

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ СЕРОВОДОРОДА В ЧЕРНОМ МОРЕ***С.З. Байкара¹, И.Х. Фиген¹, А. Кале², Т.Н. Везироглу^{2,3}**¹Факультет химической инженерии, Технический университет Йылдыз
Топкапы, Стамбул, 34210, Турция

тел.: 90 533 435-65-50; факс: +90 212 449-18-95; e-mail: baykara@yildiz.edu.tr

²UNIDO-ICHET Стамбул, Турция³Институт чистой энергии, Университет Майами, Coral Gables, Флорида 33146, США

doi: 10.15518/isjaee.2019.01-03.049-055

Заключение совета рецензентов: 25.08.17 Заключение совета экспертов: 10.01.18 Принято к публикации: 18.04.18

Сульфид водорода – кислый газ – считается веществом, вредным для окружающей среды. В качестве промышленного побочного продукта его получают главным образом во время обработки топлива. В природе сульфид водорода встречается во многих газовых скважинах, а также в газовых гидратах и газонасыщенных отложениях, особенно на дне Черного моря, где 90 % морской воды насыщено анаэробными микроорганизмами.

Аноксические условия существуют в самых глубоких частях данного бассейна на протяжении почти 7 300 лет – их появление вызвано расслоением водной толщи по плотности вследствие значительного притока средиземноморских вод через Босфор около 9 000 лет назад. Предполагается, что в данном регионе H₂S генерируется серосодержащими бактериями со скоростью приблизительно 10 000 тонн в день, и это создает серьезную угрозу экологии, поскольку постоянно снижает количество живых организмов в Черном море. Поверхность раздела кислородно-водородных сульфидов расположена на глубине 150–200 м ниже поверхности, и в более глубоких слоях концентрация H₂S начинает равномерно расти до отметки 1 000 м и, наконец, достигает почти постоянного значения 9,5 мг/л на глубине 1 500 м.

Сульфид водорода потенциально обладает экономической ценностью, если и сера, и водород подлежат восстановлению. Исследовано несколько методов разложения H₂S, включая термический, термохимический, электрохимический, фотохимический и плазмохимический методы.

В настоящей работе изучается потенциал H₂S в Черном море как источника водорода, проводится оценка разработки известных технологий получения водорода из H₂S, инженерная оценка производства водорода из H₂S в Черном море посредством технологического проектирования на базе подхода, основанного на каталитическом термоллизе солнечной энергии. Возможность применения модульной установки рассматривается для целей крупномасштабного производства.

Ключевые слова: водород; сероводород; водородная энергия; производство водорода; разложение сульфида водорода; водород из Черного моря.

HYDROGEN FROM HYDROGEN SULPHIDE IN BLACK SEA**S.Z. Baykara^a, E.H. Figen^a, A. Kale^b, T. Nejat Veziroglu^{b,c}**^aChemical Engineering Department, Yildiz Technical University, Topkapı, Istanbul 34210, Turkey
tel.: 90 533 435 6550; fax: +90 212 449 1895; e-mail: baykara@yildiz.edu.tr^bUNIDO-ICHET Istanbul, Turkey^cClean Energy Research Institute, University of Miami, Coral Gables, FL 33146, USA

doi: 10.15518/isjaee.2019.01-03.049-055

Referred 25 August 2017 Received in revised form 10 January 2018 Accepted 18 April 2018

*Байкара С.З., Фиген И.Х., Кале А., Везироглу Т.Н. Получение водорода из сероводорода в Черном море / Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAE), 2019;01-03:49-55.

Ранее публиковалась в International Journal of Hydrogen Energy, 2007;32:1246-1250; <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.07.021>
Copyright © 2006, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.



Hydrogen sulphide, an acid gas, is generally considered an environmental pollutant. As an industrial byproduct, it is produced mostly during fuel processing. Hydrogen sulphide occurs naturally in many gas wells and also in gas hydrates and gas-saturated sediments especially at the bottom of the Black Sea where 90% of the sea water is anaerobic.

