

УДК 330.15.332

**Г.Б. Рязанцев**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, кафедра радиохимии,  
г. Москва, РФ, 119991

*e-mail: anis-tgu@mail.ru*

**В.Г. Мнацаканян**

Приазовский государственный технический университет, ул. Университетская, 7, г. Мариуполь Донецкой  
области, Украина, 87500

**М.А. Хасков**

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7А, г. Троицк  
Московской области, РФ, 142190

**БИОМЕТАНОВАЯ ПРОДУКТИВНОСТЬ ДОННОГО ИЛА АЗОВСКОГО МОРЯ**

*Через поверхность Азовского моря в окружающую среду поступают значительные объёмы биогаза. Рассмотрен механизм образования и выделения биогаза из донного ила Северного Приазовья, проведен спектральный и хроматографический анализ биогаза и химический анализ донного ила, построена карта границы ила. Приводится построенная карта границ ила в Белосарайском заливе Азовского моря. Описаны схемы сбора морского биогаза и его применения в когенерационном блоке для производства электроэнергии и теплоты. Показано, что целесообразно биогаз использовать в замкнутом цикле преобразования солнечной энергии в электрическую.*

**Ключевые слова:** Биогаз. Метан. Азовское море. Донный ил. Экология. Диоксид углерода. Альтернативная энергия.

**G.B. Ryazantsev, V.G. Mnatsakanyan, M.A. Khaskov**

**BIOMETHANE EFFICIENCY OF BOTTOM AZOV SEA SLUDGE**

*Through the Azov Sea surface into the environment large amounts of biogas are comes. The mechanism of formation and release of biogas from sludge of the bottom of the Northern Azov region are considered, a spectral and chromatographic analysis of biogas production and chemical analysis of bottom sludge are carried out, a map of the border sludge is constructed. A constructed map of the borders sludge in the Belosaraysk Gulf of the Azov Sea is given. The schemes of the collection of marine biogas and its use in cogeneration block to produce electricity and heat are described. It is shown that biogas is advisable to use in the closed cycle of converting solar energy into electrical energy.*

**Keywords:** Biogas. Methane. Azov Sea. Bottom sludge. Ecology. Carbon dioxide. Alternative energy.

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Биогаз обнаруживается при метановом брожении биомассы. Её разложение происходит под воздействием трёх видов микроорганизмов из царства археевых.

Научно-практическим аспектам образования и использования биогаза посвящены многочисленные исследования известных отечественных и зарубежных учёных. В качестве примера сошлемся на [1].

На сегодняшний день основными видами органического сырья для производства биогаза считаются:

- отходы животноводческой деятельности (навоз, птичий помёт);
- отходы ликероводочной промышленности (зерновая и мелассная послеспиртовая барда);
- отходы пивоваренной промышленности;

- отходы сахарного производства (свекольный жом);
- отходы рыбных и забойных цехов;
- пищевые бытовые отходы;
- отходы молочной промышленности (солёная и сладкая молочная сыворотка);
- отходы производства биодизеля (технический глицерин);
- отходы от производства соков (жом фруктовый, ягодный, овощной, виноградная выжимка);
- отходы производства крахмала и патоки;
- отходы переработки картофеля при производстве чипсов;
- отходы станций очистных сооружений.

Производство биогаза способствует переходу от ископаемых к возобновляемым видам

топлива и переработке органических отходов человеческой деятельности.

В данной статье обосновывается возможность и необходимость добычи биогаза из донного ила Азовского моря для последующего использования в топливно-энергетическом комплексе как альтернативного и возобновляемого источника энергии.

## 2. ОСОБЕННОСТИ АЗОВСКОГО МОРЯ

Азовское море является уникальным водоемом и обладает крайне специфической природой [2]. Это обусловлено двумя основными факторами:

1. Азовское море является самым мелководным морем в мире (максимальная глубина 14 м, средняя глубина около 6 м).

2. Азовское море является самым континентальным морем планеты, обменивающимся водами только с Черным морем через Керченский пролив, что объясняет низкую соленность воды (в среднем около 11,5 ‰).

