

В.В. Харченко, А.А. Долгий

СЕРОВОДОРОД ЧЕРНОГО МОРЯ

Рассмотрены причины образования и накопления сероводорода в Черном море. Приведены методы получения газообразного сероводорода, и особенности его добычи.

СІРКОВОДЕНЬ ЧОРНОГО МОРЯ

Розглянуто причини утворення та накопичення сірководню у Чорному морі. Наведено методи отримання газоподібного сірководню і особливості його видобутку.

THE BLACK SEA HYDROGEN SULPHIDE

The causes of formation and accumulation of hydrogen sulfide in the Black Sea are discussed. The methods of producing gaseous hydrogen sulfide and features of its production are given.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальностью Черного моря является то, что оно единственное в котором более, чем 90% объема воды содержит растворенный в ней сероводород. Сероводород присутствует также в водах Красного моря, у побережья Перу, Намибии, в некоторых глубоких фьордах Норвегии.

Как известно, Черное море – одно из самых бедных по флоре и фауне в мире. Оно имеет два четко разделенных между собой слоя – верхний распресненный, соленость которого составляет 18‰, и нижний, более соленый, – средиземноморские воды, которые имеют 22‰. Обитаемы только примерно 200 м поверхностного слоя воды. Ниже вода насыщена растворенным сероводородом. Еще ниже находится фактически метановый газоконденсат.

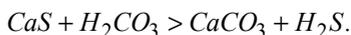
Черное море сообщается с мировым океаном через узкий пролив Босфор. Теплая, обогащенная кислородом вода Черного моря через этот пролив в верхнем слое вытекает в Средиземное море. В нижнем же слое более холодная и соленая вода поступает из Средиземного моря в Черное море. Такая структура водообмена за мил-

лионы лет привела к накоплению сероводорода в нижних слоях Черного моря. На границе этих слоев – слой резкого скачка солености, плотности [1].

Сероводород – бесцветный газ с характерным запахом гниющего белка. Он немного тяжелее воздуха, сжижается при –60,3 °С и затвердевает при –85,6 °С, энергия диссоциации 724,0 кДж/моль. На воздухе сероводород горит голубоватым пламенем, образуя диоксид серы и воду. Сероводород легко воспламеняется, смесь его с воздухом взрывается, ядовит.

ИСТОЧНИКИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

Основным источником возникновения сероводорода в море служит биохимическое восстановление растворенных сульфатов (процесс десульфатации). Десульфатация в море вызывается жизнедеятельностью особого вида анаэробных десульфатирующих бактерий, которые восстанавливают сульфаты в сульфиды, последние же разлагаются растворенной угольной кислотой до сероводорода. Схематически этот процесс можно представить следующим образом:



В действительности указанный процесс протекает более сложно, и в сероводородной зоне присутствует не только свободный сероводород, но и другие формы продуктов восстановления сульфатов (сульфиды, гидросульфиты, гипосульфиты и др.). В гидрохимической практике содержание восстановленных форм соединений серы принято выражать в эквиваленте сероводорода.

Вторым источником возникновения сероводорода в море служит анаэробный распад богатых серой белковых органических остатков отмерших организмов. Содержащие серу белки, распадаясь в присутствии достаточного количества растворенного кислорода, окисляются, и содержащаяся в них сера переходит в сульфат-ион, в анаэробных условиях распад серосодержащих белковых веществ ведет к образованию минеральных форм серы, т.е. сероводорода и сульфидов. Природные сульфиды составляют основу руд цветных и редких металлов и широко используются в металлургии. Некоторые из них служат также сырьем для получения серной кислоты.

Другие ученые придерживаются гидротермальной гипотезы, то есть, поступления сероводорода из трещин на морском дне в результате вулканической деятельности.

Количество сероводорода в недрах Черного моря непрерывно увеличивается. Если в начале прошлого века сероводород заполнял воды Черного моря от дна до глубины 200 м, то теперь уровень сероводорода, растворенного в воде, поднялся до глубины 75 – 100 м, а в некоторых местах до глубины 10 – 15 м, что существенно упрощает технологию добычи сероводорода.

Когда баланс пресных и морских вод сохраняется на природном уровне, глубина нахождения сероводородного слоя колеблется вверх-вниз в зависимости от мало-водных и многоводных лет. Но с ростом

водозабора сероводородный слой поднялся к поверхности, следовательно, может произойти плотностное опрокидывание, как это произошло, скажем, с Мертвым морем.

Загрязнение морских объемов сероводородом весьма распространенное явление. До последнего времени существовала точка зрения о нецелесообразности извлечения сероводорода из черноморской воды ввиду непредсказуемых экологических последствий, а также малой энергетической эффективности ожидаемого эффекта. Однако прогресс в области высоких технологий, а также периодически возникающие проблемы с обеспечением углеводородным топливом стран Европейского Союза вынуждают страны черноморского бассейна обратить внимание на возможные энергетические ресурсы, которые сосредоточены в сероводороде Черного моря.

КОНЦЕПЦИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЕРОВОДОРОДА ЧЕРНОГО МОРЯ

Предлагается концепция использования сероводорода Черного моря на основе новейших технологических разработок, позволяющих извлекать сероводородную воду из черноморских глубин с минимальными затратами энергии.

Известные методы получения газообразного сероводорода можно разделить на две группы: выделение из поднятой на поверхность глубинной морской воды или непосредственно *in situ* [2].

Для подъема глубинных вод на поверхность с целью их переработки с последующим возвратом в сероводородную зону не обязательно использовать насосные устройства. Предложен метод доставки, в котором подъемная сила основана на разнице плотности воды и газо-водяной эмульсии. В процессе подъема глубинной воды ожидается ее дегазация при понижении давления и образование газо-водяной эмульсии в трубопроводе, опущенном с плавучей платформы. Для возбуждения газовой выделения требуется откачка опреде-

ленного объема воды из трубопровода.

При 20 °С один объем воды растворяет 2,5 объема сероводорода. Раствор сероводорода в воде называется *сероводородной водой*.

Для энергетически выгодного подъема из глубинных слоев Черного моря сероводородной воды возможно использовать технологию фонтанных подъемников, хорошо разработанную и широко используемую при разработке нефтяных месторождений.

Для определения места энергетически выгодного извлечения морской воды необходимо учитывать основные характеристики сероводородной зоны акватории Черного моря с указанием глубин расположения верхней границы сероводородной зоны и распределением направления течений морской воды. Глубина расположения верхней границы зоны минимальна в областях минимальных скоростей течений.

Для решения проблемы извлечения сероводородной воды с заданных глубин воспользуемся эффектом фонтанного подъема. Активным элементом при извлечении воды является растворенный в ней сероводород.

Численные расчеты перепада давлений на уровне моря для выбранных параметров дают величину порядка 0,15 МПа, что соответствует подъему сероводородной воды в подъемнике на технологическую высоту до 25 м [3].

При этом, чем выше концентрация сероводорода в воде, т.е. чем глубже погружен нижний срез водозаборной трубы, тем эффективнее работает подъемник. Эффективность работы подъемника также возрастает при увеличении толщины безсероводородного поверхностного слоя моря в месте забора воды. Это означает, что необходимо осуществлять забор сероводородной морской воды с максимально возможных больших глубин в регионах моря с толстым безсероводородным слоем воды.

Из изложенного выше следует, что выделению сероводорода из морской воды препятствует следующее:

– низкая концентрация сероводорода, в сотни раз меньшая относительно его насыщенного раствора;

– концентрация недиссоциированной формы H_2S не более 15%, преобладающая форма нахождения сероводорода, до 80 – 90%, – диссоциированная, т.е. ионная, химически связанная.

Поэтому не удивительно, что, несмотря на многodesятилетнюю историю попыток утилизации сероводорода Черного моря, до сих пор не разработано практически реализуемых технологий выделения его газообразной формы из морской воды.

Некоторые авторы возлагают надежды на перевод H_2S в газовую фазу при вакуумировании морской воды. Само по себе изменение давления согласно приведенным выше термодинамическим расчетам слабо влияет на распределение сульфидных форм. Так, даже при давлении 0,1 бар доля формы H_2S в воде практически не увеличивается по сравнению с давлением до 100 бар. Однако, в случае дегазации недиссоциированной формы H_2S из воды при вакуумировании в оставшемся растворе равновесия форм $H_2S = HS$ – согласно принципу Ле-Шателье должно приводить к образованию новых порций H_2S . Последний также может быть извлечен из воды при последовательных операциях вакуумирования, что приводит к увеличению общего выхода сероводорода.

Здесь уместно поставить вопрос о кинетике трансформаций в подобной гетерофазной системе. Если процесс образования новых порций недиссоциированных молекул H_2S протекает достаточно быстро, то выделение сероводорода из воды можно проводить при непрерывном вакуумировании. При замедленной трансформации сероводородных форм потребуются бассейны выдержки морской воды.

Ко второй группе утилизации сероводорода относятся методы выделения сероводорода непосредственно в глубинных

водах Черного моря. Методы выделения сероводорода *in situ* имеют ряд преимуществ над методами, связанными с подъемом морской воды на поверхность и необходимостью возврата отработанной воды на соответствующие глубины. Среди способов выделения сероводорода из морской воды предложены методы ионного обмена и селективной сорбции на полимерных мембранах. При реализации этих методов остаются неясными экономически оправданные методы десорбции HS^- – и регенерации сорбента. Кроме того, при сорбции иона HS^- – и последующей доставке его на поверхность водородной энергетике достанется лишь половина водорода от потенциально возможного при извлечении недиссоциированных молекул H_2S .