The anoxic conditions exist in the deepest parts of the basin since nearly 7300 years, caused by the density stratification following the significant influx of the Mediterranean water through the Bosphorous nearly 9000 years ago. Here, H_2S is believed to be produced by sulphur reducing bacteria at an approximate rate of 10 000 tons per day, and it poses a serious threat since it keeps reducing the life in the Black Sea. An oxygen–hydrogen sulphide interface is established at 150–200 m below the surface after which H_2S concentration starts increasing regularly until 1000 m, and finally reaches a nearly constant value of 9.5 mg/l around 1500 m depth.

Hydrogen sulphide potentially has economic value if both sulphur and hydrogen can be recovered. Several methods are studied for H_2S decomposition, including thermal, thermochemical, electrochemical, photochemical and plasmochemical methods.

In the present work, H_2S potential in the Black Sea is investigated as a source of hydrogen, an evaluation of the developing prominent techniques for hydrogen production from H_2S is made, and an engineering assessment is carried out regarding hydrogen production from H_2S in the Black Sea using a process design based on the catalytic solar thermolysis approach. Possibility of a modular plant is considered for production at larger scale.

Keywords: hydrogen; hydrogen sulphide; hydrogen energy; hydrogen production; hydrogen sulphide decomposition; hydrogen from Black Sea.



Турхан Н. Везироглу
T.N. Veziroglu

Сведения об авторе: д-р наук (теплообмен), профессор, президент Международной ассоциации водородной энергетики, член 18 научных организаций.

Образование: Городской профессиональный колледж, Имперский колледж науки и техники (Великобритания), Лондонский университет по специальности «машиностроение» (1946 г.); доктор наук по теплообмену (1951 г.).

Награды: лауреат нескольких международных наград.

Опыт работы: профессор, заведующий кафедрой технического факультета в университете Майами (1962–1979 гг.); директор Института чистой энергии (США), Coral Gables, Флорида (1974–2009 гг.); основатель и директор Международного центра технологий по водородной энергетике, Стамбул, Турция (2004–2007 гг.); почетный профессор университета Майами (2009 – по настоящее время); основатель и президент Международной ассоциации водородной энергетики (1976 – по настоящее время); почетный главный редактор Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE).

Область научных интересов: неустойчивость двухфазного потока; внутренняя теплопередача; солнечная энергия; глобальное потепление; экологические проблемы; возобновляемые источники энергии и система использования водородной энергии.

Публикации: более 350, редактор 160 книг и трудов конференций, соавтор книги «Солнечная водородная энергетика: сила, которая сохранит Землю».

Information about the author: Ph.D. in Heat Transfer, Professor, President of International Association for Hydrogen Energy, a member of 18 scientific organizations.

Education: the City and Guilds College, the Imperial College of Science and Technology, University of London with degrees in Mechanical Engineering, 1946, advanced studies in engineering, 1947; Ph.D. in Heat Transfer, 1951.

Awards: recipient of several international awards.

Experience: University of Miami, Engineering faculty, Department Chairman, Professor, 1962–1979; Clean Energy Research Institute, Coral Gables, FL, Director, 1974–2009; International Centre for Hydrogen Energy Technologies, Istanbul, Turkey, Founding Director, 2004–2007. University of Miami, Professor Emeritus, 2009–present. International Association for Hydrogen Energy, Founding President, 1976–present. Honorary Editor-in-Chief of the International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAEE).

Research interests: two-phase flow instabilities; interstitial heat transfer; solar energy; global warming; environmental problems; renewable energy sources and hydrogen energy system.

Publications: more than 350, editor of 160 books and proceedings, co-author of the book "Solar Hydrogen Energy: the Power to Save the Earth".



1. Введение

Водород широко используется в качестве химического сырья. Ожидается, что спрос на водород в качестве топлива и энергоносителя будет расти, поскольку этот элемент воспринимается как энергия будущего. Интерес к производству водорода из при-

родного сероводорода Черного моря растет вместе с усилиями по разработке технологий разложения H_2S , являющегося побочным продуктом топливной промышленности.

