РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ОТДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИКИ, МАШИНОСТРОЕНИЯ, МЕХАНИКИ И ПРОЦЕССОВ УПРАВЛЕНИЯ РАН

ДАГЕСТАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР РАН

НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО НЕТРАДИЦИОННЫМ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫМ ИСТОЧНИКАМ ЭНЕРГИИ ОЭММПУ РАН

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ГЕОТЕРМИИ

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОСВОЕНИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ЭНЕРГОРЕСУРСОВ

материалы
VI Школы молодых ученых им. Э.Э.Шпильрайна

Махачкала 2013

При поддержке Российского Фонда
Фундаментальных Исследований
Грант № 13-08-06833-моб_г

ББК 31.4 + 31.6
УДК 620.91 + 620.92
А-43

Печатается по решению Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН

Редакционно-издательский совет:
дтн Алхасов А.Б., дтн Попель О.С., дтн Баранов Д.А., кхн Каймаразов А.Г., ктн Кобзаренко Д.Н., дфмн Мейланов Р.П., дфмн Рамазанов М.М.

Рецензенты:
Беренгартен М.Г. – Заместитель директора Института инженерной экологии и химического машиностроения Московского государственного машиностроительного университета (МАМИ), профессор.
Ашурбеков Н.А. - проректор Дагестанского государственного университета, профессор

Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов // Материалы VI Школы молодых ученых имени Э.Э.Шпильрайна. 23-26 сентября 2013г. / Под ред. д.т.н. А.Б.Алхасова - Махачкала: ИП Овчинников (АЛЕФ), 2013. – 416с.

В материалах VI Школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» опубликованы обзорные доклады и лекции ведущих специалистов, а также доклады и выступления молодых ученых, аспирантов, по различным проблемам освоения возобновляемых источников энергии.

Для научных работников, педагогов, молодых специалистов, аспирантов и студентов энергетических специальностей.

ISBN 978-5-4242-0156-1

© Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, 2013
© Коллектив авторов

от редактора

ПРЕДИСЛОВИЕ

Стали доброй традицией организация и проведение крупных научных академических форумов, посвященных фундаментальным задачам возобновляемой энергетики, на земле Дагестана, на базе Института проблем геотермии – недавно отметившего свое 30-тилетие – единственного научного учреждения в структуре Отделения энергетики, машиностроения, механики и процессов управления РАН, непосредственно занимающегося теоретическими и экспериментальными исследованиями в области геотермальной энергетики.

За прошедшие годы институт сформировался в научную организацию, в которой трудится около 100 работников. Наличие высококвалифицированного научного (21 доктор наук и 26 кандидатов наук из 50 научных сотрудников) и инженерно-технического персонала позволяет институту успешно решать на современном уровне фундаментальные и практические задачи геотермальной энергетики, механики, теплофизики, прикладной математики, геофизики, химической технологии минерализованных и пресных подземных вод.

С 2010г. Школа молодых ученых носит имя Эвальда Эмильевича Шпильрайна (1926-2009гг.) – члена-корреспондента РАН, в разные годы руководителя Отделения энергетики и энерготехнологии Института высоких температур РАН, профессора, руководителя кафедры Московского энергетического института, председателя Научного совета РАН по нетрадиционным возобновляемым источникам энергии, председателя Национального комитета РАН по теплофизическим свойствам веществ, доктора технических наук, профессора Московского физико-технического института, заслуженного деятеля науки РФ.

Основными направлениями работы VI Школы 23-26 сентября 2013г. станут освещение, анализ современного состояния и прогноз перспективных направлений в разработке научных технологий освоения ВИЭ в нашей стране и за рубежом, прозвучавшие в обзорных докладах и лекциях ведущих ученых и специалистов и выступления молодых ученых, аспирантов, студентов по наиболее актуальным проблемам теории и прикладным аспектам, прежде всего геотермальной энергии в сочетании с солнечной энергией, энергией ветра, места ВИЭ в топливно-энергетическом балансе страны и ее регионов.

Сборник материалов включает 60 обзорных лекций и докладов ведущих специалистов, выступлений молодых ученых, работающих в области ВИЭ. Заявки на участие в работе VI Школы поступили от ученых и специалистов ведущих отечественных и мировых научных, и образовательных центров, в том числе из Москвы, Петропавловска-Камчатского, Астрахани, Казани, Болдер (США) и др.

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ В МИРЕ И В РОССИИ

Попель О.С., Фортов В.Е.

ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН;
125412, г. Москва, ул. Ижорская, 13 стр.2; e-mail: o_popel@mail.ru

Введение. Природные возобновляемые источники энергии (ВИЭ): биомасса (дрова, хворост), ветер, солнечное излучение, водные потоки, наряду с мускульной силой людей и животных, были основными источниками энергии, применяемыми человеком в натуральном хозяйстве на ранних этапах развития цивилизации. Однако технологии и соответствующие технические устройства для их использования (очаги, мельницы, сушилки и т.п.) в то время были примитивными и позволяли получать тепло и механическую энергию лишь в малых количествах.

Промышленная революция, начавшаяся в середине XIX века и характеризовавшаяся переходом от ручного труда к машинному, базировалась в основном на сжигании угля и древесной биомассы, вклад которых в начале XX века в структуру мирового потребления энергоресурсов достиг соответственно около 60 и 40% [1].

Освоение технологий нефте- и газодобычи в XX веке стало приводить к постепенному снижению вкладов биомассы и угля в мировой энергетический баланс, и к началу 70-х годов прошлого века нефть стала основным энергоресурсом, используемым человечеством. Ее вклад в энергетический баланс в это время достиг исторического максимума около 47%. При этом относительная доля угля снизилась до 25%, а биомассы до 12%. Оставшаяся часть баланса (около 16%) стала покрываться все более широко используемым природным газ.

«Энергетический кризис» 70-х годов дал толчок к пересмотру энергетических стратегий развития многих стран. Стало ясно, что нефть не может быть надежной долговременной основой развития мировой энергетики и необходимо диверсифицировать используемые первичные источники энергии. Начавшееся активное развитие атомной энергетики в мире резко замедлилось в связи с Чернобыльской катастрофой (1986 г.) и другими авариями на атомных электростанциях.

Наряду с энергетическими проблемами в мире стала нарастать озабоченность уровнем воздействия человека на окружающую среду. В 1992 году была принята Рамочная конвенция ООН об изменении климата (РКИК) [2], признавшая существование проблемы изменения климата, являющейся в значительной мере результатом антропогенной деятельности. Во многих странах начались активные исследования и разработки по поиску новых более экологически безопасных источников энергии и технологий их преобразования, к которым, в первую очередь, относятся природные ВИЭ.

Следует отметить, что наибольший интерес к ВИЭ, сопровождавшийся ростом финансирования исследований и разработок в этой области как из

государственных бюджетов, так и частными компаниями, в том числе энергетическими, был проявлен странами, находящимися в сильной зависимости от импорта традиционных энергоресурсов (страны Европейского Союза, США, Япония, позднее Китай и др.).В относительно короткие сроки к началу нового века были достигнуты значительные успехи в коренном улучшении энергетических и технико-экономических показателей различных технологий преобразования ВИЭ в полезные для человека виды энергии: тепло, электричество, холод, новые виды печного и моторного топлива. Многие технологии энергетического использования ВИЭ приблизились к порогу конкурентоспособности с традиционными технологиями, базирующимися на традиционных органических энергоресурсах, а в некоторых благоприятных условиях, практических приложениях и регионах превзошли этот порог. Вследствие интенсивных разработок и освоения промышленных технологий стоимость энергии и биотоплива, производимых с помощью ветроустановок, фотоэлектрических преобразователей, солнечных тепловых, геотермальных и биоэнергетических установок, удалось снизить в разы (рис. 1)[3].

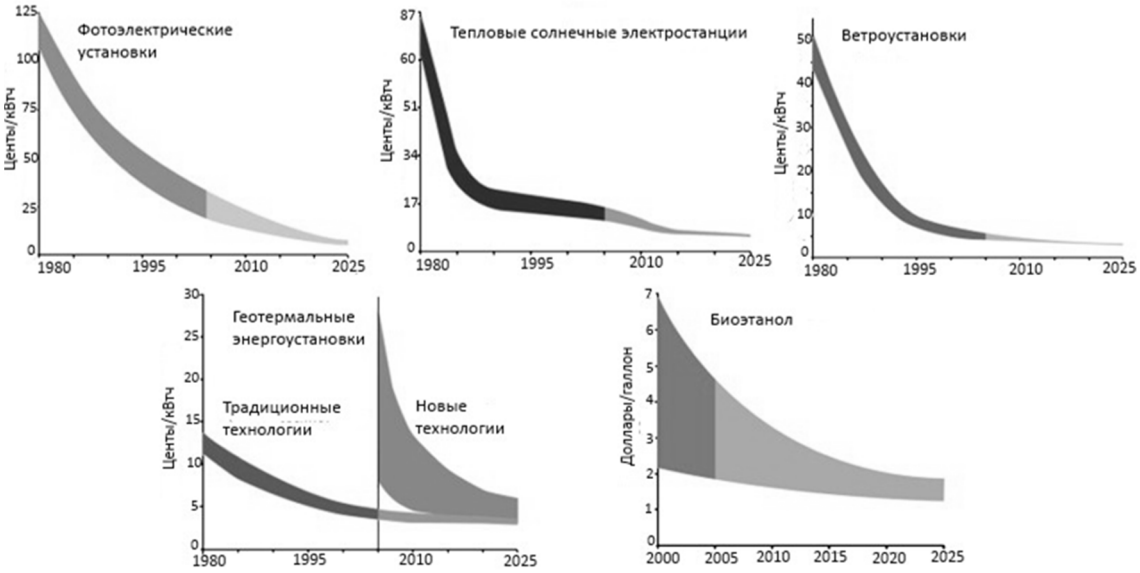


Рис.1. Тенденции изменения стоимости энергии от различных возобновляемых источников энергии (в ам. центах 2005 г.), [3]

Это дало основание рассматривать возобновляемую энергетику как один из ключевых трендов развития мировой энергетики, способных содействовать решению глобальных энергетических и экологических проблем человечества, обусловленных неуклонным ростом населения и растущим потреблением энергии, которое к 2020 году по прогнозам возрастет до 18…20 млрд. т н.э. в год [4] (1 т н.э. = 44,76 ГДж или 10^7 ккал).

Обобщенные показатели современного развития ВИЭ в мире. Существует два отличающихся методических подхода к определению возобновляемых источников энергии и учету их в энергетических балансах. В общем случае термин «возобновляемые источники энергии» применяется по отношению к тем источникам энергии, запасы которых восполняются естественным образом, прежде всего, за счет поступающего на поверхность Земли потока энергии солнечного излучения, и в обозримой перспективе являются практически неисчерпаемыми. Это, в первую очередь, сама солнечная энергия, а также ее производные: энергия ветра, энергия различных видов биомассы, рост которой связан с процессами фотосинтеза, энергия водных потоков, морских волн,

низкопотенциальное тепло окружающей среды и т.п. К возобновляемым источникам энергии относят также геотермальное тепло, поступающее на поверхность Земли из ее недр, энергию морских приливов, обусловленных, прежде всего, гравитационным взаимодействием Земли и Луны, а также некоторые источники энергии, связанные с жизнедеятельностью человека (органические отходы промышленных и сельскохозяйственных производств, бытовые отходы и т.п.). В принципе, источником энергии является любая система, не находящаяся в равновесии с окружающей средой, и в этой связи набор потенциальных источников возобновляемой энергии весьма широк.

При таком общем подходе в энергетическом балансе, безусловно, следует учитывать и давно уже используемые гидроэлектростанции, суммарная мощность которых в мире составляет около 990 ГВт и на которых вырабатывается около 3700 ТВтч электроэнергии в год. Все еще довольно широко во многих странах, прежде всего в развивающихся, в энергетических целях применяется традиционная биомасса (дрова, хворост и т.п.), вклад которой в суммарный мировой энергетический баланс сегодня оценивается примерно в 9,3%. С учетом этих источников энергии ВИЭ сегодня обеспечивают значительный вклад в мировое потребление энергии, оцениваемый около 19% (рис. 2) [5]. Остальная часть мирового энергобаланса покрывается традиционными ископаемыми органическими топливами – 78% (уголь, газ, нефть) и ядерной энергией – около 3%.

Если отдельно рассматривать только производство электроэнергии, как наиболее эффективного энергоносителя, определяющего уровень технологического развития стран [4], то в этом случае вклад всех видов ВИЭ в мировое производство электроэнергии составляет около 22%, из них на гидроэнергетику приходится около 17%, а на другие ВИЭ несколько больше 5% (рис. 3) [5].

Следует однако отметить, что гидроэнергетический потенциал крупных рек в мире освоен уже примерно на треть, причем неосвоенная его часть сосредоточена преимущественно в развивающихся странах, и дальнейшее развитие крупной гидроэнергетики ограничено в том числе экологическими ограничениями (затопление больших территорий и т.п.).

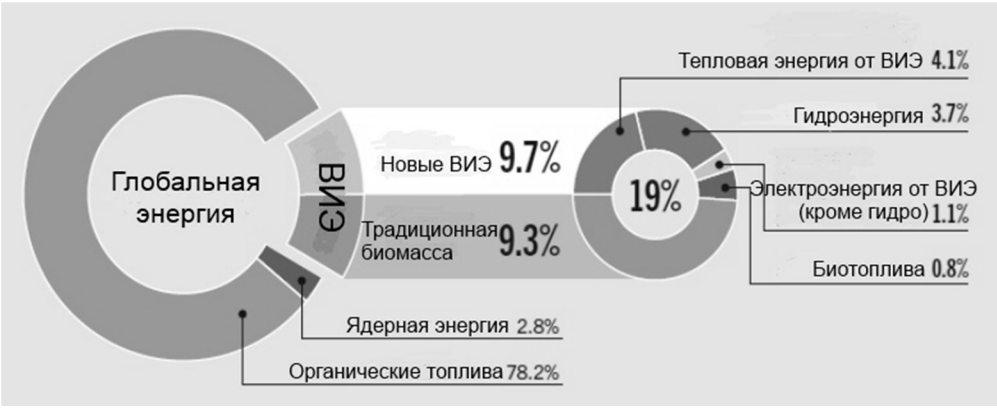


Рис.2. Вклад традиционных и нетрадиционных ВИЭ в глобальное потребление энергии в 2011 г. (данные REN21 [5])

Потребление традиционной биомассы в мире неуклонно сокращается в связи с переходом на более совершенные технологии теплоснабжения и приготовления пищи. Таким образом, расширение масштабов освоения ВИЭ в мире сегодня связывается лишь с относительно новыми технологиями их

энергетического использования, и среди специалистов преобладает второй подход, при котором к ВИЭ относят только новые технологии, а крупные ГЭС мощностью более 25 МВт и традиционная биомасса, используемая для теплоснабжения и приготовления пищи, из рассмотрения исключаются.

В то время как традиционная энергетика, базирующаяся на ископаемых органических энергоресурсах, с начала XXI века в среднем в мире росла с темпом всего 1,5…2% в год, новые технологии ВИЭ в это же время развивались со средними темпами в десятки процентов в год (рис. 4) [5].

Рис.3. Вклад возобновляемых источников энергии в мировое производство электроэнергии в конце2012 г. (данные REN21 [5])

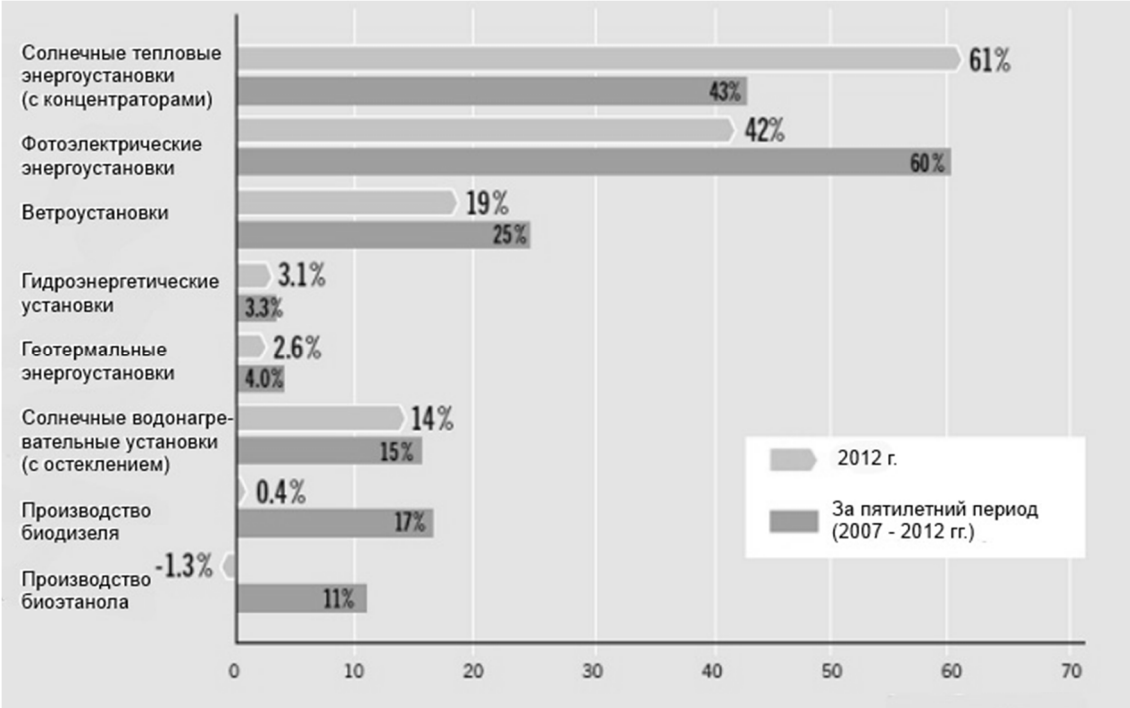


Рис.4. Средние годовые темпы роста мощности энергоустановок на ВИЭ и производства биотоплив в 2007–2012 гг.(данные REN21 [5])

Столь высокие темпы проникновения ВИЭ на крайне инерционный энергетический рынок, новые технологии на который пробиваются десятилетиями, свидетельствуют о том, что возобновляемая энергетика становится все более серьезным «игроком» и заслуживает пристального внимания.

Вывод о том, что новые технологии преобразования ВИЭ сделали заявку на то, чтобы претендовать на серьезные роли в будущей мировой энергетике, подтверждается непрерывным ростом инвестиций в данный сектор энергетики, которые в 2011 году достигли 279 млрд. долларов США (рис. 5) [4] и в отличие от инвестиций в другие сектора мировой экономики не претерпели заметного спада вследствие мирового финансово-экономического кризиса 2008 года. По сравнению с 2011 годом в 2012 году инвестиции в ВИЭ несколько уменьшились, что объясняется тем, что удельная стоимость оборудования (прежде всего фотоэлектрических преобразователей и ветроустановок) за год значительно снизилась (ввод в эксплуатацию новых энергоустановок на ВИЭ в 2012 году составил 85 ГВт, в то время как в 2011 г. 80 ГВт).

Страны-лидеры по инвестициям в ВИЭ включают Китай, США, Германию, Италию и Индию. Инвестиции Китая в 2011 году составили 51, США – 48, Германии – 31 (большая часть из них была инвестировано в малую распределенную энергетику на ВИЭ, в основном в крышные фотоэлектрические установки), Италии 29, Индии 12 млрд. долларов США. Максимальные темпы роста инвестиций в ВИЭ в 2010 году по отношению к 2009 году имели место в Италии (248%), США (58%) Канаде (47%), Бельгии (40%), Китае (28%), Индии и Бразилии (по 25%).