Такие физико-химические условия вызывают бурное размножение фитопланктона («цветение воды»), которое ежегодно наблюдается на Азовском море и является основным поставщиком органического вещества в донные осадки. В некоторые годы вся вода в мелководных и хорошо прогретых заливах представляет собой сплошную зелёную киселеобразную массу. На процесс захоронения органического вещества (прежде всего планктогенного) сказывается мелководность, интенсивное перемешивание вод, особый кислородный режим, хорошая прогреваемость вод, большая масса терригенного материала. Все это приводит к быстрому разложению, в первую очередь, планктогенного органического вещества. Поэтому, несмотря на чрезвычайную биопродуктивность (на единицу площади — одна из самых высоких среди известных мировых водоёмов), лишь небольшая часть органического вещества долговременно накапливается в осадках. Мощность илистых отложений в акватории Азовского моря местами превышает 5-6 м, а в среднем составляет около 4,5 м. Следовательно, осадки таких мелководных бассейнов вряд ли могут быть благоприятной средой для накопления органического вещества и преобразования его в нефтяные углеводороды.

С другой стороны, под воздействием анаэробных микроорганизмов (археев) происходит процесс биологического разложения органических илов, что сопровождается, среди прочего, выделением биогаза (рис. 1).

## 3. ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОГАЗА

Химический состав добываемого биогаза, до его подъёма на поверхность, содержит от 30 до 50 % углекислого газа по объёму с примесью сероводорода и аммиака. Была выдвинута гипотеза, что после прохождения биогазом водных слоёв большинство примесей, содержащихся в нём, растворяются в воде ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.).



Рис. 1. Основные фазы процесса образования биогаза

В итоге на поверхность поступает биогаз с высоким содержанием метана ( $\text{CH}_4$ ). Для подтверждения этой гипотезы в Белосарайском заливе Азовского моря были отобраны пробы выделяемого биогаза с глубины 1 м. Полученный газ оказался бесцветным, про-зрачным, без запаха, хорошо горючим. ИК-Фурье — спектроскопия биогаза из донного ила показала отсутствие сероводорода (прибор «Bruker Tensor 27», диапазон измерения  $4000\text{-}650\text{ см}^{-1}$ , разрешение  $4\text{ см}^{-1}$ ). Верхний спектр — чистый метан, второй сверху — диоксид углерода, третий — сероводород и нижний — биогаз (рис. 2).

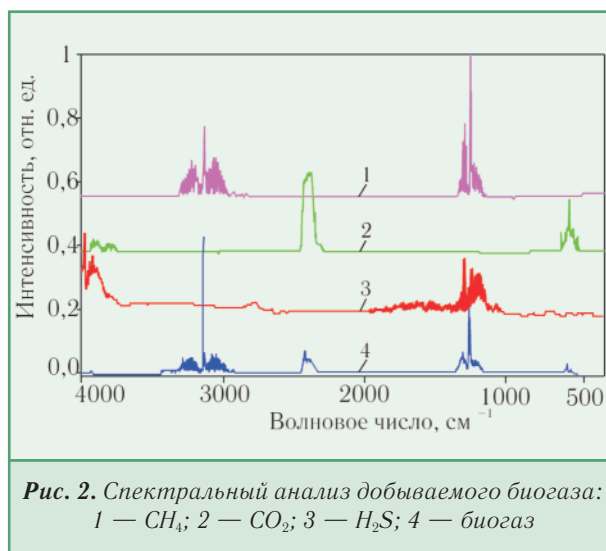


Рис. 2. Спектральный анализ добываемого биогаза: 1 —  $\text{CH}_4$ ; 2 —  $\text{CO}_2$ ; 3 —  $\text{H}_2\text{S}$ ; 4 — биогаз

Таким образом, слой морской воды толщиной более одного метра практически полностью очищает биогаз от сероводорода и значительно понижает концентрацию углекислого газа в нем. Для количественного определения содержания метана и углекислого газа в пробе биогаза из Белосарайского залива Азовского моря использовали газовый хроматограф фирмы «Мета-Хром» марки «Кристаллюкс-4000М» (газ-носитель — гелий, цеолитовый сорбент, диаметр колонки 0,53, длина 30 м). Хроматографический анализ установил наличие метана в образцах биогаза от 80 до 93 %, что значительно выше, чем в обычных образцах биогаза из метантенков. Диоксида углерода в биогазе содержится около 7 %, что указывает на значительное его растворение в морской воде даже на небольших глубинах.