Объем H_2S , найденного в Черном море, образуется в глубоких бескислородных водах данного бассейна благодаря сульфатредуцирующим бактериям



[1]. Считается, что морская сера, ее биохимические характеристики и получаемые трансформации связаны с циклированием органического и неорганического углерода. Аноксичность обусловлена градиентом плотности, разделяющим более соленую воду на глубине от более пресных поверхностных слоев. Эта стратификация препятствует вертикальному перемешиванию [2]. После повышения уровня моря до порога Босфора около 9 000 лет назад из Средиземного в Черное море начался приток соленой воды, которая ранее была аэрированной солоноватой либо пресной. Толща притекающих вод с более высокой плотностью ушла на дно, распространяясь по глубоким участкам бассейна [3]. Вследствие этого постепенно установилась стратификация плотности, препятствуя вертикальной циркуляции и ограничивая попадание рас-

творенного кислорода в более глубокие воды, которые нес с собой поток средиземноморских вод. Аноксические условия установились в самой глубокой части бассейна почти 7 300 лет назад, а поверхность раздела $O_2 - H_2S$ продолжала медленно подниматься. Объем растворенного кислорода в бассейне ниже порога Босфора уменьшается вдвое примерно каждые 1 800 лет.

Взаимодействие кислорода и сульфидов сероводорода (окислительно-восстановительный слой) происходит на глубине 150 ÷ 200 м. Концентрация H_2S равномерно растет до уровня 1 000 м. После этого темпы роста замедляются, а на уровне 1 500 м концентрация H_2S почти постоянно равна 9,5 мг/л. Распределение температуры, солёности, растворенного кислорода и H_2S в толще воды приведено на рис. 1 (информация основана на измеренных данных [4]).

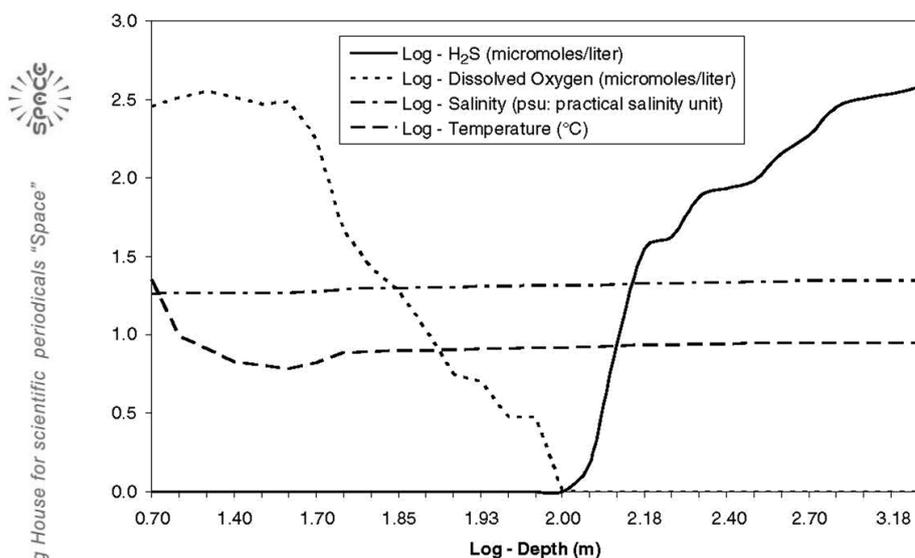


Рис. 1 – Вертикальное распределение температуры, солёности, растворенного кислорода и H_2S в водной толще Черного моря
Fig. 1 – Vertical distributions of temperature, salinity, dissolved oxygen and H_2S in the water column in Black Sea

В более глубоких аноксических слоях Черного моря могут существовать несколько многоклеточных высших форм жизни. Обилие и многообразие микроорганизмов довольно велико.