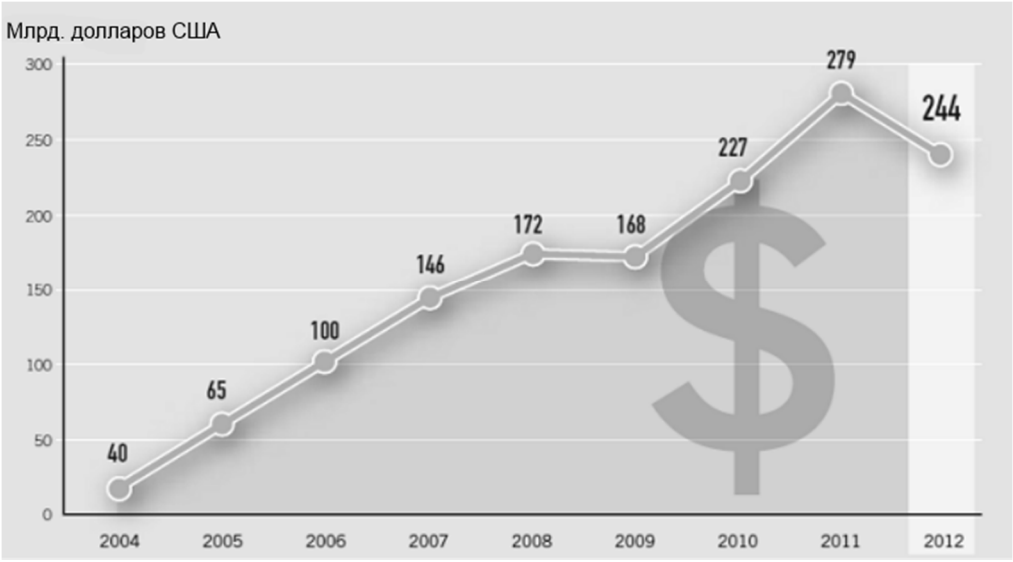


Рис.5. Рост инвестиций в развитие новых ВИЭ (данные REN21 [5])

Наибольшие инвестиции в 2012 г. отмечены в солнечной энергетике – 140 млрд. долларов США и ветроэнергетике – более 80 млрд. долларов США. В солнечной энергетике инвестиции были направлены прежде всего на создание крышных фотоэлектрических установок в Германии, Италии и Великобритании, а также на строительство нескольких солнечных тепловых электростанций в Испании и в США.

Интегральные показатели развития возобновляемой энергетики в мире в период с 2010 по 2012 год приведены в Табл. 1 [5].

В 2011 году суммарная установленная мощность энергоустановок на ВИЭ достигла 480 ГВт и почти в полтора раза превысила суммарную мощность действующих в 32 странах мира 439 ядерных энергетических реакторов равную 340 ГВт.

Сегодня 138 стран мира сформулировали целевые индикаторы по развитию ВИЭ на период до 2020 года и на более дальнюю перспективу. В большинстве

случаев в течение ближайших 10 лет планируется достичь вклада ВИЭ в энергобалансы на уровне от 10 до 30%. Наиболее амбициозные целевые индикаторы приняты в Европейском Союзе (рис. 6) [5].

Следует еще раз подчеркнуть, что в большинстве стран-лидеров ускоренное освоение ВИЭ осуществляется при определяющей государственной политической, законодательной и прямой финансовой поддержке. Наиболее распространенной формой стимулирования развития ВИЭ в области электрогенерирующих установок являются так называемые FIT- тарифы (feed-intariffs) и RPS – стандарты (renewableportfoliostandards).

Таблица 1. Показатели развития ВИЭ в мире

	2010 г.	2011 г.	2012 г.
Инвестиции в развитие ВИЭ, млрд. долларов США	227	279	244
Мощность энергоустановок на ВИЭ (без ГЭС), ГВт	315	395	480
Мощность энергоустановок на ВИЭ (с учетом ГЭС), ГВт	1250	1355	1470
Мощность ГЭС, ГВт	935	960	990
Производство энергии на биоэнергетических установках, ГВтч	313	335	350
Мощность фотоэлектрических энергоустановок, ГВт	40	71	100
Мощность солнечных тепловых электростанций (с концентраторами), ГВт	1.1	1,6	2,5
Мощность ветроустановок, ГВт	198	238	283
Тепловая мощность солнечных водонагревателей, $ГВт_{(т)}$	195	223	255
Производство биоэтанола, млрд. л/год	85	84,2	83,1
Производство биодизеля, млрд. л/год	18,5	22,4	22,5
Количество стран приявших долгосрочные программы развития ВИЭ	109	118	138

Суть этих стимулирующих экономических мер состоит в следующем. FIT-тарифы – это специально установленные повышенные тарифы на электроэнергию, закупаемую от энергоустановок на ВИЭ, и обеспечивающие рентабельность генерации энергии. Они действуют в 65 странах и дифференцируются по типам и мощностям энергоустановок, утверждаются на длительный срок (10…20 лет) и, как правило, постепенно снижаются из года в год с учетом развития технологий. Так в Германии такие тарифы впервые были введены в 2000 г. и действуют с небольшими коррективами, внесенными в 2010 г., по настоящее время. За это время с учетом развития и удешевления оборудования они для фотоэлектрических установок были снижены более чем в два раза до менее 17…18 Евро-центов/кВтч.

Электроэнергия от фотоэлектрических установок несмотря на существенное снижение их стоимости за последние годы остается пока самой дорогой среди энергоустановок, использующих ВИЭ. Поэтому FIT-тарифы на электроэнергию от других установок устанавливаются на более низком уровне. Интересно отметить, что принятые в Испании несколько завышенные для ее климатических условий тарифы привели к буму в строительстве солнечных энергоустановок, и вместо ожидаемых 400 МВт к 2012 году были введены энергоустановки установленной мощностью около 3 ГВт. В результате, в 2012

году прием новых заявок на установление FIT-тарифов для солнечных установок был временно приостановлен. Тарифы продолжают действовать только для созданных или уже начатых в строительстве энергоустановок.

Среди наших ближайших соседей FIT-тарифы для ВИЭ были приняты в сентябре 2008 году на Украине. Закон гарантирует беспрепятственный прием выработанной электроэнергии в сеть от малых ГЭС мощностью до 10 МВт, ветровых, фотоэлектрических, геотермальных энергоустановок, а также от установок, работающих на биомассе. В октябре 2012 года утверждены следующие тарифы (Евро-цент/кВтч): для малых ГЭС – 8; для солнечных установок - 48; - для биомассы - 13; для ветростановок 12.

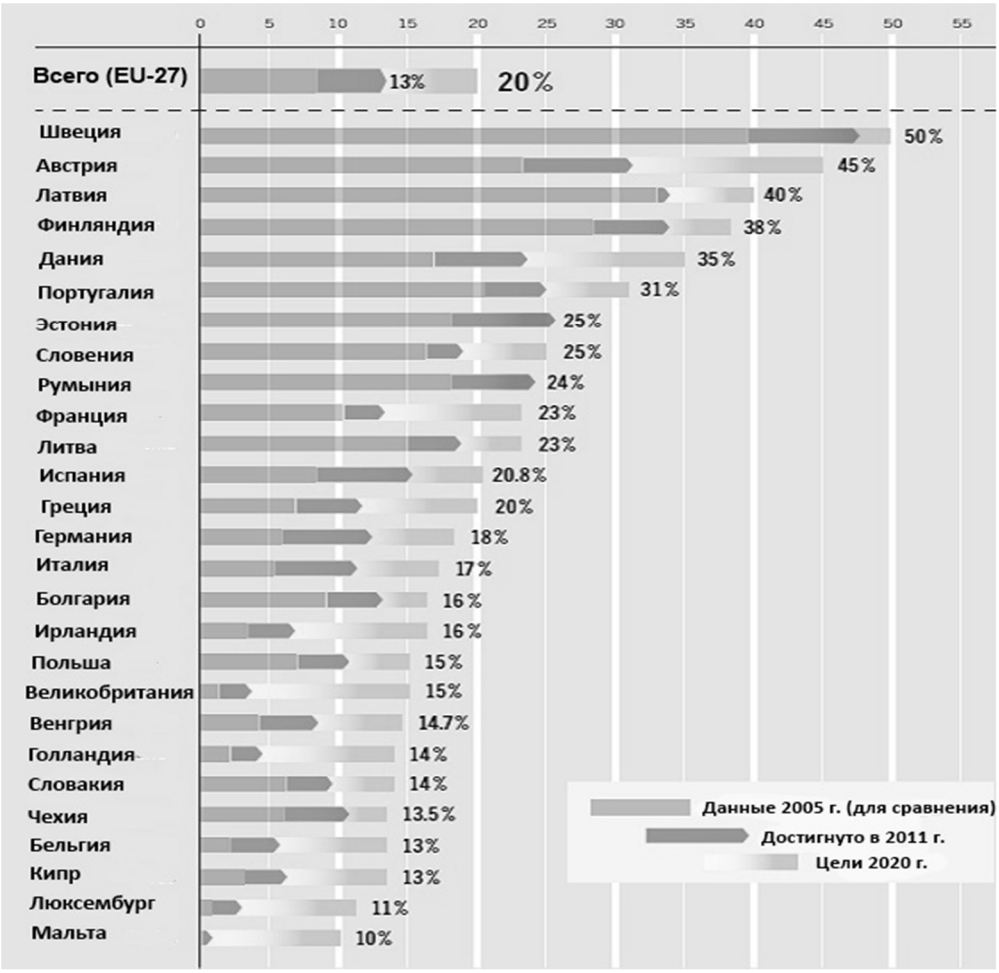


Рис.6. Достигнутые в 2005 и в 2011 гг. показатели по вкладу ВИЭ в конечное потребление энергии в странах ЕС и цели на 2020 г. (данные REN21 [5])

По данным Агентства по энергоэффективности и энергосбережению Украины в результате введения мер стимулирования установленная мощность электростанций на ВИЭ без учета больших ГЭС в конце2012 г. превысила 0,6 ГВт, хотя ранее этот показатель планировалось достичь только в 2015 году. Годовое производство электроэнергии на таких электростанциях достигнет 1 млрд. кВтч в 2012, а не в 2015-м, как предусмотрено проектом энергостратегии. Прогнозируется, что Украина к 2020 году сможет увеличить долю электроэнергии из ВИЭ в общем объеме производства до 12%, а к 2030 году – до 15%.

Другим распространенным и используемым в 18 странах и в ряде штатов США, Канады и Индии механизмом управления развитием ВИЭ являются так называемые RPS – стандарты или квоты, которые утверждаются правительствами

и налагают обязательства на энергетические компании, группы компаний или потребителей энергии обеспечить заданную долю ВИЭ либо по установленной мощности, либо по объему производства или потребления электроэнергии. Так в Израиле в 2011 году был принят закон, предписывающий ввести к 2014 г. в стране 110 МВт автономных энергоустановок на ВИЭ, 800 МВт ветровых установок, 460 МВт крупных солнечных и 210 МВт биогазовых или работающих на отходах сетевых электрогенерирующих систем. Обычно данный «административный» механизм управления сочетается с рыночным механизмом торговли «зелеными сертификатами», обеспечивающим привлечение средств на реализацию проектов.

Следует отметить, что стимулируемое теми или иными методами ускоренное развитие ВИЭ в ряде стран не всегда находит поддержку и населения, и бизнеса. Принимаемые правительствами политические решения часто вызывают недовольство энергетических компаний, вынужденных из-за предусмотренной законами обязательности приема в сеть «дорогой» электроэнергии, выработанной установками на ВИЭ, сокращать производство энергии на более экономичных традиционных электростанциях, а в ряде случаев и полностью закрывать их. Кроме того при значительной доли ВИЭ в генерации энергии (особенно от нестабильных ветровых и солнечных источников) возникают проблемы по обеспечению стабильных параметров качества сетевой электроэнергии (напряжение, частота), что требует дополнительных затрат. Реализация программ по развитию ВИЭ в конечном итоге приводит и к повышению тарифов на электроэнергию для потребителей, что также не может не вызвать определенного недовольства.

Так, например, в Германии, наиболее интенсивно развивающей ВИЭ, по расчетным данным немецких операторов электрических сетей (Germantransmissionsystemoperators (TSOs)) [6] в 2012 году на потребителей энергии легла дополнительная финансовая нагрузка в объеме 14,1 млрд. Евро, что привело к увеличению тарифа на электроэнергию на 3,53 Евро-цента/кВтч. Для семьи из 3 человек, потребляющей в среднем 3500 кВтч/год, связанные с национальной программой развития ВИЭ дополнительные платежи составили около 124 Евро в год или около 10 Евро в месяц.

Вместе с тем многие страны продолжают проявлять большое внимание развитию ВИЭ и тратят на них немалые средства. Как отмечалось выше, лидерами в практическом освоении ВИЭ являются прежде всего страны Европы, Китай, Индия и некоторые другие, которые сегодня находятся в сильной зависимости от импорта традиционных энергоресурсов из других регионов мира. Для этих стран основной мотивацией развития ВИЭ является стремление повысить свою энергетическую безопасность и снизить зависимость от импорта энергоресурсов в будущем.

Важной причиной развития ВИЭ является также и то, что многие технологии энергетического использования ВИЭ демонстрируют возможность кратного снижения стоимости производства энергии. Так прогресс в развитии технологий производства фотоэлектрических преобразователей привел к снижению стоимости вырабатываемой ими энергии с 1980 года по настоящее время почти в 100 раз, а от ветроустановок – в 10…15 раз (см. рис.1). Важным фактором является создание промышленных производств, себестоимость выпускаемой продукции на которых снижается с ростом объемов производства.

Немаловажной причиной активной государственной поддержки развития ВИЭ в ряде стран является ориентация на экспорт новых технологий и оборудования в другие страны. Этот аргумент признается одним из ключевых при

государственной поддержке предприятий в Китае, завоевавшем большую долю мирового рынка фотоэлектрических преобразователей, в том числе в Германии и в других странах.

Практическое освоение ВИЭ ведет также к созданию новых рабочих мест, развитию малого и среднего бизнеса и тем самым положительно сказывается на социально-экономических условиях. В 2011 году суммарное количество рабочих мест в области ВИЭ в мире превысило 5 млн, в том числе в странах Евросоюза более 1,1 млн, в США – более 0,5, в Китае – 1,6, в Бразилии – около 0,9 млн.

ВИЭ в России. Россия, безусловно, лучше, чем любая другая страна в мире, в целом обеспечена собственными запасами традиционных топливно-энергетических ресурсов. Однако очевидно, что запасы относительно недорогих нефти и газа небезграничны, на разведку и освоение новых месторождений требуются все возрастающие затраты, и уже сегодня необходимы стратегические разработки, направленные на совершенствование топливно-энергетического баланса, повышение эффективности использования энергетических ресурсов, диверсификацию первичных источников энергии, включая разумное использование возобновляемых источников энергии, и тем самым на укрепление энергетической безопасности страны, ее регионов и отдельных потребителей.

Как уже отмечалось, энергетика является сильно инерционным сектором экономики, поэтому технологии, которые могут претендовать на заметное место в энергетике через 30…50 лет, должны разрабатываться и апробироваться уже сегодня.

Важно отметить, что большая часть районов страны,в том числе на юге России, энергодефицитны, нуждаются в завозе топлива и поставке энергии. Для них столь же актуально решение проблемы региональной энергетической безопасности, как и для стран импортеров энергоресурсов. В нашей стране, являющейся газовой державой, газифицировано лишь около 50% городских и около 35% сельских населенных пунктов. Здесь используются уголь, нефтепродукты, являющиеся источниками локального загрязнения окружающей среды. Участившиеся природные катаклизмы показали, что в районах централизованного энергоснабжения назрела необходимость развития малой распределенной генерации, решающей проблему повышения надежности энергоснабжения потребителей в небольших населенных пунктах, расположенных в зонах централизованного энергоснабжения, электроснабжение которых сегодня осуществляется через ЛЭП, а теплоснабжение с помощью местных котельных.

Сложившаяся в стране энергетическая ситуация далека от оптимальной и требуется реализация комплекса мер по повышению энергетической безопасности и снижению издержек на энергоснабжение. Значительную положительную роль в решении накопившихся проблем могут и должны сыграть возобновляемые источники энергии.

Ускоренное развитие ВИЭ в России необходимо рассматривать как важный фактор модернизации экономики, в том числе связанной с развитием инновационных производств, разработкой новых инновационных технологий, развитием малого и среднего бизнеса, созданием новых рабочих мест, улучшением социальных условий, улучшением экологии и т.п. Продвижение ВИЭ должно осуществляться в тесной увязке с реализацией мер энергосбережения.

В России впервые целевые индикаторы развития ВИЭ на государственном уровне были обозначены Распоряжением Правительства РФ от 8

января 2009 года № 1-р. Вместе с тем намеченные на прошедшие с того времени годы индикаторы достигнуты не были. В последнее время индикаторы развития ВИЭ фактически были пересмотрены. Согласно госпрограмме "Энергоэффективность и развитие энергетики" [7] до 2020 года в стране должно быть введено 6,2 ГВт генерирующих мощностей на основе ВИЭ, что позволит увеличить долю ВИЭ в энергобалансе страны к 2020 году лишь до 2,5% (вместо 4,5%).

Определенную надежду на то, что ВИЭ начнут более широко использоваться в различных секторах российской экономики дает принятое 28 мая 2013 года Постановление Правительства №449 [8], предусматривающее финансовую поддержку развития ВИЭ. Это Постановление относится лишь к электрогенерирующим объектам возобновляемой энергетики: ветровым, солнечным электростанциям и малым ГЭС мощностью от 5 до 25 МВт, подключенным к электрической сети. Механизм стимулирования основан на компенсации затрат по договорам на продажу мощности (ДПМ) на оптовом рынке электроэнергии и мощности. При этом объем и структура ежегодно вводимых мощностей по видам ВИЭ, а также ценовые параметры ДПМ («формула цены»)определяются Правительством, исходя из гарантированного возврата инвестиций в течение 15 лет. Вводятся нормативные уровни капитальных и эксплуатационных затрат, что позволяет контролировать уровень суммарных затрат на поддержку генерации на основе ВИЭ и ограничивать рост тарифов. Отбор проектов по ДПМ ВИЭ будет проводиться по итогам конкурсной процедуры, критерии которой учитывают заявляемые удельные капитальные и эксплуатационные затраты и показатели проекта по локализации производства (использованию отечественного оборудования). Последнее направлено на стимулирование развития отечественного производства оборудования в области ВИЭ.

Установленная мощность объектов ВИЭ, которые должны быть отобраны на конкурсной основе (на год начала поставки), представлена на рис. 7. Там же приведена диаграмма, иллюстрирующая ожидаемые доли вновь введенных ветроустановок, солнечных электростанций и малых ГЭС к 2020 году.

Видно, что к 2020 году должно быть введено около 3,6 ГВт ветростанций, 1,5 ГВт фотоэлектрических энергоустановок и около 0,75 ГВт малых ГЭС. Ожидаемая суммарная мощность всех электростанций на ВИЭ к 2020 году – около 6 ГВт. Первый конкурсный отбор проектов проводится в июле-августе 2013 года.