*Содержание органического вещества в донных иловых отложениях в контрольных точках в 2010-2011 гг.*

Координаты контрольных точек		2010 г.		2011 г.					
		Осень		Весна		Лето		Осень	
N	E	Зольность, %	Органика, %	Зольность, %	Органика, %	Зольность, %	Органика, %	Зольность, %	Органика, %
46° 56.549'	37° 13.171'	85,71	14,29	91,87	8,13	95,93	4,07	95,75	4,25
46° 57.046'	37° 14.501'	93,23	6,77	90,44	9,56	95,47	4,53	96,67	3,33
46° 56.900'	37° 15.159'	93,00	7,00	83,32	16,68	89,28	10,72	90,35	9,65
46° 56.617'	37° 16.041'	89,70	10,30	85,37	14,63	85,62	14,38	88,36	11,64
46° 56.401'	37° 16.589'	90,17	9,83	86,47	13,53	90,65	9,35	91,13	8,87
46° 56.225'	37° 16.970'	—	—	—	—	89,65	10,35	—	—

Полученные результаты дают возможность сделать вывод о том, что выделяемый в атмосферу биогаз из донных илов Азовского моря по своему химическому составу идентичен повсеместно используемому природному газу (содержание метана более 90 %). Этот факт позволяет рассматривать биогаз Азовского моря как частичную альтернативу природному газу.

#### 4. ИЗУЧЕНИЕ БИОГАЗОВОЙ ЗОНЫ АКТИВНОСТИ МОРЯ

Интенсивность выделения биогаза и его химический состав, в частности, количество  $\text{CH}_4$ , напрямую зависят от исходного сырья, т.е. донного ила, а точнее его органического состава. С целью определения количества органического вещества были взяты 5 проб донного ила по всему периметру Белосарайского залива Азовского моря. Пробы были направлены для анализа в лабораторию коммунального предприятия «Мариупольское производственное управление водопроводно-канализационного хозяйства». Результаты приведены в таблице.

Как видно из полученных данных, наличие органического остатка в прибрежном иле весьма высоко —

3-16 %, что в несколько раз выше, чем содержание органического остатка в отдаленных от берега участках моря — 2-3 %. Такая разница объясняется небольшой глубиной прибрежных вод (до 1,5 м) и приносимыми волнами планктоном и другими органическими веществами. Полученные данные позволяют сделать предположение о более интенсивном выделении биогаза в прибрежной зоне, в отличие от отдаленных участков акватории.

Для установления области биогазовой активности были определены границы илистых отложений. Нахождение границ илистых отложений северного побережья Азовского моря, а также взятие проб ила для исследования его на содержание органических веществ проводились в районе пгт. Ялта и с. Юрьевка Першотравневого района Донецкой области. Замеры границы ила происходили на глубинах 1,2-3,5 м в

июле 2010 г. в нормальных погодных условиях при следующих значениях климатических факторов окружающей среды: температура — плюс  $30 \pm 2$  °С; относительная влажность воздуха — 75-80 %; атмосферное давление — 757-760 мм рт. ст.; скорость ветра до 3 м/с.

Данные исследования проводились на базе Азовской научно-исследовательской станции [3]. Для определения границ ила использовались: лодка, GPS-навигатор и полая трубка для взятия проб со дна моря.

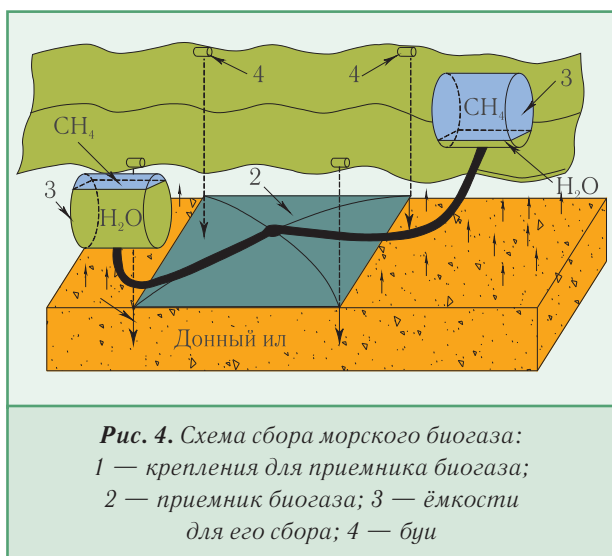
По полученным замерам была построена карта границы ила Белосарайского залива Азовского моря, представленная на рис. 3.