Изложенные данные свидетельствуют о том, что извлечение сероводорода из морской воды представляет собой достаточно сложную технологическую задачу, что и препятствовало практическому освоению запасов сероводорода Черного моря. Поэтому заслуживают внимания методы, основанные на использовании новейших материалов и технологий. В частности, предложен мембранный метод извлечения сероводорода *in situ* без подъема воды на поверхность. Он основан на свойстве полупроницаемых гидрофобных мембран пропускать газы и задерживать воду. Гидрофобные мембраны уже применяются при дегазации и водоподготовке, получении различных продуктов высокой чистоты.

Выделение сероводорода из вод Черного моря по мембранной технологии возможно с помощью глубоководного устройства, обеспечивающего фильтрацию газов через гидрофобные мембраны большой площади. При этом можно ожидать поступление газообразного сероводорода и других газов из морской воды в полое пространство мембран и далее их транспорт на поверхность по глубоководному трубопроводу.

Извлеченная на технологическую высоту сероводородная морская вода методом распыления будет освобождаться от серо-

водорода. Последний с помощью водоструйных насосов будет откачиваться в специальные резервуары. Далее может быть осуществлена его утилизация.

Утилизация газообразного сероводорода может быть реализована одним из методов:

- сжигание газообразного сероводорода с получением тепловой энергии;

- разложение газообразного сероводорода на водород и серу;

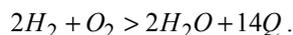
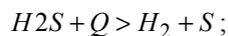
- сжигание газообразного сероводорода с получением тепловой энергии для термокаталитического разложения сероводорода на водород и серу.

Непосредственное сжигание сероводорода является наиболее невыгодным процессом по экологическим последствиям, т.к. попутные газы будут выбрасываться в окружающую среду.

Одним из возможных решений безопасной утилизации сероводорода является его разложение на водород и полимерную серу. Такое разложение сероводорода может быть осуществлено с помощью плазмохимической, радиационной, термической или фотолизной диссоциации.

В энергетическом отношении (по теплоте сгорания) 1 м^3 сероводорода эквивалентен $0,65 \text{ м}^3$ метана. Однако, если при сжигании последнего кроме воды образуется диоксид углерода $-CO_2$, который в настоящее время рассматривается как один из основных факторов глобального потепления, то продуктом непосредственного сжигания сероводорода является диоксид серы $-SO_2$, дальнейшая переработка которого позволяет получить, кроме дополнительной теплоты, ценный продукт неорганического синтеза – серную кислоту.

При разложении сероводорода и последующем сжигании водорода получается 14-кратный энергетический выигрыш



Сероводород – это готовое энергоаккумулирующее вещество к тому же, в отли-

чий от нефти – это восполняемый источник энергии.

Цикл использования сероводорода в качестве энергоаккумулирующего вещества состоит из трех стадий:

1. Восстановление энергоаккумулирующего вещества из окисла, используя тот же сероводород в качестве источника энергии.

2. Получение с помощью энергоаккумулирующего вещества водорода.

3. Использование водорода как топлива.

Отсюда использование сероводорода в качестве энергоаккумулирующего вещества тесно связано с водородной энергетикой. Водород вообще можно считать универсальным топливом, поскольку он обладает абсолютной экологической чистотой, может заменить бензин, дизельное топливо и мазут в тепловых двигателях.

ВЫВОДЫ

Черное море является самым большим природным резервуаром сероводорода в мире. В связи с непрерывным накоплением сероводорода в Черном море, который необходимо рассматривать как энергоаккумулирующее вещество, становится целесообразным разрабатывать технологии для его добычи и переработки. Существующие методы и технологии имеют ряд недостатков, которые не позволяют их использовать с экономической и экологической точек зрения. Однако ситуацию улучшают современные достижения науки и техники, которые смогут в комплексе из сероводорода получать и использовать водород, серу и дистиллированную воду.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондаренко Г.Н. Химические формы сероводорода в глубинных водах Черного моря / Г.Н. Бондаренко, И.Л. Колябина, О.В. Маринич // *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: II міжнар. наук.-практ. конф.: зб. наук. ст. УкрНДІЕП. – Х.: Райдер, 2008, Т. 2. – С. 346 – 350.*

2. Кашия В.Г. Экологически чистые методы освоения водородосодержащих компонентов Черного моря / В.Г. Кашия // *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology – ISJAE. – 2004. – № 2(10).*

3. Альтернативная сероводородная энергетика Черного моря. Состояние, проблемы и перспективы

/ И.М. Неклюдов, Б.В. Борц, О.В. Полевич [и др.] // *Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – Т. 12. – С. 48 – 55.*

ОБ АВТОРАХ

Харченко Владимир Васильевич – к.т.н., доцент кафедры подземной разработки месторождений Национального горного университета.

Долгий Александр Анатольевич – ассистент кафедры подземной разработки месторождений Национального горного университета.