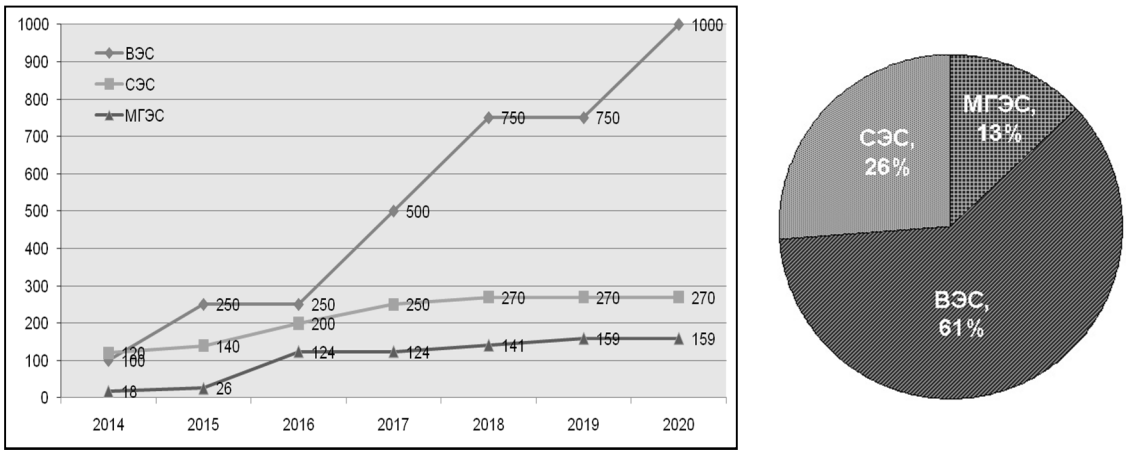


Рис.7. Установленная мощность вводимых объектов ВИЭ для конкурсного отбора, МВт и структура генерирующих мощностей энергоустановок на ВИЭ, планируемая на 2020 год

Важно отметить, что в случае успешной реализации принятых правительственных решений в России должна быть заложена основа для отечественного промышленного производства многих компонентов оборудования в соответствии с установленными показателями степени локализации по видам объектов ВИЭ на 2014-2017 год (Таблица 2). Так к 2017 году 65% оборудования ВЭС, 70% СЭС и 45% МГЭС должны будут производиться в России.

Особенности энергетической обстановки в России накладывают специфические требования к формированию программ освоения возобновляемых источников энергии. Наряду с развитием технологий использования ВИЭ в составе систем централизованного энергоснабжения, что является приоритетным для упомянутых ранее развитых стран и обещает наиболее масштабное освоение ВИЭ в России, необходимо в первую очередь обратить внимание на разработку и создание систем автономного электро- и теплоснабжения потребителей, развитие малой распределенной энергетики. Именно в этой сфере энергоустановки на ВИЭ уже сегодня в ряде случаев оказываются конкурентоспособными и могут обеспечить положительный экономический, социальный и экологический эффекты. Вместе и в этой области также требуется проведение стимулирующей государственной политики, формирование которой в России пока еще находится в зачаточной стадии. Очевидно, что развитие автономной и распределенной энергетики с использованием ВИЭ во многом будет определяться инициативой региональных и местных властей, а также частного бизнеса. Большое значение имеет и готовность научных и проектных организаций предложить эффективные технические решения по практическому использованию ВИЭ в различных секторах экономики. Все эти актуальные вопросы развития возобновляемой энергетики планируется детально обсудить на Первом Международном форуме «Возобновляемая энергетика: пути повышения энергетической и экономической эффективности» (REENFOR-2013) [9], который будет проведен по инициативе Российской академии наук 22…23 октября с.г. с участием широкого спектра научных организаций, заинтересованных министерств и ведомств, представителей законодательной власти и бизнеса.

Таблица 2. Степени локализации по видам объектов ВИЭ на 2014…2017 год

Вид объекта / год	**2014**	**2015**	**2016**	**2017**
ВЭС	35%	55%	65%	65%
СЭС	50%	50%	70%	70%
МГЭС	20%	20%	45%	45%

Литература:

1. *Фортов В.Е., Макаров А.А.* Направления инновационного развития энергетики мира и России // Успехи физичес. наук , 2009, т.168, №11, С. 5-19.
2. Рамочная конвенция Организации объединенных наций об изменении климата http://unfccc.int/resource/docs/convkp/convru.pdf
3. *Douglas J. Arent, Alison Wise, Rachel Gelman.* The status and prospects of renewable energy for combating global warming // Energy Economics, Volume 33, Issue 4, July 2011, Pages 584–593.
4. *Фортов В.Е., Попель О.С.* Энергетика в современном мире. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 168 с.
5. Renewables 2013. Global status report. Renewable Energy Policy Network for the 21st Centure. www.ren21.net.
6. German Energy Blog 2012 EEG Surcharge Increases Slightly to 3.592 ct/kWh //

http://www.germanenergyblog.de/?p=7526

7. Государственная программа Российской Федерации "Энергоэффективность и развитие энергетики" / http://minenergo.gov.ru/upload/iblock/afc/afc90b96ec0fef29f2ededabb6a4a 131.pdf
8. Постановление от 28 мая 2013 г. N 449 «О механизме стимулирования использования возобновляемых источников энергии на оптовом рынке электрической энергии и мощности / http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc;base=LAW; n=146916
9. Первый Международный форум «Возобновляемая энергетика: пути повышения энергетической и экономической эффективности» (REENFOR-2013) / www.reenfor.org/.

БИОДИЗЕЛЬ ИЗ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ: АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Попель О.С.[1], Чернова Н.И.[2], Киселева С.В.[1,2]

[1]*ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН;*
125412, г. Москва, ул. Ижорская, 13 стр.2; e-mail: o_popel@mail.ru

[2]*Московский государственный университет М.В.Ломоносова; географический факультет;*
Москва, Россия; 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1.

Биомасса высокоурожайных водорослей является перспективным нетрадиционным сырьем для биоэнергетики, в том числе для получения из нее энергии и моторного топлива. В статье представлен анализ эффективности преобразования солнечной энергии в микроводорослевое биотопливо как на основе общих теоретических подходов, так и на основе экспериментальных результатов, полученных в различных пилотных проектах. Рассматриваются также некоторые данные об экономической эффективности получения биотоплива из водорослей. Формулируются возможные пути повышения эффективности энергетического использования микроводорослей.
Ключевые слова: микроводоросли, биотопливо, биодизель, фотосинтез, преобразование энергии**.**

Введение. Биоэнергетика – активно растущий сектор экономики, основанный на источниках энергии органического происхождения, используемых для производства тепла, электричества и моторных топлив. Суммарное производство этанола и биодизеля из различных видов растительной биомассы в 2012 году достигло 105 миллиардов литров или около 3% от всего объема потребляемых в мире моторных топлив. Удельные затраты на производство жидких биотоплив по мере развития технологий снижаются и по различным данным составляют для биодизеля, производимого из сои, семян рапса, отходов производства растительных масел и животных жиров, около 1 доллара в расчете на 1 л; в США производство биоэтанола из кукурузы обходится около 40 центов за литр [1].

В последние годы все большее внимание производителей биотоплива привлекает биоэнергетический потенциал фотосинтезирующих микроводорослей, причем финансирование исследований и разработок в этой области неуклонно растет [2, 3, 4, 5]. Производство биодизельного топлива из микроводорослей вызывает повышенный интерес в связи с тем, что содержание липидов в некоторых из них (например, *Botryococcusbraunii*, *Dunaliella*, *Nannochloris*, *Stichococcus*и др.) при оптимальных условиях культивирования может бытьвысоко (до 80%), а урожайность их по биомассе и маслу (липидам) превышает соответствующую урожайность наземных растений в десятки раз [6, 7, 8]. Ряд технологических преимуществ культивирования микроводорослей позволяет им успешно конкурировать с наземными, в том числе продовольственными культурами, по использованию площади, водных ресурсов, удобрений. Доказана возможность выращивания микроводорослей на бед-лендах, водных акваториях, адаптации штаммов водорослей к росту на соленых водах и использования в качестве источников биогенных элементов сточных вод. Выращивание и энергетическое использование микроводорослей в отличие от традиционных сельскохозяйственных культур напрямую не усугубляет продовольственной проблемы. В настоящей статье предпринята попытка анализа показателей энергетической и экономической эффективности искусственного выращивания микроводорослей и получения из них моторных топлив, в

частности биодизеля, на основе собственных энергетических оценок, а также с использованием опубликованных другими авторами экспериментальных и расчетных данных.

Теоретические оценки максимальной продуктивности микроводорослей

При анализе возможностей использования фотосинтезирующих микроводорослей (ФМ) как источника сырья для биотоплива возникает ряд принципиальных вопросов:

- Каково соотношение энергетических затрат на производство липидов (масла) и энергии полученного продукта?

- Возможны ли в принципе те высокие урожайности, которые анонсируются различными авторами и определяют перспективность микроводорослей как источника топлива в ***промышленных масштабах***?

Оценим эффективность преобразования энергии света в энергию химических связей (биомассы и масла) микроводорослей. Наращивание биомассы микроводорослей обусловлено преобразованием энергии солнечного излучения в процессе реакции фотосинтеза, причем можно считать, что ее масса *M (кг)* пропорциональна поглощенной фотосинтезирующим организмом световой энергии *E(МДж)* и может быть получена из уравнения энергетического баланса:

$$q \cdot M = K \cdot E, \qquad (1)$$

где q – удельное энергосодержание биомассы (МДж/кг), равное для фотосинтезирующих микроводорослей 21…22 МДж/кг [6], а K – интегральный коэффициент эффективности преобразования световой энергии в органическое вещество.

Рассмотрим количественные оценки факторов, которые определяют величину интегрального коэффициента *K*, введенного выше. На образование органического вещества растениями используется только часть спектра солнечного излучения: так называемая фотосинтетически активная радиация (ФАР), доля которой в полном световом энергетическом потоке составляет не более 50% [9,10,11]. В дальнейших оценках будем считать $K_{ФАР} = 0{,}5$.

Согласно общепринятому уравнению фотосинтеза

$$6CO_2 + 6H_2O + nh\nu = C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \qquad (2)$$

на восстановление одной молекулы CO_2 до глюкозы требуется от 8 до 10 фотонов из диапазона ФАР [11]. С учетом энергии одного кванта солнечного света, соответствующей средней длине волны в пределах ФАР, равной около 680 нм, энергия 1 моля квантов фотонов составляет около 200 кДж/моль, и при квантовом расходе равном 8 для восстановления 1 моля CO_2 требуется около 1,6 МДж. Если в качестве устойчивого продукта фотосинтеза взять глюкозу, имеющую теплоту сгорания врасчете на 1 моль восстанавливаемого CO_2, равную 470 кДж, то превращение энергии света в энергию органического вещества осуществляется с теоретической, оцениваемой как **отношение энергосодержания получившегося органического вещества к суммарной энергии всех вступивших в реакцию фотосинтеза фотонов**, эффективностью $K_{ФС} = 470/1600 \approx 0{,}3$ (30%).

Важно отметить, что квантовый расход фотосинтеза в коротковолновой и длинноволновой ФАР практически одинаков, поэтому в зависимости от спектрального состава света эффективность утилизации лучистой энергии может отклоняться как в сторону увеличения (при использовании длинноволнового потока), так и в сторону уменьшения – для более короткой волны падающего излучения. Заметим, что в 1966 г. В.Е. Семененко с соавторами удалось на

практике значительно повысить кпд фотосинтеза одноклеточной зеленой микроводоросли *Chlorellasp*. именно увеличением доли длинноволнового излучения (λ = 610…710 нм) в пределах диапазона фотосинтетически активной радиации [12]. В работах [10,11] максимально возможная теоретическая эффективность фотосинтеза на молекулярном уровне оценивается в 33%.

С учетом изложенного выше максимальное значение интегрального коэффициента эффективности преобразования световой энергии в органическое вещество равно

$$K = K_{ФАР} \cdot \mathrm{K}_{\mathrm{ФС}} = 0{,}5 \cdot 0{,}3 = 0{,}15 \quad \text{(или 15\%)}. \qquad (3)$$

Следует отметить, что в реальности $K_{ФС}$ существенно уменьшается из-за ряда факторов, ограничивающих эффективность поглощения света, и диссипационных потерь на дыхание и фотодыхание. На практике это уменьшение составляет 50…65% [13] от исходной величины, т.е. $K_{ФС}$ не превышает величины 0,11…0,12. В результате максимальное значение интегрального коэффициента эффективности преобразования световой энергии в органическое вещество K снижается примерно до 0,06 (6%).

Таким образом, продуктивность фотосинтезирующих микроводорослей, (как и наземных растений) ограничивается величиной падающей солнечной радиации E и коэффициентами $K_{ФС}$ и $K_{ФАР}$.

Для наиболее «солнечных» районов Земли годовое поступление солнечной радиации на поверхность земли составляет E≈10000 МДж/(м^2 год) (или в среднем около 7,5 кВтч/(м^2 день)), и тогда, используя соотношение (1), нетрудно определить, что максимально возможное получение биомассы с 1 м^2 площади будет равно M = 28 кг/м^2/год (280 т/га/год, или в среднем 75 г/м^2/сутки). Для южных регионов России поступление солнечной радиации на поверхность Земли составляет E≈7000 МДж/(м^2 год) (или в среднем около 5 кВтч/(м^{2}день))[14], и тогда M = 20 кг/м^2/год (200 т/га/год или в среднем 55 г/м^2/сутки). Заметим, что урожаи, например, кукурузы по зеленой массе 20 т/га/год считаются рекордными, но они на порядок меньше приведенных выше предельных теоретических оценок.

Определим теоретически возможную продуктивность биомассы микроводорослей по маслу $M_{масло}$. Примем энергоемкость масла $q_{масло}$ ≈ 35,5 МДж/кг и сухой биомассы после экстракции жиров $q_{сух}$≈ 15,6 МДж/кг. Тогда вместо (1) энергетический баланс будет иметь вид:

$$\left(q_{масло} + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} q_{сух} \right) \cdot M_{масло} = K \cdot E\,, \qquad (3)$$

где α – весовая доля масла (липидов) в общей массе микроводорослей. При α = 20% для наиболее солнечных регионов Земли предельная продуктивность по маслу составит около 60 т/га/год, а при α = 80% около 150 т/га/год. В южных российских климатических условиях эти значения будут соответственно не превышать 45 и 105 т/га/год.

Таким образом, рекордные значения продуктивности микроводорослей по липидам, анонсируемые в литературе (до 100 т/га/год) (см., например [15]), по порядку величины соответствуют предельным теоретическим значениям даже в природно-климатических условиях юга России. Однако для достижения высокой продуктивности микроводорослей по липидам принципиально важно обеспечить максимально возможные значения $K_{ФС}$ и α.

Достигнутые на практике показатели эффективности культивирования микроводорослей и получения липидов. К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по

культивированию микроводорослей в лабораторных и приближенных к промышленным условиях. Культивирование микроводорослей осуществляется как в открытых прудах, так и в закрытых фотобиореакторах (ФБР).

Целью программы *AquaticSpeciesProgram* (ASP, USA, 1978-1996 гг.) являлась апробация возможности получения биодизеля из микроводорослей [16]. В ходе выполнения проекта была создана коллекция водорослей, содержащая более 3000 штаммов. Проводилось длительное крупномасштабное культивирование микроводорослей в открытых прудах и в трубчатых ФБР в климатических условиях штата Нью-Мексико, США. Продуктивность по биомассе в открытых прудах достигала в этом проекте за длительный период в среднем более 20 г/м^2/сутки (73 т/га/год), а в отдельные кратковременные периоды поднималась до 70 г/м^2/сутки [17, 18]. Вместе с тем было показано, что поддерживать монокультуру микроводорослей в открытых системах более нескольких недель практически невозможно вследствие контаминации прудов другими организмами. Важным результатом исследований стал также установленный экспериментальный факт, что для большинства штаммов микроводорослей достаточное обеспечение культур азотом (при отсутствии иных лимитирующих факторов) способствует высокой скорости роста культур, а дефицит азота приводит к увеличению содержания липидов в клетках при одновременном существенном уменьшении скорости их роста. Иными словами, было показано, что одновременное достижение высокой продуктивности и высокого содержания липидов при культивировании микроводорослей невозможно. Авторы проекта обратили также внимание на необходимость оптимизации процедур сбора урожая и выделения из него липидов.

К аналогичным выводам пришла группа из японского *ResearchInstituteofInnovativeTechnologyfortheEarth (RITE, 1990-1999 гг.).* Этот проект, также как программа ASP, был нацелен на создание коллекции фотосинтезирующих микроводорослей – перспективных источников биотоплива, а также на изучение возможности решения проблемы секвестирования CO_2 с их помощью. Основной акцент был сделан на использование и усовершенствование фотобиореакторных систем, однако ни один из разработанных типов фотобиореакторов по заключению авторов не позволил достичь промышленного производства с приемлемой рентабельностью. В результате RITE прекратил исследования биологической фиксации CO_2 в 1999г., переключившись на его геологическое секвестирование.

В период с 1997 по 2001 гг. был осуществлен еще один крупный исследовательский проект на Гавайях [6], направленный на апробацию и отработку стратегии двухстадийного культивирования микроводорослей для повышения выхода липидов, а также на продвижение на рынок нового коммерческого водорослевого продукта. Объектом культивирования была выбрана зеленая микроводоросль *Haematococcuspluvialis,* которая является продуцентом масла и ценного каротиноидного пигмента астаксантина. На первой стадии, осуществляемой в закрытом (трубчатом) фотобиореакторе, поддерживались постоянные оптимальные условия, способствующие непрерывному клеточному делению и предотвращающие контаминацию культуры выращиваемых микроводорослей другими организмами. На второй стадии клетки фотосинтезирующих микроорганизмов подвергались ограничению в питательных веществах, избыточному освещению и другим стрессам, которые вели к ускоренному синтезу целевого продукта – масла и астаксантина. Стрессовые условия создавались при перенесении выращенной культуры из ФБР

в открытые культиваторы. Итоговая продуктивность по биомассе при двухстадийном культивировании составила от 38,1 (в среднем) до 91,8 т/га/год (в максимуме). При энергосодержании сухой биомассы 21,9 МДж/кг, общая энергопродуктивность *H.pluvialis* составила в среднем 83,4 МДж/м^2/год, а в максимуме – 201 МДж/м^2/год. При поступающей солнечной радиации на уровне 10 000 МДж/м^2/год полученный в данном эксперименте коэффициент преобразования солнечной энергии оказывается в среднем равным 0,8% для полного спектра падающей солнечной радиации и 1,7% для ФАР. Содержание масла в *H.pluvialis* в открытых культиваторах в условиях стресса достигало в среднем 25…30%; в результате продуктивность микроводорослей по маслу составила около 11,4 т/га/год (в среднем за год) и до 27,5 т/га/год в кратковременные периоды.

Важно иметь в виду, что процессы культивирования микроводорослей, сбора урожая и выделения масла сопряжены не только с использованием солнечной энергии, но и с дополнительными энергетическими затратами. Наиболее значимые затраты дополнительной энергии связаны с потреблением электроэнергии, в частности, для прокачки воды через биореакторы и подачу CO_2. Кроме того, для выращивания микроводорослей необходимы питательные вещества, производство которых также сопряжено с энергетическими затратами. Подробный оптимизационный анализ таких затрат для условий Британской Колумбии (Канада) был проведен в работе [19]. Расчеты проводились как для открытых русловых культиваторов, так и для фотобиореакторов. Результаты оценок приведены в таблице.

Таблица. Энергетический баланс систем культивирования для условий Британской Колумбии [19]

	Открытые русловые культиваторы	Фотобиореакторы
Исходные характеристики систем культивирования		
Среднесуточная урожайность биомассы (по с.в.)	9,38 (г/м^2)	15,3 (г/м^2)
Содержание масла	15%	25%
Энергетический баланс (МДж/л масла)		
Потребление электроэнергии, кВтч/л (МДж/л)	8,9 (32,0)	10,6 (38,0)
Энергетический эквивалент потребления удобрений	20,4	12.3
Потребление дополнительной энергии (всего)	**52,4**	**50,3**
Энергосодержание водорослевого масла	37	37
Энергосодержание остатка биомассы (после выделения липидов)	46,7	21
Энергетический эквивалент использования выбросов CO_2 для культивирования биомассы	8,4	3.8
Полезная энергия (всего)	**92,1**	**61,8**
Энергетический выигрыш	**39,7**	**11,5**
Отношение полезной энергии к дополнительнымэнергозатратам	**1,76**	**1,23**

Видно, что суммарное энергосодержание конечных продуктов превышает затраты дополнительной энергии даже без учета «энергетического эквивалента» использования CO_2 в качестве элемента питания. При этом в рассмотренных

случаях решающий положительный вклад дает энергия отходов биомассы после экстракции липидов, что заставляет практически во всех проектах предусматривать полную переработку биомассы. В противном случае производство биодизеля с энергетической точки зрения может оказаться «убыточным»: отношение энергосодержания масла к дополнительным энергозатратам составляет 0,7 для обеих схем культивирования.