2. Краткая оценка методов

Несмотря на то, что сероводород имеется в огромных количествах, на данный момент не существует экономически целесообразного способа его разложения. Тем не менее, восстановление серы осуществляется путем частичного окисления с помощью процесса Клауса, в ходе чего также образуется низкокачественный пар с использованием теплоты реакции.

Существуют различные методы получения водорода путем разложения H_2S [5, 6], которые находятся на разных стадиях разработки. В настоящее время эти методы можно обобщенно классифицировать как термические, термохимические, электрохимические, фотохимические и плазмохимические. Многие из этих процессов имеют междисциплинарный характер, требуют наличия электрической энергии для

разложения H_2S и не являются пригодными для крупномасштабной эксплуатации из-за высокой стоимости электроэнергии.

Термическое каталитическое или некаталитическое разложение H_2S [7–13] общепризнано является самым прямым процессом получения водорода и серы из H_2S . Интеграция в технологический процесс характеристик, которые могут привести к сдвигу равновесия путем удаления продукта во время разложения, может повысить степень разложения и значительно улучшить показатели тепловых процессов. В обновленном подходе используется сверхadiaбатическое частичное окисление H_2S для получения водорода [14–16]. Термические процессы больше подходят для универсального использования на крупномасштабных производственных площадках [7].

3. Термолиз H_2S посредством солнечной энергии

Коммерческая технология получения водорода и серы из сероводорода пока не доступна. Процесс Клауса по восстановлению серы является основной

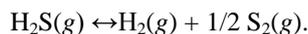
отраслевой технологией в сочетании с технологиями переработки хвостового газа.

Процесс разложения H_2S с использованием природного газа [7] и процесс сверхadiaбатического разложения H_2S , обусловленный частичным окислением, [16] для производства водорода и серы может в конечном счете стать серьезным конкурентом технологии Клауса, в которой происходит лишь рекуперация серой. Тем не менее, технологии, связанные с возобновляемыми источниками энергии, представляют интерес для настоящей работы, и, несмотря на обилие природного газа в черноморском регионе, потенциал солнечной и ветровой энергии можно использовать в целях снижения уровня загрязнения окружающей среды. Здесь H_2S появляется не только как результат работы предприятий по переработке топлива, но и генерируется естественным образом, и это можно определить, извлекая морскую воду с глубины 2 000 м.

Рассматривается автономный процесс каталитического термического разложения, работающий на солнечной энергии, для выработки тепловой энергии, которая требуется для производства водорода и серы из H_2S из Черного моря.

До сих пор не проводилось ни одного исследования высвобождения и/или переработки H_2S из вод Черного моря. Однако в предыдущем исследовании,

где подача H_2S была осуществлена непосредственным путем, максимальная конверсия в 15 % была достигнута экспериментально посредством каталитического разложения H_2S в интервале температур $893 \div 1\ 073\ K$ [17] с помощью солнечной тепловой энергии. Реакция разложения была реакцией второго порядка. Наименьшая энергия активации для прямой реакции была получена для (Co-Mo) сульфида и составила $59,5\ kJ/mol$. Для описания реакции термического разложения можно записать следующее упрощенное стехиометрическое уравнение:



На основе этого опыта и другой работы [18, 19] подготовлен предварительный проект гелиотермального процесса с использованием параболического концентратора чашеобразного типа. Что касается процесса относительно модуля установки, то можно увеличить мощность просто за счет увеличения количества модулей. Подробная информация о подходе к моделированию приведена в другом исследовании по термолитизу воды солнечной энергией [19]. Ожидается, что этот процесс будет функционировать примерно 2 000 часов в год и генерировать $600 \div 1\ 000\ kmol$ водорода и серы. На рис. 2 приведена упрощенная технологическая схема процесса.