**Рис. 3.** Карта границ ила и точек взятия проб для определения содержания органического вещества в составе ила

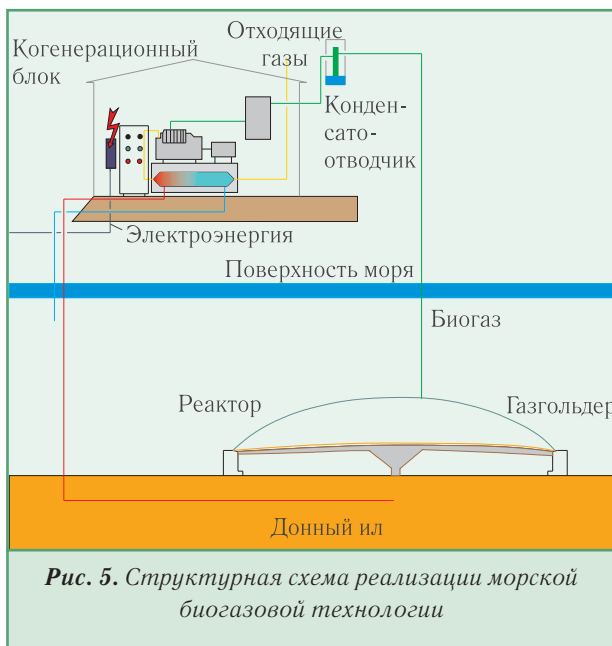
Для сбора донного биогаза в Белосарайском за-

ливе можно использовать предлагаемую нами схему, показанную на рис. 4. Проведенными оценками установлено, что с одного квадратного метра дна можно получать до 30 м<sup>3</sup> метана за сезон.



### 5. ДОСТОИНСТВА МОРСКОЙ БИОГАЗОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Для организации добычи биогаза нужно решать вопрос его использования, так как накапливать газ не удастся. Анализ показывает, что биогаз выгоднее всего применять для производства электроэнергии с помощью когенерационного блока (рис. 5). Из рисунка видно, что морская биогазовая технология проще, надежнее и эффективнее в сравнении с технологией метантенка [4,5].



Морская технология по сути принципиально не

отличается от традиционной метантенковой, но позволяет ее существенно упростить:

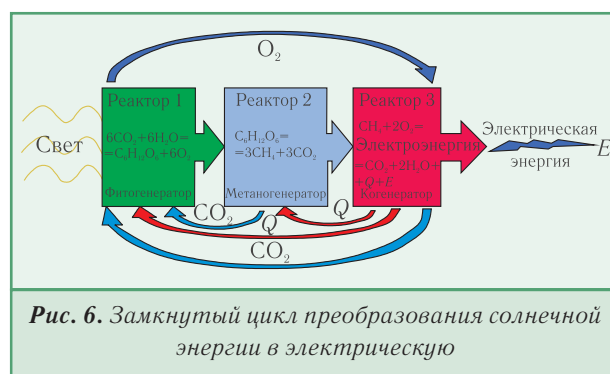
- 1) исключить необходимость создания наиболее трудоёмкого и дорогостоящего элемента — метанового реактора в виде герметичной ёмкости, а также многочисленного вспомогательного оборудования;
- 2) избежать транспортировки и подготовки исходного сырья, так как сама установка монтируется в месте наличия готового сырья;
- 3) проводить естественную очистку полученного биогаза для получения практически чистого биометана;
- 4) получать исходное биосырье, используя естественные имеющиеся биосообщества в природной среде обитания;
- 5) исключить необходимость использования дорогостоящих газопроводов.

Всё перечисленное позволяет ожидать значительно более низкой себестоимости получаемого по морскому проекту биометана по сравнению с традиционной метантенковой технологией. Если традиционная метантенковая технология обеспечивает себестоимость € 20-40 за 1000 нм<sup>3</sup> биометана, то морская технология позволит приблизить себестоимость биометана к себестоимости природного газа в месте его добычи.