Вместе с тем практическая эффективность внедрения той или иной технологии в конечном итоге определяется экономическими показателями. В этом плане представляют интерес экономические оценки, сделанные на основе данных ASP-проекта. Они показали, что стоимость биодизеля из ФМ в зависимости от продуктивности микроводорослей может составлять от 39 до 127 $ за баррель или 26…86 центов за литр. При этом производство биомассы осуществлялось только в открытых культиваторах, а для обогащения среды использовался CO_2 из дымовых выбросов тепловых электростанций. Продуктивность по биомассе составляла от 30 до 60 г/м^2/сутки при содержании масла 40%. В Гавайском проекте при двухстадийном культивировании микроводорослей оценка себестоимости биодизеля дала 56$ за баррель в ценах 2003 года (около 40 центов/л), когда цена на нефть на мировом рынке была на уровне 55$ за баррель.

Экономические оценки производства водорослевого биодизеля, выполненные в работе [19] для условий Британской Колумбии, в отличие от указанных выше, дали более пессимистичные результаты. Они были сделаны как для открытых культиваторов, так и для закрытых фотобиореакторов. Рассматривалась круглогодичная и сезонная (с апреля по сентябрь) эксплуатация культиваторов. Во втором случае двукратно снижались капитальные затраты и отсутствовала необходимость подогрева воды. Продуктивность по биомассе варьировалась в диапазоне от 10 до 25 г/м^2/год с содержанием липидов в диапазоне от 15 (культиваторы) до 25…35% (биореакторы). Было показано, что даже при самом оптимистическом сценарии производства биодизеля ни один из них не привел к паритетным по сравнению с ископаемым сырьем и топливом из наземных масличных растений (канола) затратам для тех же климатических условий.

В структуре затрат на получение водорослевого масла капитальные затраты на создание открытых культиваторов достигали 50%, а для фотобиоректоров превышали 60%, текущие затраты на удобрения и дополнительную энергию – около 25%, остальные затраты относились к оплате труда. В итоге себестоимость 1 л водорослевого масла для открытых культиваторов оценивалась примерно в 2,5 $/л, а для фотобиореакторов около 7 $/л. Авторами расчетов отмечалось, что улучшение экономических показателей производства биотоплива из водорослей может быть достигнуто в случае одновременного производства энергоносителей и особо ценных сопутствующих продуктов, например, астаксантина и других пигментов. Эта идея не нова и рассматривается рядом других авторов (см. например, [6]). Полученные достаточно пессимистичные результаты для открытых культиваторов и фотобиореакторов связаны в немалой степени с климатическими условиями места предполагаемого культивирования микроводорослей (Канада). Это еще раз подтверждает необходимость учета особенностей каждого проекта и региона при выборе стратегий организации производства.

Возможные пути повышения эффективности энергетического использования микроводорослей. Изложенное выше показывает, что для повышения эффективности и конкурентоспособности технологий производства

биотоплива на основе выращивания высокопродуктивных микроводорослей требуется:

1. Обеспечение высокой эффективности преобразования световой энергии в биомассу и достижение высокого содержания липидов в биомассе микроводорослей.

Доступная солнечная энергия является основным фактором повышения продуктивности микроводорослей. Как было показано выше, получение высокой урожайности по биомассе возможно лишь в районах с максимальным приходом солнечной радиации. При этом важным фактором являются температурные условия окружающей среды и особенно отсутствие резких суточных перепадов. В ряде случаев рентабельным является только сезонное культивирование микроводорослей. При заданном спектре солнечного излучения, по-видимому, существенно повысить долю фотосинтетически активной радиации ($К_{фар}$) вряд ли возможно. Вместе с тем имеются значительные резервы повышения эффективности преобразования энергии света в энергию органического вещества ($К_{фс}$), которая пока далека от теоретического предела. Основными направлениями повышения $К_{фс}$ являются:

– снижение потерь поступающего в биореактор солнечного излучения, связанных с затенением и отражением излучения, неоптимальной пространственной геометрией, а также с особенностями используемой технологии выращивания водорослей в открытых и закрытых культиваторах;

– повышение эффективности использования поступающих фотонов путем распределения падающей солнечной энергии по всей поверхности клетки и селекцией с помощью мутации или генной инженерии, которая увеличивает толерантность водорослей к высоким уровням радиации;

– повышение эффективности аккумулирования энергии в биомассе, т.е. увеличение доли энергии, поступившей в клетку, которая тратится на прямое запасание ее в виде биомассы, а не на функционирование клетки. Эта величина требует еще детального исследования, однако, известно, что она напрямую зависит от таких факторов, как вид водорослей и условия культивирования. В работе [20] анализ «цены жизни» был сделан на основе экспериментальных данных, где принималось во внимание либо только дыхание, либо рассматривались энергетические потребности клетки более полно. Так, согласно [13], эффективность аккумулирования энергии биомассой равна 65%; в [21] для различных видов водорослей эта величина оценивается 47-86%, в [17] –87,5%; в [22] – 11-79% , в [23] – 34%.

– обеспечение высокого содержания липидов в биомассе микроводорослей, которое зависит не только от поступления энергии, но и от вида водоросли и подобранных условий культивирования. Теоретический максимум этой величины до сих пор неизвестен. Так, в работе [7], где представлен наиболее полный обзор результатов исследований содержания липидов в клетках водорослей, оно изменяется от 15 до 77%. Показано, что одновременное достижение высокой продуктивности и высокого содержания липидов при культивировании микроводорослей невозможно. Индукция биосинтеза липидов может быть достигнута путем создания физиологического стресса: голодание по азоту и/или фосфору, воздействие тяжелых металлов, осмотический стресс, интенсивность и спектральный состав освещения, pH, температурный режим и др. В [24] для липидосодержащих зеленых водорослей обосновывается величина 46% по с.в. при стрессовых условиях культивирования.

2. Снижение затрат дополнительной энергии на обеспечение

культивирования водорослей. Эти затраты связаны с основными технологическими операциями процесса культивирования: перемешивание и прокачка суспензии микроводорослей в открытых культиваторах и ФБР, сбор урожая микроводорослей, экстракция или другие операции извлечения масла и др. Другой статьей затрат дополнительной энергии является непрерывная подача в водный раствор углекислого газа, одним из перспективных источников которого рассматриваются продукты сгорания электростанций. Создание оптимальной питательной среды обеспечивается использованием биогенных элементов (химических реактивов), производство которых также требует значительных энергозатрат. В этой связи представляет интерес использование сточных вод и/или геотермальных водных источников, содержащих широкий спектр химических веществ. В целом, в области сокращения указанных выше дополнительных энергетических затрат имеются значительные резервы, некоторые из которых апробированы в ряде исследований (таблица 2). При этом важным аспектом проблемы, оказывающим значительное влияние на энергетические и экономические показатели, является утилизация отходов производства биотоплива и извлечение попутных ценных компонентов.

Таблица 2. Основные виды энергозатрат процесса культивирования микроводорослейи методы их сокращения

Виды энергозатрат	Способы уменьшения энергозатрат
1. Производство биогенных элементов для культивирования микроводорослей	Использование для приготовления питательных сред: а) отходов животноводства; б) продуктов метанового брожения; в) морских и геотермальных вод; в) CO_2, NO_x, SO_x из дымовых выбросов ТЭС.
2. Перемешивание	Использование возобновляемых источников энергии (солнечные, ветровые и комбинированные установки).
3. Сбор биомассы	а) Использование методов фильтрации, флотации, флокуляции; б) сушка с использованием возобновляемых источников энергии.
4. Поддержание оптимального температурного и светового режима культивирования	а) Использование светодиодных источников; б) сокращение энергозатрат за счет сбросного тепла ТЭС, АЭС и возобновляемых источников энергии.
5. Капитальное строительство	Использование дешевых доступных материалов многоразового использования
6. Водоснабжение	а) Использование морской и геотермальной воды и селекция штаммов микроводорослей, адаптированных к средам на морской и геотермальной воде; б) Использование городских сточных вод и водоемов-охладителей АЭС и ТЭС.

Культивирование микроводорослей можно осуществлять с использованием экономичных источников искусственного света, например светодиодных. При этом возможен подбор спектрального состава излучения преимущественно в области ФАР. Применение распределенных искусственных источников света позволяет получить равномерное облучение непосредственно внутри биореактора, исключить оптические потери на отражение, затенение и др., характерные при использовании внешнего солнечного излучения. Изучение влияния различных спектров светового потока и его интенсивности на

продуктивность и накопление липидов микроводорослями проводились ранее у нас в стране и за рубежом. Однако в качестве источников света в основном использовались специализированные лампы со сменными фильтрами. С помощью светодиодной техники можно подобрать для микроводорослей наиболее «продуктивные» диапазоны облучения в пределах ФАР, а также создать стрессовые условия (высокий уровень инсоляции в узком диапазоне длин волн), позволяющие достичь увеличения содержания липидов в биомассе. Полученные результаты в сравнении с ранее проведенными исследованиями показывают, что реакция на изменение спектра облучения и интенсивность светового потока является видо- и даже штаммоспецифичной. Кроме того, важным является изучение влияния спектра на качественный состав биомассы (содержание липидов, белков, углеводов).

Вместе с тем применение искусственных источников света ставит принципиальный вопрос о первичном источнике энергии. Это может быть относительная дешевая провальная электроэнергия обычных или атомных электростанций. В перспективе представляется возможным использование электроэнергии, вырабатываемой энергоустановками на возобновляемых источниках энергии (ветровые, солнечные и др. энергоустановки). Использование искусственного света для выращивания микроводорослей с целью получения моторных топлив требует специального технико-экономического анализа. Однако в будущем, при продолжении роста цен на нефть и снижении стоимости энергии от возобновляемых источников такая технология может стать вполне привлекательной.

3. Оптимизация конструкций культиваторов и биореакторовдля снижения капитальных затрат на их создание.

Как отмечалось выше, вклад капитальных затрат в стоимость конечного продукта может достигать 50% для открытых культиваторов и более 60% для закрытых биореакторов. Необходимость оптимизации конструкции этих устройств в этой связи является важнейшей задачей.

Заключение. Анализ энергетических балансов преобразования солнечной энергии в биомассу липидосодержащих микроводорослей подтверждает принципиальную возможность достижения рекордных продуктивностей по биомассе и маслу, что может определить перспективы конкурентоспособности водорослевого биодизеля. При оптимальной организации процесса энергосодержание конечных продуктов может превышать затраты дополнительной энергии на выращивание микроводорослей даже без учета «энергетического эквивалента» использования CO_2 в качестве элемента питания. При этом значительный вклад в общее энергосодержание получаемых продуктов дает энергия отходов биомассы после экстракции липидов. Производство ценных сопутствующих продуктов с высокой добавочной стоимостью (астаксантин, β-каротин, фикоцианин, хлорофилл) также может существенно повысить рентабельность производства. Имеются значительные резервы усовершенствования технологии, связанные с повышением эффективности преобразования световой энергии в биомассу, увеличением содержания липидов в биомассе микроводорослей, снижением затрат дополнительной энергии на обеспечение культивирования водорослей, оптимизацией конструкций культиваторов и биореакторов с обеспечением снижения капитальных затрат на их создание. Реализация этих резервов требует расширения исследований в данной интересной междисциплинарной области с участием специалистов из различных сфер науки и техники.

Литература:

1. *REN21. 2013.* Renewables 2013 Global Status Report. http://www.ren21.net/REN21Activities/GlobalStatusReport.aspx (Датаобращения: 24.08.2013).
2. *The Oilgae Digest* – Home of Algal Energy. http://www.oilgae.com/ref/report/digest/ Oilgae_ Digest_Preview.pdf – 15.02.2012.
3. *Algae 2020 - Vol 2:* Global Biofuels, Drop-In Fuels, Biochems and Commercial Market Forecasts (2011 Update). http://www.emerging-markets.com/algae/Algae2020Studyand CommercializationOutlook.pdf – 10.04.2011.
4. *Чернова Н.И., Коробкова Т.П., Киселева С.В.* Использование биомассы для производства жидкого топлива: современное состояние и инновации // Теплоэнергетика, 2010. № 11. С.28-35.
5. *Соловченко А*.Е. Физиологическая роль накопления нейтральных липидов эукариотическими //Физиология растений, 2012. Т.59, № 2. С.192-202.
6. *Huntley M., Redalje D.* CO_2mitigatiom and renewable oil fomphotosyntetic microbes: a new appraisal // Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change. 2007. Vol.12, P. 573–608.
7. *Chisti Y.* Biodizel from Microalgae // Biotechnology Advances. 2007. Vol. 25. P.294–306.
8. *Чернова Н.И., Коробкова Т.П., Киселева С.В., Зайцев С.И.* Микроводоросли в качестве сырья для получения биотоплива// Альтернативная энергетика и экология. 2008. № 9. С.68-74.
9. *Лархер В*. Экология растений. М.: Мир. 1978. 384 с.
10. *Физиология растений:* Учеб. Для вузов/ Кузнецов Вл.В., Дмитриева Г.А.-М.: Высш. шк., 2005.- 736 с.
11. *Эдвардс Дж., Уокер Д.* Фотосинтез С3- и С4-растений: механизмы и регуляция. М.: Мир, 1986. 590с.
12. Семененко В.Е., Зимин М.Б., Владимирова М.Г. и др. Изучение фотосинтетической продуктивности и к.п.д. утилизации лучистой энергии хлореллы в зависимости от спектрального распределения энергии в равноэнергетическом световом поле// Физиология растений. 1966.Т.13. Вып.6. С. 949-957.
13. *Sukenik A., Levy R-S, Levy Y., Falkowski P-G., Dubinsky Z.* Optimizing algal biomass production in outdoor pond: a simulation model // J. Appl. Phycol. 1991. № 3. P.191-201.
14. *Попель О.С., Фрид С.Е., Коломиец Ю.Г., Киселева С.В., Терехова Е.Н.* Атлас ресурсов солнечной энергии на территории России. М.: Изд-во МФТИ. 2010. 83 с.
15. *Моисеев И.И., Тарасов В., Трусов Л.И.* Эволюция биоэнергетики. Времяводорослей//ThechemicalJournal. Декабрь 2009. С. 24-29.
16. *Sheehan J., Dunahay T., Benemann J. and Roessler P. A* Look Back at the U.S. Department of Energy's Aquatic Species Program – Biodiesel From Algae, Golden, CO, National Renewable Energy Institute, NREL/TP-580-24190, 1998. 328 pp.
17. *Goldman J.* Outdoor algal mass cultures—II. Photosynthetic yield limitations. // Water Res. 1979. № 13. P. 119-136.
18. *Laws E.A., Taguchi S., Hirata J., Pang, L.* High algal production rates achieved in a shallow outdoor flume // Biotechnology and Bioengineering. 1986. № 28, P.191–197.
19. *Alabi A.O., Tampier M., Bibeau E.* Microalgae technologies for biofuels/bioenergy

production in British Columbia: current Technology and Barriers to implementation. Final Report to the British Columbia Innovation Council. Seed Science. January, 14, 2009. - http://www.globalbioenergy.org/uploads/media/0901_Seed_Science_-_Microalgae_technologies_and_processes_for_biofuelsbioenergy_production_in_British_Columbia.pdf – 24.09.2010.

20. *Weyer K.M., Bush D.R., Darzins A., Willson B.D.* Theoretical maximum algal oil production//Bioenergy Res., 2010. №3. P. 204-213.
21. *Falkowski P-G, Dubinsky Z, Wyman K.* Growth-irradiance relationships in phytoplankton. // Limnolog. Ocean. 1985. № 30(2). P.311-321.
22. *Langdon C.* The significance of respiration in production measurements based on oxygen. // ICES Mar SciSymp. 1993. № 197. P.69-78.
23. *Zhu X.-G., Long S.P., Ort D.R.* What is the maximum efficiency with which photosynthesis can convert solar energy into biomass? //Current Opinion in Biotechnology. 2008. № 19. P.153-159.
24. *HuQ., SommerfieldM., JarvisE., GhirardiM., PosewitzM., SeibertM., DarzinsA.*Microalgaltriacylglycerolsasfeedstocksforbiofuelproduction: perspectivesandadvances // PlantJ. 2008. № 54. P.621-639.
25. *ЧерноваН.И., КоробковаТ.П., РадомскийН.В., КиселеваС.В., ЗайцевС.И., ГайнановаО.Ю.* Экспериментальный модуль фотобиореактора для двухстадийного культивирования микроводорослей – продуцентов липидов//Физические проблемы экологии (Экологическая физика): Сб.науч.трудов, М.:МАКС Пресс,2012.-№18.-С.396-407.

ДЕМОНСТРАЦИОННАЯ УСТАНОВКА ГАРАНТИРОВАННОГО ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ В РЕСПУБЛИКЕ ДАГЕСТАН

Алхасов А.Б.[2], Антропов А.П.[3], Батенин В.М.[1], Зайченко В.М.[1], Куфтов А.Ф.[4], Молчанов Д.А.[1], Чернявский А.А.[5]

[1]*ФГУБН Объединенный институт высоких температур РАН;*
Москва, Россия; 125412, ул. Ижорская 13, стр.2.

[2]*ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;*
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: ran_ipg@mail.ru

[3]*Министерство образования и науки РФ;*
Москва, Россия; 125993, ул.Тверская, 11, ГСП-3.

[4]*Московский государственный технический университет им.Н.Э.Баумана*
Москва, Россия; 105005, 2-я Бауманская ул., 5.

[5]*Ростовтеплоэлектропроект;*
Ростов-на-Дону, Россия; 344002, Буденновский проспект, 2.

Из-за нестабильности энергетических параметров установок, использующих возобновляемые источники энергии (ВИЭ), а также колебаний нагрузки в системе потребления электроэнергии, среднегодовой коэффициент полезного использования установленной мощности автономных энергетических установок на базе ВИЭ не превышает 18–22 %.В западных странах резервирование энергии, вырабатываемой ветровыми и солнечными электростанциями, малыми ГЭС, волновыми и приливными электростанциями и т.п., осуществляют за счет их включения в единую сеть. То есть, постоянство характеристик обеспечивается либо за счет переброски энергии из тех регионов, где условия работы систем с ВИЭ в данный момент являются удовлетворительными, либо за счет традиционных генерирующих мощностей централизованной энергосистемы. Для нашей страны подобная практика не является оптимальной вследствие значительных расстояний между регионами, где целесообразно использование ВИЭ. Поскольку сооружение электростанций на базе ВИЭ планируется, прежде всего, в энергодефицитных регионах нашей страны, резервирование электроэнергии за счет централизованной энергосистемы не может быть реализовано.

Из генерирующих систем на базе ВИЭ наибольшее распространение в мире нашли солнечные и ветровые электроустановки. В России основные работы по использованию ВИЭ разворачиваются также в этих областях [1]. Однако при эксплуатации солнечных электроустановок (СЭУ) и ветровых электроустановок (ВЭУ) в России остро стоят вопросы аккумулирования электрической энергии и обеспечения гарантированного энергоснабжения. Применение систем аккумулирования с использованием обычных электрохимических аккумуляторов (ЭХА) при мощностях СЭУ и ВЭУ порядка 100 и более киловатт является малоприемлемым как из-за громоздких технических решений, так и по экономическим соображениям. Использование ЭХА новых типов (серно-натриевых, редокс-ванадиевых, цинк-воздушных и т.п.) не нашло широкого применения, поскольку еще не вышло за рамки экспериментальных систем, стоимость которых весьма высока [2].

Наиболее эффективными для аккумулирования больших количеств электроэнергии считают создание гидроаккумулирующих и

воздухоаккумулирующих систем. Однако для создания таких систем необходимы определенные особенности геологического строения площадки, на которой строится СЭУ или ВЭУ. Поэтому прибегают к другим способам аккумулирования, которые можно реализовать повсеместно. К таким способам относится получение и накопление водорода в моменты избыточной выработки электроэнергии и последующее использование этого водорода для обратного получения электроэнергииразличными методами.