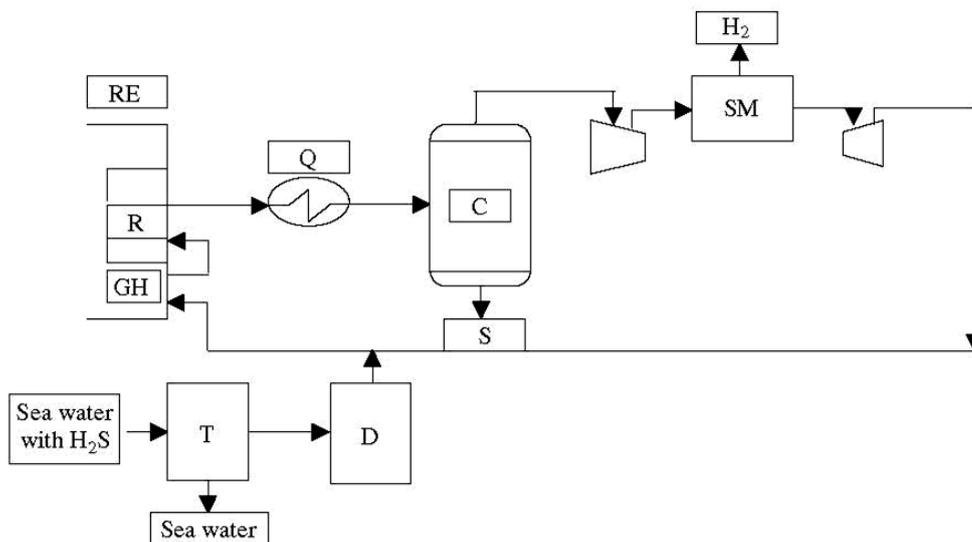


Рис. 2 – Упрощенная технологическая схема процесса термолитиза H_2S с использованием солнечной энергии для производства водорода и серы: С – конденсатор; D – осушитель; GH – нагреватель H_2S ; Q – гаситель; R – реактор; RE – светоприемник; SM – мембранный сепаратор; Т – резервуар для хранения морской воды

Fig. 2 – Simplified flow sheet of the solar H_2S thermolysis process for hydrogen and sulphur production: C – condenser; D – dehumidifier; GH – H_2S heater; Q – quencher; R – reactor; RE – solar receiver; SM – membrane separator; T – sea water storage tank

Поступающая морская вода хранится в герметичном резервуаре, а полученный H_2S осушается и отправляется в солнечный реактор для каталитического термолитиза. Газообразный продукт охлаждают, и сера улавливается в твердой форме. Оставшийся газ, содержащий водород и неразложившийся H_2S , пода-

ется в мембранный сепаратор. Отходящий газ рециркулируется. Реактор работает при температуре около $1\ 000\ K$ и $1\ atm$. Используется катализатор с низкой энергией активации (как в случае сульфида Co-Mo). Предполагаемый уровень конверсии составляет около 15 %.

4. Обсуждение полученных результатов

4.1. Процесс термического разложения

Подобную установку можно разместить на берегу Черного моря в том месте, где линия отметки 2 000 м проходит ближе всего к берегу [20, 21]. Выбранные батиметрические контуры Черного моря приведены на рис. 3. Исследования Черного моря периодически проводятся океанологами во время экспедиционных рейсов.

Ожидается, что местоположение установки будет обеспечено достаточной инсоляцией и солнечной радиацией [22, 23]. Интенсивность ветра и морских течений в регионе должна быть слабовыраженной [21, 23]. Желательна близость морских портов и шоссе. Большинство этих условий, по-видимому, имеется в турецкой Амасре (город с западной стороны мыса Керемпе, рис. 3) [21–23].