### 6. ГЕЛИОБИОЭЛЕКТРОСТАНЦИЯ

Уникальные условия Азовского моря позволяют пойти дальше в организации более эффективного использования добываемого биогаза.

Разрабатывается принципиальная схема замкнутого цикла преобразования солнечной энергии в электрическую (рис. 6).



На рис. 6 изображены три последовательно расположенных реактора. В них осуществляются следующие процессы:



где  $h\nu$  — энергия кванта света;  $Q, E$  — теплота и

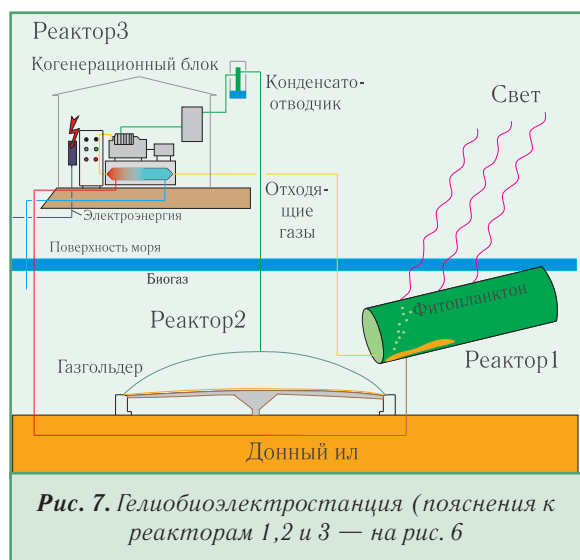


электрическая энергия, вырабатываемые в процессах когенерации.

Структура гелиобиоэлектростанции с замкнутым циклом преобразования солнечной энергии в электрическую изображена на рис. 7.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что Азовское море представляет собой гигантский естественный метановый генератор. По нашим оценкам, вся расчетная акватория моря, где есть илистые отложения, может выделять свыше 90 млрд. кубометров метана за сезон. Этот объем превышает годовое потребление природного газа в Украине.



Морской биогаз характеризуется высоким содержанием метана (более 90 %), низким — диоксида углерода (менее 10 %); в нём практически отсутствует сероводород при отборе газа с глубин более 1 м. Таким образом, при прохождении через морскую воду происходит естественная очистка и концентрирование биометана за счёт более высокой растворимости в воде  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ , чем  $CH_4$ .

Были определены реальные содержания органических веществ в донном иле Азовского моря. Можно ожидать генерации биогаза, превышающей  $30 м^3$  с одного квадратного метра поверхности моря за сезон.

Таким образом, очевидно, что биогаз из илистых отложений Азовского моря может быть включен в энергобаланс Украины. Результаты исследований важны для понимания проблем перехода на биоэнергетику в будущем и представляют интерес для компаний топливно-энергетического комплекса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Баадер В., Доне Е., Бренндерфер М. Биогаз: теория и практика. — М.: Колос, 1982. — 149 с.
2. Хрусталева Ю.П., Щербаков Ф.А. Позднечетвертичные отложения Азовского моря и условия их накопления. — Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1974. — 148 с.
3. Склярова М.К. Методика технологического контроля работы очистных сооружений городской канализации. — М.: Стройиздат, 1977. — 302 с.
4. Веб-ресурс Азовской научно-исследовательской станции: <http://secology.narod.ru/abtg.html>.
5. Сайт компании «Zorg biogas»: <http://zorgbiogas.ru>.

**Книги «Кислород...» делают бизнес успешным**

В трехтомнике «Кислород. История и современность» собраны лучшие статьи, опубликованные в журнале «Технические газы». В них отражены достижения в области создания оборудования для производства технических газов и реализации эффективных технологий на их основе.

По вопросам приобретения обращаться:  
 а/я 188, г. Одесса-26, Украина, 65026;  
 тел./факс: +380 48 777 00 87;  
 E-mail: [uasigma@paco.net](mailto:uasigma@paco.net);  
 Web: [www.uasigma.odessa.ua](http://www.uasigma.odessa.ua)