Для получения водорода в мировой практике используют, преимущественно, либо электролиз воды [3], либо термохимические методы [4].

Обратное получения электроэнергии из водорода наиболее просто осуществляют сжиганием водорода в качестве топлива для работы газопоршневых, газотурбинных, паротурбинных или парогазовых энергетических установок. В настоящий момент этот способ является наиболее приемлемым.

В России работы в этом направлении сегодня начинает проводить Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), Москва, совместно с Научно-исследовательским и проектно-изыскательским институтом «Ростовтеплоэлектропроект» (РоТЭП), Ростов-на-Дону.

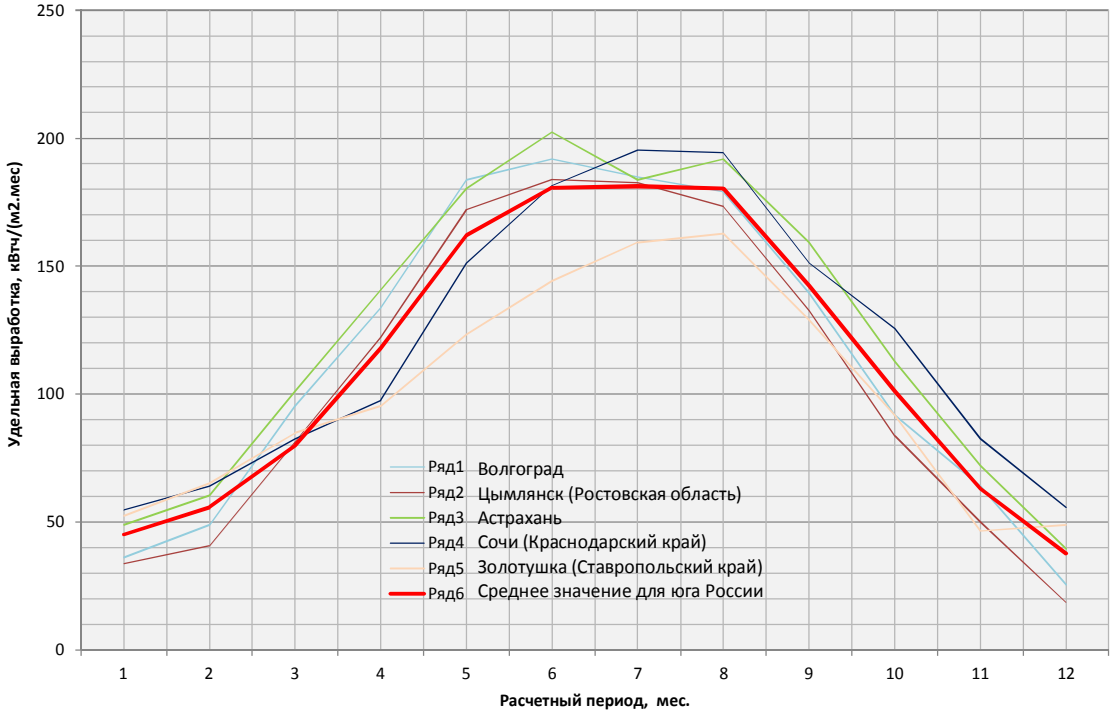


Рис.1. Изменение выработки электроэнергии СЭУ в течение года

При реализации автономных солнечных и ветровых установок, ввиду их специфических особенностей, приходится сталкиваться с необходимостью аккумулирования электроэнергии не только в течение суточных циклов, но и в течение сезонных и годовых изменений мощности и выработки электроэнергии этими установками. В качестве примера на рисунке 1 показаны характерные зависимости выработки электроэнергии солнечными фотоэлектрическими установками для различных пунктов Юга России. Как видно из этих зависимостей, они имеют однотипные закономерности и свидетельствуют о том, что в зимний период выработка электроэнергии СЭУ падает в 3,5–4,5 раза по отношению к летним месяцам. Таким образом, если даже исключить влияние суточных и погодных изменений мощности и выработки электроэнергии СЭУ за

счет применения, например, электрохимических аккумуляторов относительно небольшой емкости, то для гарантированного энергообеспечения потребителей в течение всего года необходимо аккумулирование электроэнергии в летнее время на длительный период с возможностью использования накопленной энергии в зимний промежуток времени. Поэтому применение электрохимических аккумуляторов, даже новых модификаций – высокой удельной емкости – не позволяет удовлетворительно решить эту задачу. А без применения систем аккумулирования большой емкости гарантированно можно обеспечить снабжение потребителей электроэнергией только на уровне 22–28 % от энергии, получаемой в летний период.

Противоположная по характеру зависимостей картина имеет место при использовании энергии ветра, как показано для ряда ветровых районов Юга России на рисунке 2.

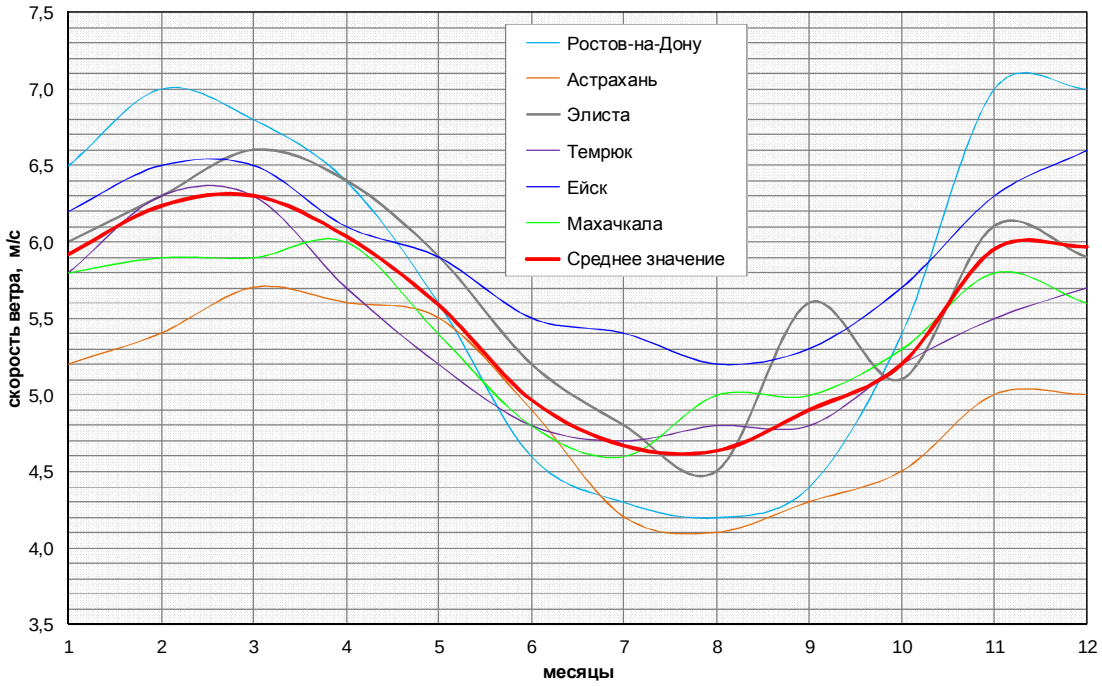


Рис.2. Изменение среднемесячных скоростей ветра в течение года

При решении вопросов аккумулирования электрической энергии, получаемой на ВЭУ, следует иметь ввиду, что скорости ветра, как правило, снижаются в ночные часы в сравнении с дневными, особенно в летний период [5], и что в годовом ходе средней скорости ветра имеют место максимумы в холодный период года (рисунок 2).

Скорости ветра в летний период могут быть в 1,4–1,8 раза ниже, чем в зимний. А поскольку мощность ВЭУ и, соответственно, выработка электрической энергии имеют кубическую зависимость от скорости ветра, то в летнее время мощность и выработка ВЭУ снижаются в 3–6 раз. Поэтому при использовании ВЭУ, если нагрузки носят постоянный характер в течение всего года, требуется сезонное аккумулирование электроэнергии. Без такого аккумулирования гарантированное электроснабжение не превысит по объему 17–36 % от зимнего максимума.

Весьма рациональным может оказаться сочетание генерирующих установок с различными видами ВИЭ. Например, удачным для выравнивания годовой выработки электроэнергии оказывается дополнение ВЭУ солнечной электроустановкой. На рисунке 3 показано, как можно обеспечить почти

равномерную выработку электроэнергии в течение всего года при правильно выбранном сочетании мощностей ВЭУ и СЭУ. На этом рисунке характеристики ВЭУ и СЭУ приняты обобщенными, полученными в результате статистического усреднения большого числа реальных ветровых и солнечных условий для различных площадок Юга России.

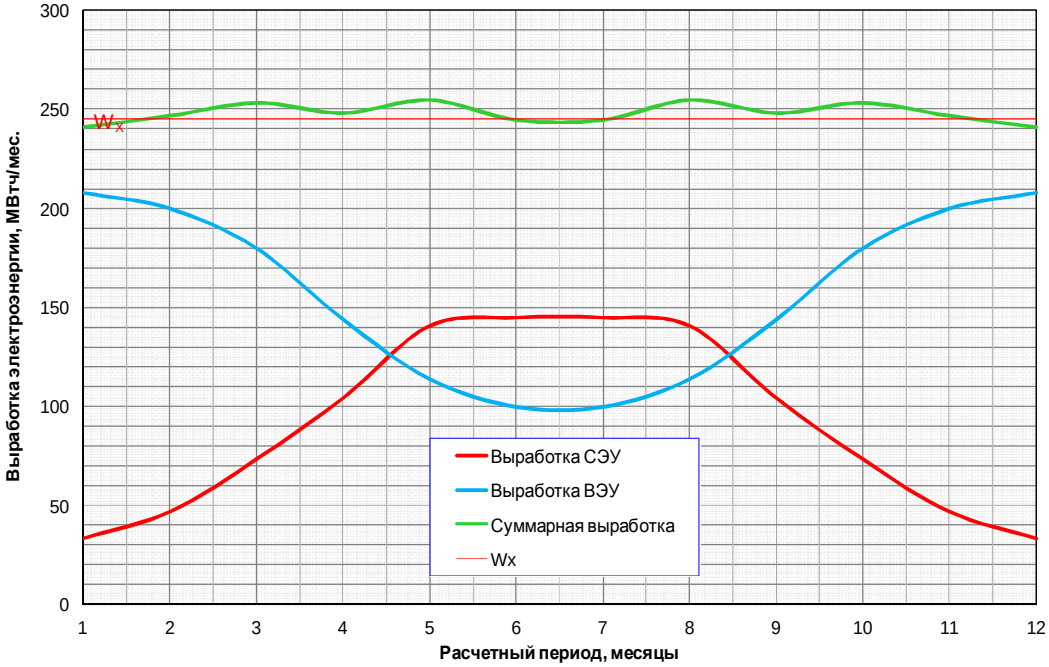


Рис.3. Выработка электроэнергии комбинированной установкой

Если использовать водородное аккумулирование, то необходимо учитывать следующие обстоятельства.

Теплота сгорания водорода$q_o = 10{,}78$ МДж/нм^3. При использовании отечественных газопоршневых установок (ГПУ) для получения электрической энергиии средний КПД можно принять равным $\eta = 0{,}37$.Учитывая, что 1 кВт·ч = 3,6 МДж, получим, что удельный расход водорода на выработку одного киловаттчаса электрической энергии составит:

$$g_o = 1{,}0 / (\eta\, q_o) = (1{,}0 \cdot 3{,}6) / (0{,}37 \cdot 10{,}78) \approx 0{,}9 \text{ нм}^3/\text{кВт·ч}.$$

Затраты электроэнергии на получение водорода наиболее простым способом – путем электролиза воды при использовании электролизеров различных типов лежат в диапазоне4…5 кВт·ч/нм^3.Принимаяусредненодлярасчетовудельныезатратыэлектроэнергии$w_o = 4{,}5$ кВт·ч/нм^3,находим, что соотношение$w_o/g_o = 5{,}0$,то есть реальные затраты электроэнергии на получение водорода в среднем в пять раз превышают количество электроэнергии, которое может быть получено при использовании запасенного водорода в качестве топлива в генерирующих установках.

В таблице 1, в верхней ее части, в качестве примера приведены результаты расчетов параметров ветроэлектрической установки номинальной мощностью 600 кВт с использованием водородного аккумулирования. Чтобы выдержать соотношение $w_o/g_o = 5{,}0$, необходимо найти такое значение среднемесячной выработки электроэнергии W_X, при котором количество электроэнергии $\sum\Delta W_1$, вырабатываемой в периоды превышения этого среднего значения, было бы в 5 раз больше количества электроэнергии $\sum\Delta W_2$, недостающей до значения W_Xв остальные периоды года. Решая эту задачу, получаем:

Таблица 1. Расчетные значения параметров установок на базе ВИЭ с водородным аккумулированием

Наименование параметра	Ед.изм.	Значения параметров в расчетном периоде (месяце года)												Сумма за год
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
ВЕТРОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯУСТАНОВКАНОМИНАЛЬНОЙМОЩНОСТЬЮ600 кВт														
V_O	м/с	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	
P_{NOM}	кВт	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	
$P_{РАБ}^{СР}$	кВт	279,6	297,6	242,0	200,0	153,2	138,8	134,4	153,2	200,0	242,0	277,8	279,6	
t	ч/мес	744	672	744	720	744	720	744	744	720	744	720	744	8760
$W_{СР}$	**МВт·ч**	**208**	**200**	**180**	**144**	**114**	**100**	**100**	**114**	**144**	**180**	**200**	**208**	**1892,0**
W_X	МВт·ч	128,7	128,7	128,7	128,7	128,7	128,7	128,7	128,7	128,7	128,7	128,7	128,7	**1544,4**
ΔW_1	МВт·ч	79,4	71,4	51,4	15,4	0,0	0,0	0,0	0,0	15,4	51,4	71,4	79,4	435,2
ΔW_2	МВт·ч	0,0	0,0	0,0	0,0	14,6	28,8	28,8	14,6	0,0	0,0	0,0	0,0	86,8
V_{H2}	тыс.нм^3	15,88	14,28	10,28	3,08	0,00	0,00	0,00	0,00	3,08	10,28	14,28	15,88	87,0
СОЛНЕЧНО-ВЕТРОВАЯУСТАНОВКА(СЭУ–1000 кВт + ВЭУ–600 кВт)														
$W_{СЭУ\ 1000}$	МВт·ч	33,2	46,8	73,2	104,2	140,6	144,8	144,8	140,6	104,2	73,2	46,8	33,2	1082,4
$W_{ВЭУ\ 600}$	МВт·ч	208,0	200,0	180,0	144,0	114,0	100,0	100,0	114,0	144,0	180,0	200,0	208,0	1892,0
$W_{ВЭУ+СЭУ}$	**МВт·ч**	**241,2**	**246,8**	**253,2**	**248,2**	**254,6**	**244,8**	**244,8**	**254,6**	**248,2**	**253,2**	**246,8**	**241,2**	**2974,4**
W_X	МВт·ч	245,2	245,2	245,2	245,2	245,2	245,2	245,2	245,2	245,2	245,2	245,2	245,2	**2942,4**
ΔW_1	МВт·ч	0,0	1,6	8,0	3,0	9,4	0,0	0,0	9,4	3,0	8,0	1,6	0,0	44,0
ΔW_2	МВт·ч	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	8,8
V_{H2}	тыс.нм^3	0,00	0,32	1,60	0,60	3,13	0,00	0,00	3,13	0,60	1,60	0,32	0,00	11,3

W_X= 128,7МВт·ч/мес; $\sum W_{Xi}$=1544,4 МВт·ч/год;

$\sum\Delta W_1$ = 435,2 МВт·ч/год;$\sum\Delta W_2$ = 86,8 МВт·ч/год;$\sum\Delta W_1/\sum\Delta W_2$ =5,0.

При этом среднегодовая мощность и коэффициент использования установленной мощности ВЭУ составляют (см. таблицу 1):

$P_{СР} = \sum W_{Xi} / \sum t_i$ =1544400 кВт·ч/8760 ч = 176,3 кВт.

$k_{ИУМ} = P_{СР} / P_{НОМ}$ = 176,3/600 = 0,294.

Без применения аккумулирования то, что может быть получено гарантировано в течении года, от рассматриваемой ВЭУ в условиях постоянной нагрузки не может превысить $W = 12\ W_{МИН} = 12 \cdot 100 = 1200$ МВт·ч/год.

Среднегодовое значение мощности при этом составит $P_{СР}$ = 1200000/8760 = 137,0 кВт, а коэффициент использования установленной мощности $k_{ИУМ}$ = 137/600 = 0,228.Следовательно, использование долговременного аккумулирования позволяет увеличить эффективность использования ВЭУ в 0,294/0,228 = 1,3 раза.

Максимальная производительность электролизной установки для получения водорода в рассматриваемом случае, согласно данным таблицы 1, будет иметь место в январе и декабре каждого года и должна составлять не менее $G_{H2} = 15,88 \cdot 1000/744 = 21,3$ нм^3/ч.

Реализовать такую установку несложно, но она будет технически громоздкой из-за большого требуемого объема ресиверов водорода, и относительно дорогостоящей. Создание комбинированной установки, состоящей из солнечной и ветровой станций, представляется более перспективным. Выигрыш, который может быть получен при создании комбинированных солнечно-ветровых установок, поясним на примере совместного использования ВЭУ номинальной мощностью 600 кВт и фотоэлектрической СЭУ пиковой мощностью 1000 кВт. Комбинация этих установок именно в таком соотношении мощностей позволяет в значительной степени выровнять суммарную выработку электроэнергии в течение года (см. таблицу 1 и рисунок 3).Суммарная установленная мощность данной установки - $\sum N$ = 600 + 1000 = 1600 кВт;

W_X- среднемесячная выработка электроэнергии, которая для рассматриваемого на рис.3 случая равна

W_X = 245,2МВт·ч/мес; $\sum W_{Xi}$ = 2942,4МВт·ч/год.

Постоянство W_X- среднемесячной выработки электроэнергии не означает, что в течение всего месяца нагрузка остается постоянной. Т.е. в ночные и дневные периоды нагрузки постоянны в течение каждой недели месяца и т.д. Эти изменения показаны на рис. 3 зеленой линией. Как видно из рис., эти изменения составляют ~ 8-10% от средней величины. Задача водородного аккумулирования в данном случае заключается в выравнивании выработки
в течении месяца, т.е. обеспечение постоянства среднемесячной выработки.

При этом, при обоснованном выше соотношении w_o/g_o = 5,0, расчетные значения
основныхпараметроврассматриваемойкомбинированнойустановкисоставят (см. таблицу 1):

$\sum\Delta W_1$ = 44,0 МВт·ч/год;$\sum\Delta W_2$ = 8,8 МВт·ч/год;$\sum\Delta W_1/\sum\Delta W_2$ =5,0.

При этом гарантированная среднегодовая мощность установки и коэффициент использования установленной мощности составят:

$P_{СР} = \sum W_{Xi} / \sum t_i$ =2942400 кВт·ч / 8760 ч = 336,0 кВт.

$k_{ИУМ} = P_{СР}/\sum N$ = 336/1600 = 0,210.

Без применения аккумулирования *гарантированная* годовая выработка электроэнергии для рассматриваемой установки не может превысить

минимального значения для ветроэлектрической части:$W = 12 \cdot W_{МИН}^{ВЭУ} = 12 \cdot 100$ = 1200 МВт·ч/год, поскольку солнечная часть установки не сможет вырабатывать электроэнергию в ночные часы и в пасмурные дни. В соответствии с этим среднегодовое значение *гарантированной* мощности комбинированной установки без аккумулирования составит $P_{СР} = 1200 \cdot 10^3/8760 = 137{,}0$ кВт, а коэффициент использования установленной мощности $k_{ИУМ} = 137 / 1600 = 0{,}086$. Следовательно, использование долговременного аккумулирования позволит увеличить эффективность использования комбинированной установки в0,210/0,086 = 2,44 раза.