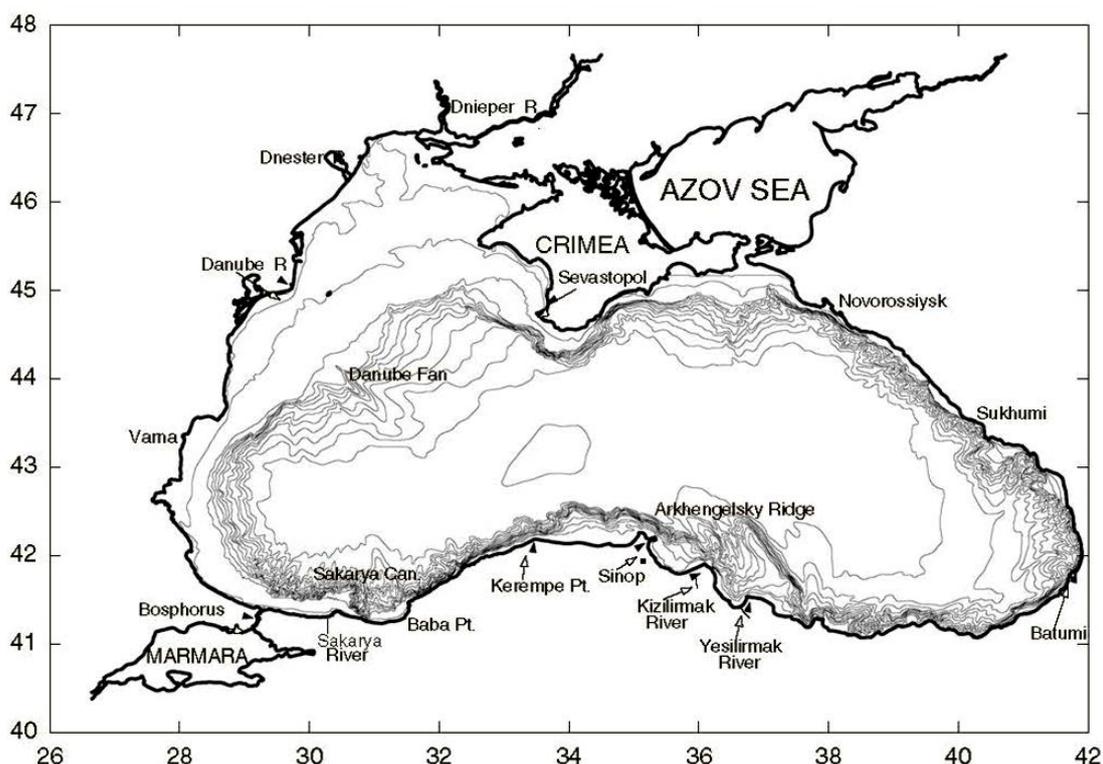


Рис. 3 – Батиметрия Черного моря [21]
Fig. 3 – The bathymetry of Black Sea [21]

Однако требуются дальнейшие исследования. Поскольку максимальная концентрация H_2S составляет около 380 микромоль на литр, для получения 1 моль H_2S в идеале требуется $2\ 632\ m^3$ воды. Накопление морской воды, высвобождение H_2S и его осушение могут проводиться независимо друг от друга в течение 24 часов, чтобы гарантировать наличие исходного сырья для процесса на солнечной энергии, воздействие которой ограничено только солнечными периодами.

В связи с этим данный процесс можно проводить на танкере с возможностью извлечения воды с глубины 2 000 м и ее хранения. Судно может перемещаться в регионы с высоким уровнем солнечной радиации и работать дольше, увеличивая годовые производственные мощности. Следовательно, стоимость производства уменьшится. Управление линией вса-

сывания воды потребует дополнительного внимания. Может пригодиться телескопическая структура. Полученные водород и серу можно периодически хранить и разгружать в соседних портах.

Другим термическим способом является сверх-адиабатическое разложение H_2S путем частичного окисления в пористом реакторе [6]. Считается, что эта технология обладает показателями себестоимости, аналогичными показателям технологии термического разложения H_2S с использованием природного газа [7], где данные касательно производства H_2 и S были весьма близки к данным по стоимости ведущей технологии парового риформинга метана (SMR) для производства водорода и технологии Клауса для производства серы. Этот процесс может проходить ежедневно и круглосуточно.

4.2. Водопровод

Проводится также отдельное предварительное исследование водопровода для извлечения морской воды с глубины ~ 2 000 м. В случае использования сифона применяется высокое давление (~196 атм). Однако сифон очень неудобен в работе и техобслуживании.

