические средства и методы освоения океанов и морей». Тез. докл. г. Геленджик. 1989. Т. II. С. 231–233.

20. Полевич О. В., Адонина Н. В., Ширяева Т. В. Методика определения состава морской воды рентгенофлуоресцентным методом с предварительным концентрированием // Всесоюзный семинар «Современные методы аттестации методик выполнения измерений». Тез. докл. Харьков. 1990. С. 137.

21. Dimitrov D., Dimitrov P. Alternative resources and energy from the Black Sea bottom // Varna workshop of Assemblage Project. 22–26 October 2004. P. 24.

22. www.energoatom.kiev.ua.

23. www.minatom.ru.

24. Крамаренко А. Б., Полевич О. В., Ткаченко В. И., Хорошева О. В. Сероводородные ресурсы Черного моря // Сб. научн. Статей XIV Международ. науч.-техн. конф. «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов». 5–9 июня 2006. г. Щелкино, АР Крым. Т. 1. С. 395–396.

25. Гольцова Л. И., Юткин А. Л. Ай, Черное море, хорошее море! // Изобретатель и рационализатор. 1996. №2. С. 7.

26. Гуцевич Е. И., Русанов В. Д. Проблемы сероводорода и его переработки в Черном море // Материалы III Международной конференции ICNMS-2003 «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» г. Судак (Крым, Украина). 14–20 сентября 2003 г. С. 1077–1079.

27. А. С. РФ № 2123476. Способ очистки природных водоемов от сероводорода / Варшавский И. Л., Максименко А. И., Терещук В. С. Описание изобретения к патенту Российской Федерации. 20.12.1998.

28. А. С. РФ № 2134237. Способ извлечения сероводорода из водных сред / Бойцов Е. Н.; Ковальский В. А. Описание изобретения к патенту Российской Федерации. 10.08.1999.

29. А. С. № 1775654. Проточная кювета / Полевич О. В., Сироко Г. В., Сатаров А. М. // Опубл. в Б. И. 1992. № 42.

30. Нечай А. Ф., Родионов Б. Н. Электроэнергия из Черного моря // Информационный научно-технический журнал «Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века». 2000. № 1(10). С. 20.

31. Знак З. О., Яворский В. Т., Оленыч Р. Р. Получение водорода в технологии полимерной серы // Второй международный симпозиум «Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ» Москва. 01.10.2005. Сборник документов и материалов, С. 206–209.

32. Garber R. I., Neklyudov I. M., Borts B. V. Production of hydrogen by radiolysis // Editor: T. O. Saetre. Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions. Kluwer Academic Publishers. 1998. P. 197–205.

33. А. С. № 731670001. Способ получения водорода / Гарбер Р. И., Волощук А. И. и др. В 1/07. 1978.

34. Гришин С. Г., Калинин А. А., Красноштанов В. Ф. и др. Экспериментальное исследование радиолитического разложения сероводорода // ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. 1987. Вып. 2. С. 43–44.

35. А. С. № 1455556 А1 C01 B 3/4. Способ получения водорода / Курбанов М. А., Мамедов Х. Ф., Рустамов В. Р. и др. // 1986.

36. Борц Б. В., Гарбер Р. И., Неклюдов И. М. и др. Возможности получения водорода из природных ресурсов // ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1998. Вып. 5(71). С. 58–60.

37. Richard B., Driver and Edward, A. Fletcher. Hydrogen and sulfur from H₂S. The economics of quench process // Energy. 1985. Vol. 10. № 7. P. 831–842.

38. Ефимов А. И. и др. Свойства неорганических соединений. Справочник. Химия. Л. 1983.

39. Дзантиев Б. Г., Шишков А. В.. Фотолиз сероводорода. Влияние добавок этилена // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 8. С. 192–196.

40. Махмадмуратов А., Груздков Ю. А., Савинов Е. Н., Парамонов В. Н. Фотокаталитическое разложение сероводорода на иммобилизованных на катионно-обменной пленке сульфидов кадмия и цинка // Кинетика и катализ. 1986. Т. XXVII. Вып. 1. С. 133–136.

41. Савинов Е. Н., Груздиков Ю. А., Парамонов В. Н. Суспензии полупроводников с микрогетеро-переходами — новый тип высокоэффективных фотокатализаторов получения водорода из водных растворов сероводорода или сульфидов // Химическая физика. 1988. Т. 7. № 8. С. 1070–1081.