При этом, согласно расчетным данным, приведенным в таблице 1,необходимое максимальное количество запасаемого водорода в периоды с февраля по май и с августа по ноябрь составляет V_{H2} = 5,65 тыс. нм^3 (5650 нм^3).Для хранения такого количества водорода при избыточном давлении, например, 3,0 Мпа будет достаточна суммарная емкость парка ресиверов $V_{РЕС} = V_{H2} / P_{АБС}$ =5650 / (9,81· 3,0 +1) = 186 м^3,т.е.для хранения максимального запаса водорода достаточно будет использовать всего 4 ресивера емкостью по 50 м^3.

При комбинированной схеме получения электроэнергии значительно упрощается и удешевляется и электролизная установка, поскольку максимальная ее производительность в мае и августе месяцах расчетного года(см. таблицу 1) будет не более $G_{H2} = 3130 / 744 = 4{,}2$ нм^3/ч.

Приведенные результаты расчетов убедительно показывают преимущества использования долгосрочного аккумулирования электрической энергии с применением водородных технологий. Особенно эффективным водородное аккумулирование может стать при создании комбинированных солнечно-ветровых установок (СВУ).

Для рассматриваемого случая при создании системы аккумулирования энергии потребуется две газопоршневых мини-ТЭЦ электрической мощностью по 100 кВт. Такие мини ТЭЦ, имеющие тепловую мощность по 140 кВт, смогут обеспечить еще и дополнительную выработку тепловой энергии.

Мощность используемых газопоршневых установок определялась исходя из следующих соображений.

В солнечно-ветровой установке с водородным аккумулированием среднегодовая мощность составляет, согласно данным табл.1:

$P_{СР} = W_{ГОД} / T_{ГОД} = W_X \times 12 / T_{ГОД} = 245{,}2 \times 12 \times 1000 / 8760 = 336$ кВт

Потребители первой и особой первой категорий, которых нельзя оставлять без электропитания, составляют, как правило, 15…25 %, т.е. для их обеспечения, если не будет ни солнца ни ветра, потребуется мощность (0,15…0,25) × 336 = 50,4…84,0 кВт. Поэтому нужно всегда иметь в готовности ГПУ мощностью порядка 100 кВт. Для обеспечения надежности в составе установки должно быть не менее двух таких ГПУ по 100 кВт – рабочий и резервный агрегаты (100 кВт – это ближайшая минимальная номинальная мощность из ряда серийных ГПУ).

С другой стороны, в неблагоприятные периоды года – зимой до 60 % дней могут быть без солнца, а колебания мощности ветроустановки могут составить ± 20 %. Поэтому за счет ГПУ необходимо будет компенсировать недостающую выработку в объеме, в худшем случае – для января и декабря месяцев (см. табл.1):

$\Delta W = 0{,}6 \times W_{СЭУ} + 0{,}2 \times W_{ВЭУ} + \Delta W_2 = 0{,}6 \times 33{,}2 + 0{,}2 \times 208 + 4{,}0 = 65{,}52$ МВтч.

Поскольку фонд времени в январе (декабре) t = 744 ч, то средняя

дополнительная мощность, которую зимой должны обеспечить ГПУ, составит:

$P_{ГПУ} = 65,52 \times 1000 / 744 = 88,1$ кВт.

Для этой цели также необходимо держать в составе солнечно-ветровой установки два газопоршневых агрегата (рабочий и резервный) по 100 кВт.

Можно показать, что примерно то же самое справедливо и для летнего сезона, когда могут быть штилевые дни с нулевой выработкой энергии ветроэнергетической установкой. В этом случае также потребуется ГПУ мощностью до 100 кВт.

До настоящего времени газопоршневых двигателей, работающих на водороде, не создано. Это связано с детонационным режимом сгорания водорода при его использовании в виде топлива в газопоршневом двигателе. Технических решений, обеспечивающих исключение детонационного режима при использовании водорода в качестве топлива для газопоршневых двигателей, в мире не существует. Принципиальная возможность доработки газопоршневых двигателей для работы на водороде продемонстрирована в ходе выполненного комплекса исследований в ОИВТ РАН. При этом понятие «работа на водороде» включает в себя использование водорода с определенными добавками, например, за счет рецикла продуктов сгорания, или добавок метана. Условием использования газовых смесей на базе водорода в качестве топлива для газопоршневых двигателей является то, что при использовании «добавок» потеря мощности по отношению к использованию чистого водорода не должна превышать 15 %.

Создание первой в России демонстрационной солнечно-ветровой установки с водородным аккумулированием для проведения крупномасштабных экспериментальных исследований с целью последующего использования результатов для сооружения в разных регионах России подобных и более крупных установок целесообразно реализовать в Республике Дагестан на экспериментальном полигоне ОИВТ РАН.

Выбор этой площадки для сооружения демонстрационной установки неслучаен. Во-первых, в Республике имеются весьма благоприятные условия для использования как солнечного излучения, так и энергии ветра. Сочетание высоких потенциалов этих видов ВИЭ даст возможность получить высокую эффективность создаваемой СВУ и отличные условия для проведения экспериментальных исследований.

Во-вторых, именно в Дагестане, в первую очередь, целесообразно использовать результаты исследований демонстрационной установки для энергоснабжения удаленных поселений в предгорных и горных районах Республики, значительная часть которых не имеет сегодня централизованного обеспечения электрической и тепловой энергией. Применение в этих районах дизельных электростанций (ДЭС) приводит к высокой себестоимости получаемой энергии как из-за большой стоимости дизельного топлива, так и из-за значительных затрат на доставку этого топлива в удаленные районы. Сегодня стоимость электроэнергии от ДЭС в таких районах составляет 9–45 руб./кВт·ч [6] и может доходить до 100 руб./кВт·ч [7], а тепловой – до 7–10 тыс. руб./Гкал. И использование там энергии от ВИЭ позволитв2–3 раза снизить затраты на энергообеспечение коммунально-бытовых и производственно-хозяйственных нужд.

В третьих, полигон, на котором предлагается сооружение демонстрационной СВУ, является исследовательским подразделением ОИВТ РАН и частично уже оснащен необходимым оборудованием для проведения

испытаний с соответствующим экспериментальным контролем. Полигон укомплектован штатом квалифицированных специалистов, которые смогут обеспечить опытную эксплуатацию СВУ, проведение комплекса режимных и оптимизационных исследований и необходимую обработку получаемых результатов.

Таким образом, в результате осуществления данного Проекта будет разработана и создана демонстрационная солнечно-ветровая энергетическая установка с системой аккумулирования и резервирования электрической энергии, включающая солнечный модуль, ветроэнергетический агрегат, систему получения и хранения водорода и газопоршневую электростанцию, работающую на водороде.

Помимо этого в состав демонстрационной солнечно-ветровой установки должны быть включены:

- генератор и ресивер азота, необходимого для организации продувок водородного оборудования и системы пожаротушения;
- систему выдачи электрической и тепловой мощности ближайшим потребителям энергии;
- системы водоснабжения и водоотведения, используемые для нужд электролиза и хозяйственно-бытовых нужд;
- систему автоматического контроля и управления установкой;
- комплект вспомогательного электротехнического и тепломеханического оборудования;
- здание для размещения всего перечисленного оборудования СВУ.

Сметная стоимость всех указанных зданий и сооружений, основного и вспомогательного оборудования, прочих затрат на создание демонстрационной установки согласно проведенным расчетам составляет в ценах на 01.01.2013 без учета НДС 342,33 млн. руб.,

в том числе:

-стоимость оборудования 138,67 млн. руб.
-строительные работы (здания и сооружения) 27,83 млн. руб.
-монтажные работы 12,82 млн. руб.
-прочие затраты 163,01 млн. руб.
В состав прочих затрат входят:
-научно-исследовательские и опытно-
-конструкторские работы (НИОКР) 97,65 млн. руб.
-проектно-изыскательские работы (ПИР) 28,15 млн. руб.
-пуско-наладочные работы(ПНР) 16,27 млн. руб.
-авторский и технический надзор 3,06 млн. руб.
-экспертиза проекта 0,99 млн. руб.
-прочие работы 16,89 млн. руб.

Диаграмма, приведенная на рисунке 4 дает представление о соотношении отдельных видов затрат в общей их структуре. Наиболее значительными являются затраты на приобретение и монтаж оборудования СВУ и на проведение НИОКР.

В стоимость НИОКР, результаты которых будут положены в основу создания демонстрационной СВУ, включены:

- теоретические исследования и разработка общей концепции создания установок на базе ВИЭ с водородным аккумулированием;
- разработка конструкции газопоршневых двигателей, способных надежно работать на водородном топливе без детонационных явлений;

- создание двух комплектов опытных газопоршневых когенерационных установок номинальной электрической мощностью по 100 кВт и стендовая отработка устойчивых оптимизированных режимов их работы на водороде;
- разработка основ системы автоматического контроля и управления солнечно-ветровой установкой с водородным аккумулированием, подготовка математического и программного обеспечения для реализации разработанной системы;
- разработка и реализация системы экспериментального контроля для проведения оптимизационных испытаний СВУ;
- проведение годового цикла опытной эксплуатации СВУ при натурных климато-актинометрических условиях с регистрацией и обработкой параметров экспериментального контроля, с отработкой оптимизированных режимов работы СВУ и обобщением полученных результатов;
- разработка предложений по широкому внедрению систем большой мощности на базе ВИЭ с использованием водородного аккумулирования.

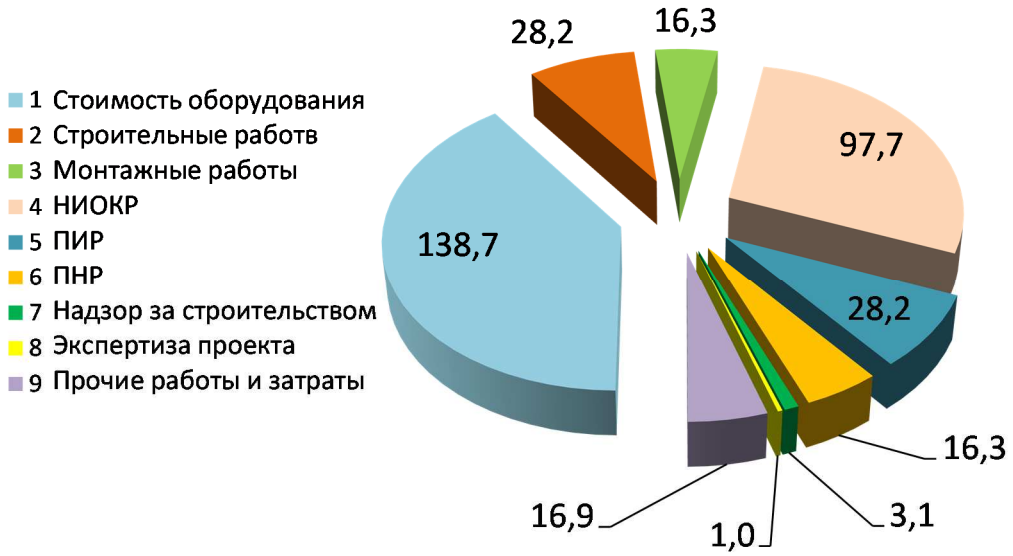


Рис.4. Соотношение отдельных видов затрат при создании СВУ

После завершения исследований СВУ планируется ввести в постоянную эксплуатацию и использовать для энергообеспечения собственных нужд полигона ОИВТ РАН и снабжения теплом и электричеством ближайших потребителей в пригородах г.Махачкалы.

Для оценки финансово-коммерческой эффективности предлагаемого направления работ в области создания электростанций на базе ВИЭ с водородным аккумулированием был выполнен расчет затрат на строительство промышленной солнечно-водородной установки аналогичной установленной мощности, но без затрат на НИОКР. Сметная стоимость такой установки в ценах на 01.01.2013 определена в сумме222,28 млн. руб.,

в том числе:

-оборудование	138,67 млн. руб.
-строительные работы	27,82 млн. руб.
-монтажные работы	12,82 млн. руб.
-прочие затраты	42,97 млн. руб.

Результаты расчетов эффективности инвестиций в строительство промышленной СВУ представлены в таблице 2.

Приведенные в таблице 2 результаты получены при следующих исходных условиях для расчетов:

1. Полная установленная мощность СВУ составляет 1800 кВт,

в том числе:

- фотоэлектрическая солнечная установка (пиковая мощность) 1000 кВт
- ветроэлектрическая установка (номинальная мощность) 600 кВт
- газопоршневые установки (номинальная мощность) 200 кВт

2. Начало работ –2013 г. Сдача СВУ в эксплуатацию–I кв. 2015 г.

3. Сроки службы основного оборудования СВУ приняты равными 30 годам. При этом через 15 лет эксплуатации предусматривается замена газопоршневых установок, а через каждые 10 лет эксплуатации – замена оборудования АСУ ТП и вспомогательного тепломеханического оборудования.

4. Расчеты выполнены в прогнозных (текущих) ценах. Прогнозные цены, соответствующие периодам строительства и эксплуатации, рассчитаны с учетом инфляции и эскалации на базе исходных цен, сложившихся на I кв. 2013 г. и принятых за основу в сметных расчетах. Темпы инфляции и эскалации учтены путем введения индексов цен.

5. Соизмерение разновременных показателей выполнено путем их приведения (дисконтирования) к ценности в начальном периоде расчета. Ставка дисконтирования принята в расчетах равной 9 %.

6. В расчетах также учтены затраты на содержание эксплуатационного персонала в количестве 14 человек со средней заработной платой 25 тыс. руб./мес., затраты на обслуживание и ремонты оборудования, зданий и сооружений, включая периодические капитальные ремонты.

7. Расчетный отпуск электрической энергии с шин СВУ принят равным 2795 тыс. кВт·ч/год(2,80 млн. кВт·ч/год),тепловой энергии – 516 Гкал/год.

8. В качестве тарифа на отпуск электроэнергии для расчетов принят *средневзвешенный эквивалентный одноставочный тариф*16 руб./кВт·ч. Для отпуска тепловой энергии принят тариф 3000 руб./Гкал. Такие значения тарифов существенно ниже тех, которые имеют место при использовании ДЭС в удаленных районах, где должны сооружаться рассматриваемые СВУ.

В результате финансово-экономического анализа эффективности сооружения установки данного назначения были определены следующие показатели критериев инвестиций:

Дисконтированный срок окупаемости (DPP) инвестиций, определяющий период полного возврата всех затрат, составляет 10 лет. *Дискретный* дисконтированный срок окупаемости составляет 8 лет. Эти сроки не превышают половины срока службы установки, что является вполне приемлемым для энергетического объекта со сроком службы 30 лет.

Чистый дисконтированный доход на инвестиции (NPV) составляет 308,2 млн. руб., является положительной величиной и превышает требуемый объем полных затрат (с учетом инфляции) на реализацию Проекта.

Внутренняя норма доходности (IRR) составляет 17,88 %, что почти вдвое превышает расчетную ставку дисконтирования, составляющую 9,0 %, и удовлетворяет условиям эффективности Проекта.

Индекс доходности составляет 2,39 – больше единицы, что также соответствует условиям рентабельности инвестиций.

Себестоимость отпускаемой электроэнергии составляет 3,41 руб./кВт·ч, что в 4,7 раза меньше отпускной цены. Себестоимость тепловой энергии составляет 100,77 руб./Гкал, что значительно меньше отпускного тарифа на тепло. Такие соотношения и дают возможность обеспечить приемлемые значения основных экономических критериев Проекта.

Таблица 2. Результат исследования финансово-коммерческой эффективности проекта «*СОЛНЕЧНО-ВЕТРОВАЯ УСТАНОВКА С ВОДОРОДНЫМ АККУМУЛИРОВАНИЕМ*»

НАИМЕНОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ	ЕДИНИЦА ИЗМЕРЕНИЯ	ЗНАЧЕНИЕ	ПРИМЕЧАНИЕ
О Б Щ И Е Д А Н Н Ы Е			
Дата начала инвестирования проекта	год	01.01.2013	
Срок жизни проекта	лет	32	
Шаг планирования	-	год	
Выход объекта на полную проектную мощность	-	01.01.2015	
Период нормальной эксплуатации	лет	30	
Период строительства	лет	2	
Установленная мощность станции	МВт	1,8	
Годовой отпуск электрической энергии	МВт·ч	2 795,3	
Годовой отпуск тепловой энергии	Гкал	516,0	
ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЭКОНОМИЧЕСКОГО ОКРУЖЕНИЯ ПРОЕКТА			
Основная валюта расчетов	тыс. руб.		
Используемая в расчетах иностранная валюта	$		доллар США
Курс доллара США	руб. / $	30,5	на I кв. 2013 г.
Ставки налогов:			
- налог на добавленную стоимость	%	18,0	
- налог на прибыль	%	20,0	
- налог на имущество	%	2,2	
- взносы на обязательное страхование от несчастных случаев	%	0,2	
- единый социальный налог, всего	%	30,0	
в том числе:			
- пенсионный фонд	%	22,0	
- фонд социального страхования	%	2,9	
- фонд обязательного медицинского страхования	%	5,1	
СТРУКТУРА ИНВЕСТИЦИЙ			
		с НДС	без НДС
Требуемый объём капитальных вложений в ценах на I кв. 2013 г., всего	млн. руб.	***262,29***	***222,28***
в том числе:			
оборудование с монтажом	млн. руб.	178,76	151,49
строительные работы	млн. руб.	32,83	27,82
прочие затраты	млн. руб.	50,70	42,97
Требуемый объем инвестиций с учетом инфляции и резерва на оборотный капитал	млн. руб.	***297,12***	***251,80***
ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ФИНАНСОВОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ			
ЭФФЕКТИВНОСТЬИНВЕСТИЦИОННЫХЗАТРАТ			
Чистый доход за расчетный период (NV)	млн. руб.	2 273,4	
Чистая приведенная стоимость (NPV)	млн. руб.	308,2	E=9,0%
Внутренняя норма рентабельности (IRR)	%	17,88	
Модифицированная IRR (MIRR)	%	11,73	
Простой срок окупаемости (PP)	лет	***7,1***	
Дискретный простой срок окупаемости	лет	***5,1***	
Дисконтированный срок окупаемости (DPP)	лет	***10,0***	
Дискретный дисконтированный срок окупаемости	лет	***8,0***	
Норма доходности полных инвестиционных затрат	%	116,45	
Индекс доходности капитальных вложений (PI)	-	2,39	
Рентабельность капитальных вложений®	%	14,06	
ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙБЮДЖЕТНЫЙДОХОД-НАЛОГОВЫЕОТЧИСЛЕНИЯ			
Чистый доход бюджетов всех рангов за расчетный	млн. руб.	1346,89	

период			
в том числе:			
чистый доход Федерального бюджета	млн. руб.	1182,13	
чистый доход территориального бюджета	млн. руб.	164,58	
Чистый дисконтированный доход бюджетов всех рангов	млн. руб.	314,99	
в том числе:			
чистый дисконтированный доход Федерального бюджета	млн. руб.	261,66	
чистый дисконтированный доход территориального бюджета	млн. руб.	53,27	
СЕБЕСТОИМОСТЬ ПОСЛЕ ВЫХОДА НА ПОЛНУЮ ПРОЕКТНУЮ МОЩНОСТЬ,ПРИВЕДЕННАЯКЦЕНАМI кв. 2013 г.			
Себестоимость электрической энергии	руб. / кВт·ч	3,41	
Себестоимость тепловой энергии	руб. / Гкал	100,77	
УДЕЛЬНЫЕ КАПИТАЛЬНЫЕВЛОЖЕНИЯ			
-в рублевом исчислении	руб. / кВт	123488	
-в валютном исчислении	€ / кВт	3087,2	

Исследование рисков инвестиций показало, что больших рисков в сооружение демонстрационной СВУ на полигоне ОИВТ РАН нет.