Более практичным вариантом было бы использование пучка сегментированных труб меньшей мощности, работающих отдельно друг от друга. В такой системе скорость потока воды можно очень легко варьировать. Кроме того, эксплуатация и техническое обслуживание будут проще и дешевле. Для этой цели могут быть использованы частично погружные стальные трубы с катодной защитой, хотя пластиковые трубопроводы также являются удовлетворительным вариантом.

Глубоководные испытания и технологии доступны благодаря использованию глубоководных отводящих трубопроводов муниципалитета Стамбула и нефтепроводов, которые недавно были проложены в Черном море. Обслуживанию водопровода не мешают проблемы, связанные с морской флорой и фауной (которых почти не осталось). Выпуск на поверхность бескислородных вод после удаления H_2S может повлиять на жизнь флоры и фауны в верхнем 150-метровом слое моря. В качестве решения этого вопроса можно использовать глубоководный выпуск воды.

5. Экономические соображения

В настоящее время не существует ни одной коммерческой технологии производства водорода и серы из H_2S . Любая новая технология будет опираться на признанный процесс SMR для производства водорода и известный процесс Клауса для восстановления серы. Затраты на поставку водорода, производимого с помощью SMR, объемом $220 \div 1\ 000$ кмоль H_2 /сут могут быть низкими и составлять приблизительно $6 \div 4,7$ \$ / ГДж [7].

Предварительные данные о стоимости производства водорода и технологического проектирования в настоящем исследовании, по-видимому, на порядок превышают диапазон показателей SMR и новых технологий термического разложения H_2S [7, 16]. Ожидается, что после включения в смету водопроводов и отводящих трубопроводов стоимость производства увеличится в несколько раз. Поскольку трубопровод является связующим звеном всех проектов любого процесса разложения H_2S из Черного моря, то его нельзя включать в капитальные вложения при сопос-

тавлении различных процессов получения отходящего газа.

В данном случае основной целью является очистка вод Чёрного моря от сероводорода и превращение этого экологически опасного газа в более полезные вещества, такие как водород и сера, которые могут иметь экономическую ценность.

6. Заключение

Поскольку H_2S является загрязняющим веществом, а также источником водорода и серы, разработка технологии его разложения будет способствовать достижению глобальных целей в области снижения уровня загрязнения окружающей среды, сокращения отходов и более эффективного использования ресурсов. Попытка получения водорода из сероводорода, который генерируется в глубинах Черного моря, может рассматриваться как использование ресурсов.

Снижение уровня H_2S само по себе не является решением проблемы аноксичности в Черном море, однако эта технология в значительной мере повысит устойчивость флоры и фауны в оксигенированном верхнем слое воды.

Новой технологии, направленной на сокращение уровня загрязнения, возможно, придется конкурировать с уже имеющимися отраслевыми решениями, однако стремление к использованию ресурсов дает гораздо больше перспектив, поскольку на выбор технологии может влиять источник H_2S , его концентрация и температура, мощность установки, локальный спрос на энергию, экологические нормы и технические ограничения.

Несмотря на то, что разрабатываются различные методы (термические, термохимические, электрохимические, фотохимические и плазмохимические), ни один из них не может считаться коммерчески эффективным. Вопрос открыт для широкого изучения. Возможность получения водорода из H_2S в Черном море будет оставаться нереализованной до тех пор, пока не будет разработана соответствующая технология. Экологические аспекты такой деятельности также нуждаются в изучении.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Государственной метеорологической организации и муниципалитету Стамбула.

Acknowledgements

Information provided by the State Meteorological Organisation and the Municipality of Istanbul are gratefully acknowledged.