Демонстрационная солнечно-ветровая установка с системой водородного аккумулирования после передачи в постоянную эксплуатацию обеспечит, в соответствии с расчетами, ежегодный отпуск электроэнергии в объеме 2,8 млн. кВт·ч и тепловой энергии – в объеме 516 Гкал. Замещение таких количеств электрической и тепловой энергии в энергосистеме позволит получить экономию условного органического топлива на тепловых электростанциях и котельных региона в размере 997,6 т.у.т./год (см. таблицу 3). Сокращение сжигания такого количества топлива в топках котлов даст, в свою очередь, значительное снижение вредных и парниковых выбросов в атмосферу, поскольку при работе солнечных и ветроустановок вредные выбросы отсутствуют, а при работе газопоршневой электростанции на водороде в ее выбросах будут присутствовать в основном пары воды. Ежегодно будут предотвращены такие выбросы в объеме более 2000 т. Будут также предотвращены тепловые выбросы в атмосферу в объеме более 16 тысяч ГДж/год. В атмосфере региона будет ежегодно сохранено более 1000 т кислорода.

Таблица 3. Экономия условного топлива и сокращение экологически вредных выбросов при использовании демонстрационной солнечно-ветровой установки

Наименование	**Значение**	**Ед.измерения**
1.Исходные данные для расчета:		
Годовое замещение электрической энергии в энергосистеме	2795	МВт·ч
Годовое замещение тепловой энергии	516	Гкал
2.Результаты расчета:		
Суммарная экономия условного топлива при замещении электрической и тепловой энергии	997,6	т.у.т. / год
Сокращение эмиссии углекислого газа CO_2	2023,13	т / год
Сокращение выбросов окиси углерода (угарного газа) CO	6,07	т / год

Сокращение выбросов золы	12,37	т / год
Сокращение выбросов в атмосферу диоксида серы SO_2	15,16	т / год
Сокращение выбросов в атмосферу оксидов азота NOx	3,38	т / год
Суммарное сокращение выбросов вредных и парниковых газов	2060,12	т / год
Сокращение потребления кислорода	1047,48	т / год
Суммарное сокращение тепловых выбросов	16071,25	ГДж /год

За 30-летний срок эксплуатации установки будет предотвращено накопление в атмосфере региона более 60 тыс. т вредных выбросов и парниковых газов и сохранено более 30 тыс. т кислорода. Сокращение в приведенных объемах выбросов углекислого газа и сохранение атмосферного кислорода можно считать равносильным посадке в регионе леса на площади около 90 га.

Создание демонстрационной СВУ соответствует Концепции долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации, Энергетической Стратегии России, задачам реализации Киотского протокола, целям Федерального Закона РФ об энергосбережении, основным направления государственной политики России в сфере повышения энергетической эффективности электроэнергетики на основе использования ВИЭ. Рассматриваемая солнечно-ветровая установка с водородным аккумулированием является экономически и экологически эффективным энергогенерирующим объектом и рекомендуется к реализации в районах, не охваченных централизованным энергоснабжением, для сокращения существующего энергодефицита при генерации электроэнергии экологически чистым способом – без использования органического топлива.

Реальная эффективность НИОКР при широком внедрении ее результатов будет весьма значительной. Так, при внедрении только 10–15 промышленных установок с водородным аккумулированием мощностью, например, по 10 МВт, чистая дисконтированная кумулятивная прибыль составит не менее 3,0–4,5 миллиарда рублей. Это на порядок больше средств, которые необходимо затратить на проведение НИОКР с сооружением демонстрационной установки в настоящее время.

Литература:

1. *Локтев Э.М., Захарченко Д.А.* Энергетические ресурсы: статистика, анализ, перспективы // Миртехникиитехнологии. 2012.№4. С.56–58.
2. *Dan Rastler*. EnergyStoragetechnologyStatus //EPRIRenewableCouncilMeeting. 2011. №5–6.
3. KfWundBMUverlängernFörderungfürWärmeauserneuerbarenEnergien //Elektrizitätswirt. 2012. Vol. 111.№5.P.8.
4. *OzbilenAhmet, Dincer Ibrahim, Rozen Marc*Acomparativelifecycleanalysesofhydrogenproductionviathermochemicalwater splitting // HydrogenEnergy.2011.Vol.36.№17.c.11321–11327.
5. *Безруких П.П.* Ветроэнергетика (справочное и методическое пособие).–М.: Энергия,2011.
6. Возобновляемая энергетика в России. Росэнергосервис, 2011 (lib. rosenergoser-vis. ru/2011-07-20-04-56-55.html).
7. *Попов А*. Энергия природы – против дизтоплива. «Энергетика и промышленность России», 2013, № 01-02 (213-214).

ВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА – ОСНОВА «ЗЕЛЕНОЙ ЭКОНОМИКИ»

Абдурахманов Г.М.

ФГБОУ ВПО Дагестанский государственный университет;
Махачкала, Россия; 367025, ул.Дахадаева, 21; e-mail: ecodag@rambler.ru

«Зелёная экономика» как термин и направление в экономической науке появилась относительно недавно – около двух десятилетий назад. Это направление базируется на трех фундаментальных принципах:
1) На поверхности нашей планеты все взаимосвязано.
2) В условиях, когда количество ресурсов ограничено, нельзя требовать удовлетворения постоянно растущих потребностей.
3) В ограниченном пространстве нельзя бесконечно расширять сферу влияния.

Концепция «зелёной экономики» ставит перед собой цель сделать более гармоничным сосуществование природы и социума, с его экономической деятельностью. Нынешняя же экономическая модель неэффективна. Да, она привела к улучшению материального благополучия отдельных групп людей, однако этому сопутствуют экологические проблемы (изменение климата, опустынивание, утрата биологического разнообразия, истощение природного капитала, широкомасштабная бедность, нехватка пресной воды, продовольствия и энергии, неравенство людей и стран). Это представляет реальную угрозу будущим поколениям, о которой необходимо задумываться в настоящем.

Для того чтобы обеспечивать гармоничное развитие человечества, необходим переход к качественно иной, «зелёной экономике». Она позволит вести такую экономическую деятельность, при которой производство, распределение и потребление товаров не приведет к негативным экологическим последствиям и одновременно повысит благосостояние человека, пусть и в долгосрочной перспективе.

Огромным потенциалом в этом плане обладают энергосберегающие технологии. Именно там создаются рабочие места будущего и уже сейчас внедряются технические инновации. Более того, внедрение «зелёных» технологий и экономически выгодно.

К примеру, в нашей стране в 2009 году был принят закон об отказе от обычных ламп накаливания. Швеция планирует отказаться от нефти, угля и газа и перейти на энергию из возобновляемых источников уже к 2020 году. Бразилия планирует перевести 80% транспорта на биотопливо из сахарного тростника. Тайвань активно внедряет солнечные батареи. Активно внедряет «зелёные» идеи Южная Корея, которая разрабатывает "зеленые" виды транспорта, альтернативные источники пресной воды, технологии переработки отходов. В Южной Корее «зелёные» технологии являются частью национальной стратегии. В Евросоюзе широко распространены т.н. «экосумки» многоразового использования, которые позволяют избавиться от применения пластиковых пакетов.

Каждый человек может приобщиться к «зелёному» движению и для этого не нужно кардинально менять свою жизнь: достаточно многократно использовать те же пластиковые пакеты, направлять в повторную переработку стекло, бумагу, металл.

Энергетика на современном этапе характеризуется увеличением доли ресурсосберегающих экологически эффективных технологий, к которым

относятся и технологии на основе возобновляемых источников энергии. Со временем роль возобновляемой энергии будет все более возрастать, что позволит решить многие проблемы будущего (В.Е. Фортов, 2012).

«Зеленая экономика» определяется как экономика с высоким уровнем качества жизни населения, бережным и, самое главное, рациональным использованием природных ресурсов с интересах нынешнего и будущих поколений, в соответствии с принятыми международными экологическими обязательствами, в том числе, рио-де-жанерским, йоханесбургским и Декларацией тысячелетие.

Следует отметить, что «Зеленая экономика» явится одним из важных действенных инструментов обеспечения устойчивого развития Республики Дагестан, которая позволит достигнуть поставленной цели, сохраняя окружающую среду и природные ресурсы.

В числе предпосылок к переходу к «Зеленой экономике» можно выделить следующие:

1. Во всех основных секторах наблюдается неэффективное, очень часто нерациональное использование ресурсов, что приводит к упущенной выгоде, оценивающейся миллиардами рублей (экономические потери, понесенные в результате низкой продуктивности земель, вовсе неиспользуемые минерально-сырьевые и очень плохо используемые топливно-энергетические ресурсы);
2. Несовершенство системы тарифо- и ценообразования на энергоресурсы, которые не создают стимула для технологического совершенствования промышленности;
3. Республика Дагестан столкнулась с проблемой серьезного ухудшения состояния природных ресурсов и окружающей среды по всем наиболее важным экологическим показателям. Загрязнение окружающей среды оказывает серьезное негативное влияние на здоровье людей.

Основными критериями экологического благополучия территории являются качество жизни человека и уровень его здоровья. Именно категория здоровья рассматривается в настоящее время как индикатор соответствия экологических характеристик и научно-технического прогресса. Реакция человека на существенные изменения окружающей среды выражается в форме различных эколого-обусловленных заболеваний.

Одним из перспективных путей решения этой проблемы, успешно апробированном на различных таксономических группах животных, является метод биоиндикации.

Наибольшую информацию метод биоиндикации дает при использовании чувствительных к изменениям среды компонентов биоты. Это с полным правом может быть отнесено и к популяции человека, которая отвечает на изменения среды ростом заболеваний и уровня смертности. В наибольшей степени эта тенденция характерна для заболеваний злокачественными новообразованиями.

Заболеваемость напрямую зависит от качества воды, воздуха, продуктов питания, соблюдения санитарно-гигиенических норм и может служить индикатором неблагополучия среды.

Анализ многолетних данных (1971-2011 гг.) по онкозаболеваемости населения республики обнаружил ее рост в 1,7 раза, максимальные значения зарегистрированы в 2001 г., когда по сравнению с 1971 г. она выросла в 1,8 раза (рис.1). В целом отмечается неуклонный рост общей онкозаболеваемости всего населения республики. Для сельских районов характерна значительная

вариабельность интенсивного показателя заболеваемости злокачественными новообразованиями, но для большинства из них характерен значительный рост этого показателя за последние 5 лет.

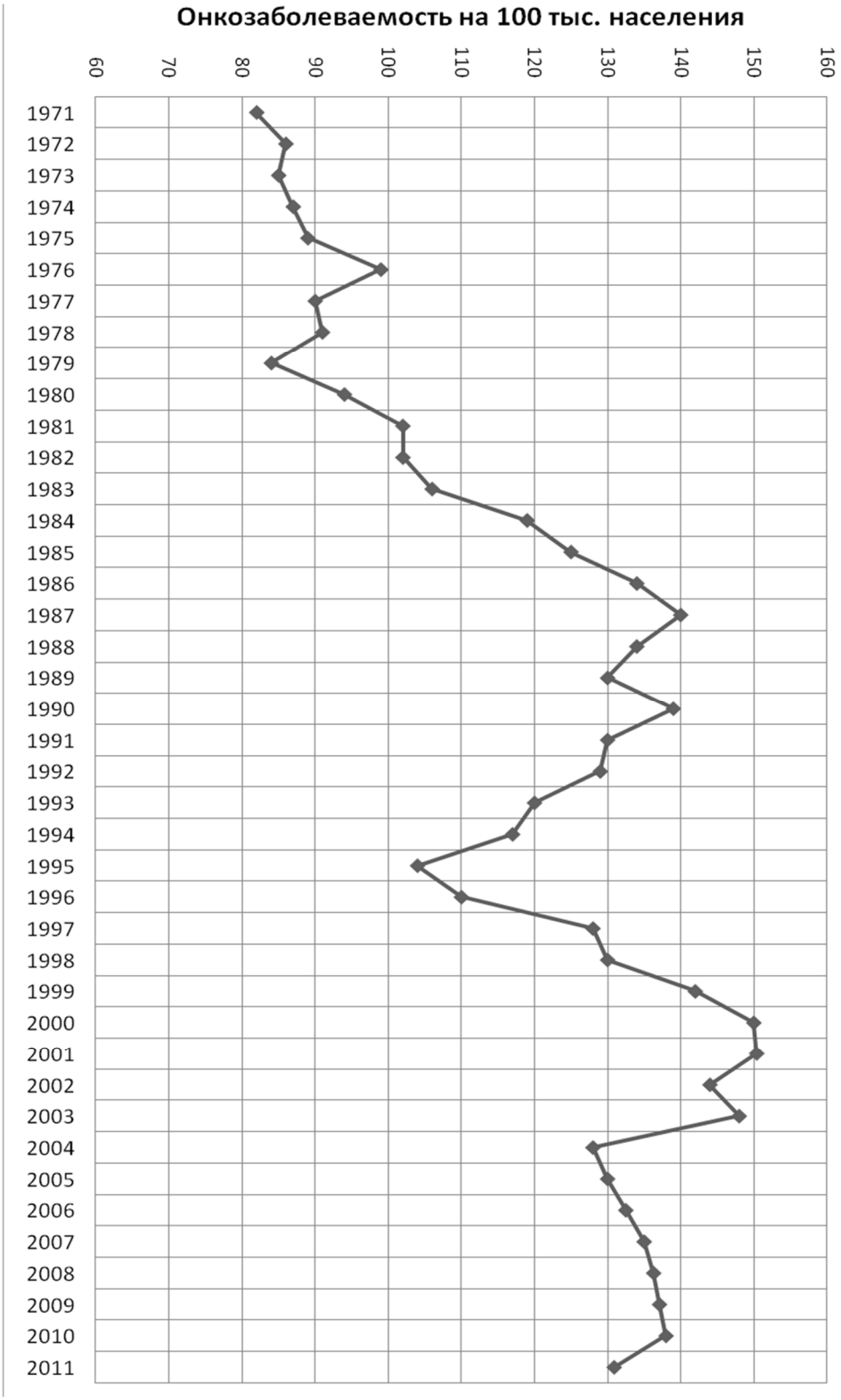


Рис.1. Динамика общей заболеваемости злокачественныминовообразованиями населения Республики Дагестан

Для оценки вклада урбанизированных территорий в заболеваемость населения республики злокачественными новообразованиями мы

проанализировали качество окружающей среды в городах с наибольшим промышленным потенциалом и наиболее высоким уровнем онкозаболеваемости – города Махачкала, Кизляр и Каспийск, которые занимают ведущие место по показателям заболеваемости злокачественными новообразованиями в республике и где в период 2003 - 2012 гг. нами были проведены комплексные экологические исследования качества окружающей среды (воздуха, воды, почвенного покрова).

Нами были проанализированы данные многолетних наблюдений за содержанием в атмосферном воздухе нескольких приоритетных соединений: оксида углерода, диоксида азота, диоксида серы, взвешенных веществ, твердых веществ, летучих органических соединений, свинца и 3,4 бенз(а)пирена, среди которых 3,4 бенз(а)пирен и свинец являются потенциально опасными и канцерогенными. В атмосферном воздухе содержание окиси углерода и углеводородов преобладает над содержанием других загрязнителей.

Наибольший вклад в суммарный выброс промышленности внесли предприятия, занятые в «производстве энергии, газа и воды» - 28,4% (1,836 тыс. тонн из 6,461 тыс. тонн/год суммарного выброса). К предприятиям данного блока относятся: Махачкалинская ТЭЦ, МУП Махачкалатеплоэнерго, ОАО «Махачкалагаз».

Сопоставление данных заболеваемости раком органов дыхания населения города с показателями загрязнения атмосферного воздуха по 3,4-бенз(а)пирену (Муна и др., 2006) показало положительную корреляционную зависимость с динамикой концентрации бенз(а)пирена со сдвигом в 3 года.

Использование эмпирически вычисленных коэффициентов регрессии дает представление об изменении показателей онкологической заболеваемости раком органов дыхания через определенный промежуток времени при изменении содержания бенз(а)пирена в течение года: увеличение концентрации бенз(а)пирена в текущем году, по сравнению с предыдущим, на 1 нг/м^3 влечет за собой рост стандартизованного показателя заболеваемости злокачественными новообразваниями органов дыхания через 3 года на 2,0 (на 100 000 населения). Коэффициент корреляции по Пирсону в данном случае равен 0,44.

Превышение анализируемых канцерогенных веществ было обнаружено во всех точках пробоотбора питьевой воды, что свидетельствует об увеличении риска онкозаболеваемости у жителей города Махачкалы.

Методом эколого-геохимического картографирования почв проведено зонирование территорий города Каспийск по валовому содержанию тяжелых металлов.

В почве превышены ПДК и ОДК тяжелых металлов:Zn в 14 раз, Cu в 1,5 раза, Ni в 3 раза, As более чем в 30 раз, Pb в 5 раз.

ПДК Zn превышены практически во всех пробах, Cu в основном не превышает своего ОДК, Ni в больше половине проб превышает норму, As превышает норму во всех пробах в два и более раз, в 9 пробах почвы обнаружено превышение Pb.

На основе имеющихся данных были построены карты по принципу пространственной интерполяции (рис.2-6). Этот метод основан на предположении, что каждая измеренная точка имеет влияние, убывающее с расстоянием.

В отборах проб растительности города Каспийск указана валовая концентрация тяжелых металлов, без учета ПДК или ОДК. Согласно данным максимальное содержание Zn составило 2256 мг/кг, Cu 191 мг/кг, Ni 54мг/кг, As 18 мг/кг, Pb 147 мг/кг.