References

- [1] Jannasch H.W., Truper H.G., Tuttle J.H. Microbial sulphur cycle in Black Sea. In: Degens E.T., Ross D.A., editors. The Black Sea—geology chemistry and biology. Tulsa, Oklahoma: American Association of Petroleum Geologists; 1974.
- [2] Brewer P.G., Spencer D.W. Distribution of some trace elements in Black Sea and their flux between dissolved and particulate phases. In: Degens E.T., Ross D.A., editors. The Black Sea—geology, chemistry and biology. Tulsa, Oklahoma: American Association of Petroleum Geologists; 1974.
- [3] Deuser W.G. Evolution of anoxic conditions in Black Sea during Holocene. In: Degens E.T., Ross D.A., editors. The Black Sea—geology, chemistry and biology. Tulsa, Oklahoma: American Association of Petroleum Geologists; 1974.
- [4] Tugrul S. Private communication. Middle East Technical University, Institute of Marine Sciences, Mersin Turkey, 16 February 2004.
- [5] Zaman J., Chakma A. Production of hydrogen and sulphur from hydrogen sulphide. *Fuel Process Technol.*, 1995;41:159–98.
- [6] Luinstra E. H₂S: a potential source for hydrogen. *Sulphur*, 1996;244: 37–47.
- [7] Cox B.G., Clarke P.F., Pruden B.E. Economics of thermal dissociation of H₂S to produce hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1998;23(7):531–44.
- [8] Farajl F., Safarik I., Strausz O.P., Yildirim E., Torres M.E. The direct conversion of hydrogen sulfide to hydrogen and sulphur. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1998;23(6):451–6.
- [9] Kaloidas V.E., Papayannakos N.G. Hydrogen production from the decomposition of hydrogen sulphide. Equilibrium studies on the system H₂S/H₂/Si_i (i = 1, . . . , 8) in the gas phase. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1987;12(6):403–9.
- [10] Kaloidas V., Papayannakos N. Kinetics of thermal noncatalytic decomposition of hydrogen sulphide. *Chem. Eng. Sci.*, 1989;44(11): 2493–2500.
- [11] Berk D., Heidemann R.A., Svrcek W.Y., Behie L.A. Thermodynamic analysis of the thermochemical decomposition of H₂S in the presence of iron sulphide. *Canad. J. Chem. Eng.*, 1991;69:944–52.
- [12] Kotera, et al. US Patent No. 4039613; 1977.
- [13] Edlund D.J., Pledger W.A. Thermolysis of hydrogen sulphide in a metal membrane reactor. *J. Membr. Sci.*, 1993;77(2–3):255–63.
- [14] Weinberg F.J. Combustion in heat-recirculating burners. In: Weinberg F.J., editor. Advanced combustion methods. New York: Academic Press; 1986. p. 183–236.
- [15] Hanamura K., Echigo R., Zhdanok S.A. Superadiabatic combustion in a porous medium. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1993;36(13):3201–9.
- [16] Slimane R.B., Lau F.S., Dihu R.J., Khinkis M., Bingue J., Saveliev A., Fridman A., Kennedy L. Production of hydrogen by superadiabatic decomposition of hydrogen sulfide. Proceedings of the 2002 U.S. DOE hydrogen program review NREL/CP-61032405.
- [17] Bishara A., Salman O.A., Khraishi N., Marafi A. Thermochemical decomposition of hydrogen sulfide by solar energy. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1987;12(10):679–85.
- [18] Baykara S.Z. Experimental solar water thermolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004;29(14):1459–69.
- [19] Baykara S.Z., Bilgen E. An overall assessment of hydrogen production by solar water thermolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1989;14(12):881–91.
- [20] Ross D.A., Uchupi E., Prada K.E., MacIlvaine J.C. Bathymetry and microtopography of Black Sea. In: Degen E.T., Ross D.A., editors. The Black Sea-geology chemistry and biology. Tulsa, Oklahoma: American Association of Petroleum Geologist; 1974.
- [21] Besiktepe S., Lozano C.J., Robinson A.R. On the Summer Mesoscale Variability of the Black Sea. *J. Mar. Res.*, 2001;59(4):475–515.
- [22] Icmeli F., Ozil E., Baykara S.Z., Sert M. Evaluation of meteorological data and determination of solar potential of Turkey. *Third Turkish Energy Congress: Ankara*; 1978.
- [23] Asar M. Private communication. State Meteorology Organisation, Ankara, 24 February 2004.