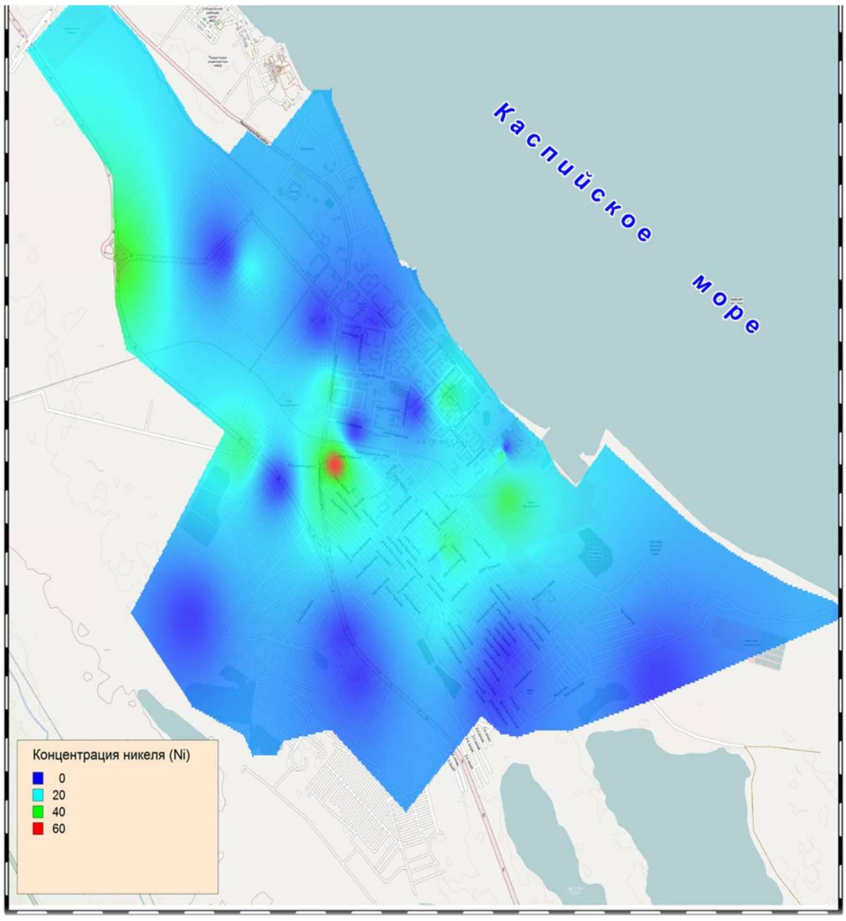


Рис.2. Концентрация Ni в почвах г. Каспийск

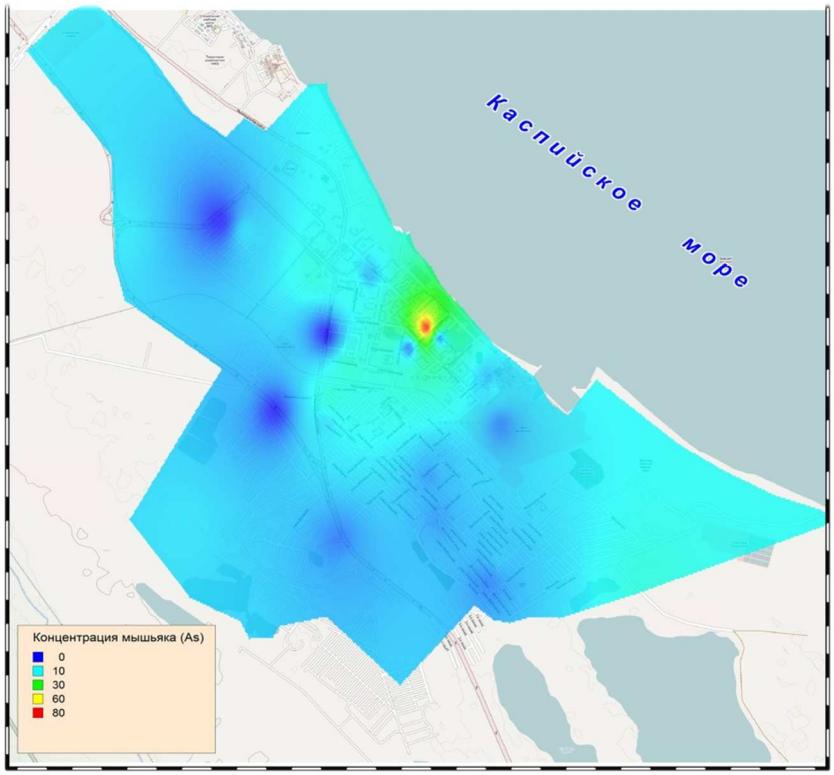


Рис.3. Концентрация As в почвах г. Каспийск

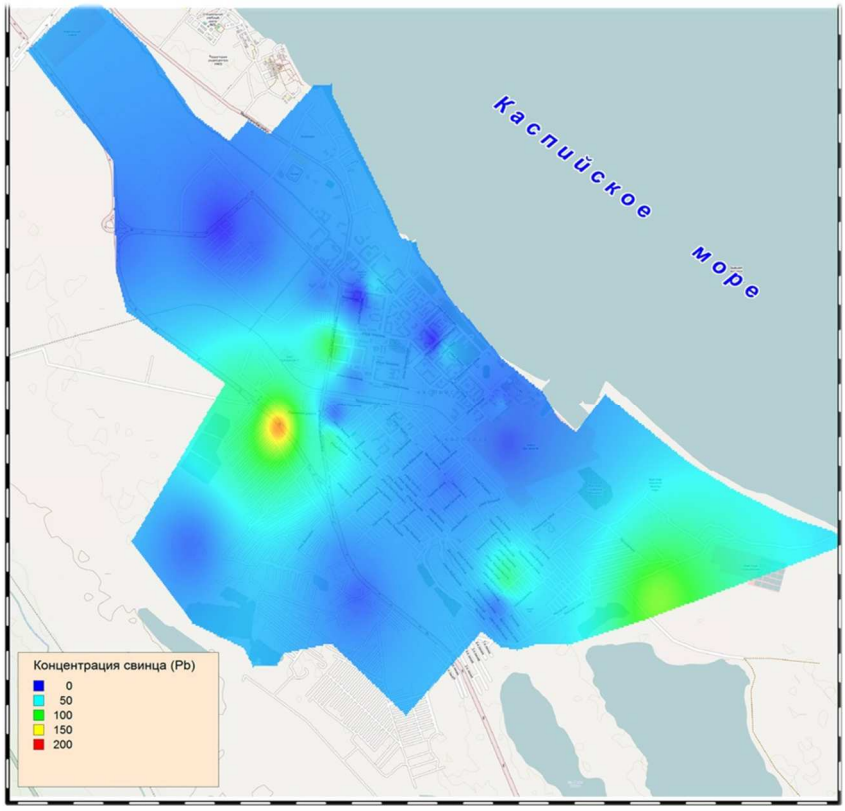


Рис.4. Концентрация Pb в почвах г.Каспийск

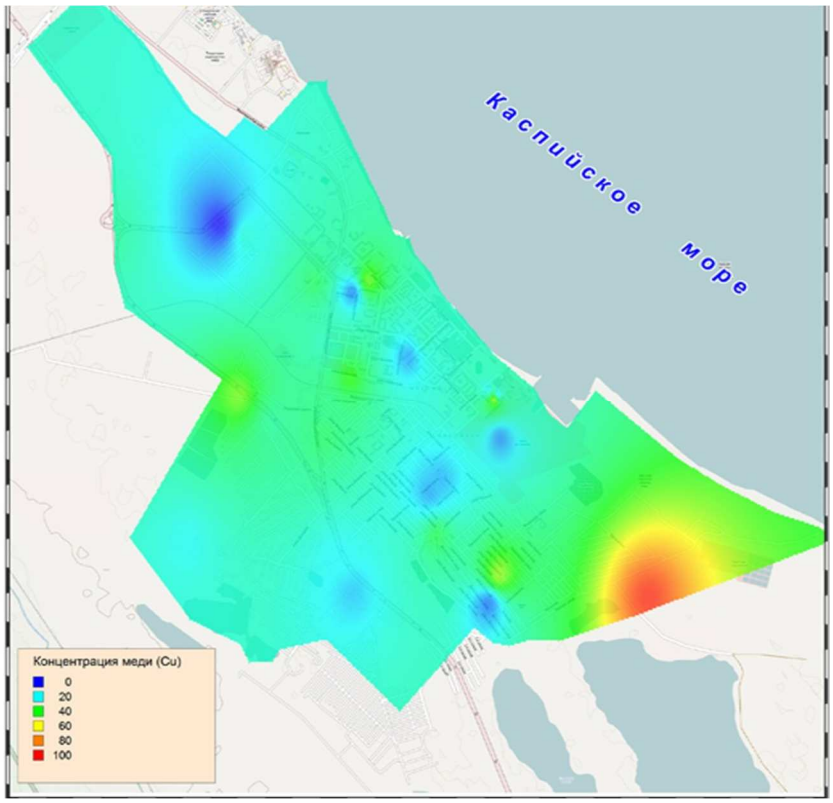


Рис.5. Концентрация Cu в почвах г.Каспийск

Изложенные результаты эпидемиологических особенностей онкозаболеваемости, особенностей их географического распределения по

территории республики, а также результаты исследования экологической ситуации в сельских районах и городах республики с высоким уровнем онкозаболеваемости свидетельствуют о том, что превышение ПДК фенола, нитратов, формальдегида (для источников питьевого водоснабжения), валовых и подвижных форм тяжелых металлов в почве и пастбищной растительности выступают факторами риска возникновения и роста заболеваемости злокачественными новообразованиями. В городах республики мощным фактором неопластического процесса выступают поллютанты, содержащиеся в атмосфере в концентрациях превышающих ПДК, в частности 3,4-бенза(а)пирен и свинец.

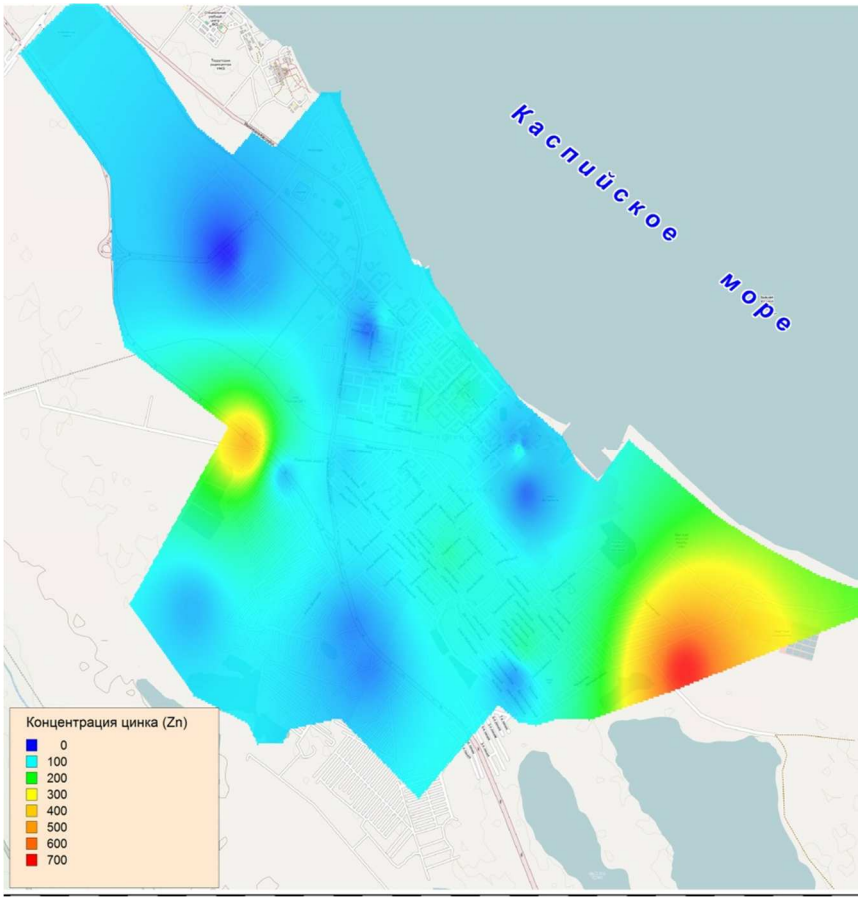


Рис.6. Концентрация Zn в почвах г.Каспийск

На сегодняшний день Республика Дагестан является дотационной, и естественно зависит в целом от экспорта сырьевых ресурсов России, что в значительной степени подвержено воздействию резких колебаний цен на сырьевых рынках; существует высокая неопределенность уровня цен на углеводороды.

Дагестан унаследовал значительную территориальную неоднородность экономических показателей, уровня жизни и состояния окружающей среды, и развитие новых индустрий и «зеленых кластеров» позволит снизить эти показатели и использовать их потенциал в возобновляемой энергетики, сельском хозяйстве, управлении водными ресурсами, утилизации отходов.

Для решения проблем перехода к «зеленой экономике», с которыми столкнется Республика Дагестан в программе развития агропромышленного комплекса, который выделил президент Республики Дагестан Р.Г. Абдулатипов, для перехода к устойчивому земледелию необходимо обратить внимание на следующее:

Государственная поддержка по организации доступа к источникам финансирования:

а) привлечение международных, местных институтов развития для долгосрочного кредитования;

б) изучение структуры фактических расходов и капиталовложения в сельскохозяйственном секторе;

в) применение энергосберегающих транспортных средств, улучшение автомобильных дорог, дорожные инфраструктуры для снижения транспортных затрат фермеров; оборудование и инфраструктура для капельного орошения; развития у фермеров навыков бизнес-планирования; привлечение иностранных инвесторов и создание опытных модельных хозяйств в целях демонстрирования возможностей ведения устойчивого «зеленого» сельского хозяйства, основанного на ресурсосбережении, презентации этих «зеленых» коллективов.

Следует отметить, что в сельском хозяйстве при «зеленой экономике» необходимо будет придерживаться «зеленых принципов»:

- предотвращение деградации и восстановление земель;
- предотвращение дальнейшего выбывания пастбищ;
- эффективное использование воды;
- рациональное использование ресурсов (топлива, обеспечивающее защиту пользователей, минимизация загрязнения среды за счет комплексной защиты растений, повторное использование отходов, улавливание углекислого газа через посадки бессменных культур).

Таким образом, необходимость и реальность «зеленой экономики» подтверждает опыт многих стран. Такие страны, как Монголия, Китай и Южная Корея, уже начали осуществление амбициозных планов «зеленой экономики», озвученных президентами этих стран. Например, Южная Корея уже инвестирует ежегодно 2% ВВП в «зеленый» сектор, а инвестиции Китая находятся на уровне 1,5% ВВП с ожидаемым ростом до 2% к 2015 году.

Как справедливо отмечают Алхасов, Алишаев одним из перспективных и для Дагестана реальных видов возобновляемой энергии является – геотермальная энергия, доля которой в мировом энергетическом балансе неуклонно растет (Алхасов, Алишаев, Алхасова, Каймаразов, Рамазанов, 2012).

Задача академической, вузовской науки и отраслевых институтов заключается в быстром развитии технологий использования геотермальных ресурсов, как в теплоснабжении, таки выработки электроэнергии.

Существенным моментом для перехода к «зеленой экономике» и формированию экологической культуры населения является кадровое обеспечение, то есть обеспечение необходимым количеством специалистов по вопросам окружающей среды, с широким использованием всех форм производственного обучения, переподготовки существующих инженерных кадров, специалистов для органов управления, фермеров и др.

Следующее необходимое условие – воспитание в сознании широкой общественности новой «экокультуры» (ответственное и экономное отношение к использованию энергии, воды и других природных ресурсов, повсеместная защита окружающей среды, к примеру, развитие у населения привычки раздельного сбора бытовых отходов). Эти вопросы должны быть включены в учебные планы образовательных организаций (школы, профтехнические учебные организации, вузы).

Проведение широкой коммуникационной компании, составление образовательных программ для повышения осведомленности населения в вопросах

использования ресурсов и экологических проблем, что будет способствовать формированию у населения надлежащей линии поведения в отношении использования систем отопления, охлаждения, водопользования, утилизации отходов.

Литература:

1. *Алхасов А.Б., Алишаев М.Г., Алхасова Д.А., Каймаразов А.Г., Рамазанов М.М.* Освоение низкопотенциального геотермального тепла / под ред. академика В.Е. Фортова. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 280 с.
2. *Мун С.А., Ларин С.А., Браиловский В.В., Лодза А.Ф., Зинчук С.Ф., Глушков А.Н.*Бенз(а)пирен в атмосферном воздухе и онкологическая заболеваемость в Кемерово //Гигиена и санитария. – 2006. - №4. – С.28-30.

К РАСЧЕТУ ПАРАМЕТРОВ СТРУИ ВУЛКАНА В АТМОСФЕРЕ

Алишаев М.Г.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: ran_ipg@mail.ru

С гидродинамическихпозиций рассматриваются профилитемпературы,давления, плотности по вертикальной вулканическойструе от жерла до потолкаеё с учётом изменения давления и температуры в атмосфере. Предполагается, что продукты извержения представляют собой гомогенную смесь твердых частиц и совершенного газа, объём которого равен сумме объёмов частиц и газа.Частицыпепла распределены равномерно по объёму струи и обладают скоростями, равными скорости газа. Даютсяпростые формулы для оценки средних значений температуры, давления, плотности и скорости смеси по высоте струи.
Ключевые слова: извержение, газ, пепел, адиабата, струя, гриб, потолок.

Введение. Изучение вулканических извержений – основной способ получения информации о внутреннем строении Земли, её составе и температуре. При сильных извержениях для точки выходалавы и газов в атмосферу характерно наличие расширения устья вулканического канала, из которого вынесена часть породы вместе с потокомсмеси и лавы. Начало вулканической струи – это поверхность канала после взрывообразного расширения газов на устье.

По природе своей вулканы и их выбросы весьма разнообразны. Мало что известно и о параметрах извержения: температуре, составе и скорости потока у жерла. На выходе из жерла вулкана ориентировочно может быть измерена температура извергающейся лавы. Плотность и температура смеси газа с расплавом и пеплом обычно неизвестны. После выхода струина «свободу» можно полагать, что давление сравнивается с атмосферным давлением, лава полностью отделяется от газа с пеплом и мельчайших частиц, выбросы в атмосферу движутся под влиянием силы тяжести, подобно фонтану, поддерживаемому конвекцией и архимедовой выталкивающей силой атмосферы. Температура вулканическойструи газа на месте извержения обычно ниже температуры лавы из-за расширения газов в жерле вулкана.

В работах [1-4] рассматриваются случаи ползущих извержений магмы с растворённым газом в вулканическом канале, режим течения магмы принимается ламинарный. При мощных извержениях наблюдения за вулканическими струями показывают, что в атмосфере движение смеси вулканических газов и пепла носит явно турбулентный характер.

Примем некоторые предположения относительно физического описания течения, а такжегипотезу гомогенности структуры течения смеси газов и пепла. Связь давления и плотности с температурой газа можно установить из термодинамических соотношенийдля адиабаты.Термин «совершенный газ» ниже употребляется, чтобы понятие идеального газа сохранить за случаем отсутствия вязкости. Онзаимствован из отечественной литературы по гидродинамике [5-6]. Обычно течение газовой фазы в атмосфере принимают адиабатное [7].

1. Уравнение состояния гомогенной смеси пепла и совершенного газа. Получим уравнение состояния гомогенного флюида, состоящего из сжатого совершенного газа, содержащего в себе некоторую массовую долю микронных размеров твердых частиц. Под «совершенным» подразумевается газ, в котором давление, плотность и абсолютная температура подчиняются уравнению Клапейрона

$$\rho_г = \frac{p}{RT}. \qquad (1)$$

Здесь *R*естьтак называемаягазовая постоянная, различная для разных газов [5].

Давление и температура для смеси газов и пепла, а также скорости считаютсяедиными по сечениюструи. Плотность смеси обозначим ρ, массовую долю газа в смеси через ψ. Тогда плотность смеси ρ выразится через плотности газовой фазы $\rho_г$ и плотность материала пеплаρ_n формулой, полученной сложением их удельных объёмов

$$\frac{1}{\rho_c} = \frac{\psi}{\rho_г} + \frac{1-\psi}{\rho_n}, \quad \rho_c = \frac{p}{RT}\cdot\left[\psi + (1-\psi)\frac{p}{R\rho_n T}\right]^{-1}. \qquad (2)$$

Последнее и можно принять за уравнение состояния струйной смеси, движущейся в атмосфере при извержении вулкана.Значение массовой доли газа ψ в струе, до начала осаждения пепла, можно принять постоянным, это та массовая доля всех выбросов, которая остается в земной атмосфере. Твердые частицы пепла считаются столь малыми, что поток газа уносит их с собой с той же скоростью. Температуры пепла и газовой фазы мгновенно выравниваются из-за малости размеров частиц пепла. Электрические взаимодействия не рассматриваются. Газовая фаза может состоять из нескольких фракций, преобладающей фазой для вулканической смеси обычно является водяной пар.

Для изотермических процессов смеси газа с пеплом, вместо пропорциональности плотности давлению как для чистого совершенного газа,получаем из (2) выражение плотности в виде дробно-линейной функции от давления. Параметры содержащегося в выбросах пепла (массовая доля и теплоемкость) отражаются и на адиабатических процессах.

2. Адиабатическое расширение смеси пепла и совершенного газа.Получим соотношение для смеси пепла и газа, считая смесь нейтральной и массовуюдолю газа равной некоторой постоянной величине ψ. Если температура смеси повысилась на *dT*, то это будет означать, что тепло появилось за счет сжатия газа, газ отдал теплоту, равную $dQ=(1-\psi)\cdot c_n dT$. Процесс для газа уже не будет адиабатическим, так как газ обменивается теплом с пеплом. Первый закон термодинамики для газовой фазы можно написать в виде

$$-dQ = c_v dT + pd\left(\frac{RT}{p}\right), \quad -(1-\psi)c_n dT = (c_v + R)dT - RT\frac{dp}{p}. \qquad (3)$$

В случае отсутствия пепла в вулканической струе, когда ψ=1,в левой части имели бы 0. Видно, что и в нашем случае переменные разделяются и уравнение интегрируется. В разделенном виде имеем

$$\frac{dT}{T} = \frac{R}{c_v + R + (1-\psi)c_n}\frac{dp}{p}. \qquad (4)$$

Проинтегрировав уравнение (4), от начальных значений (p_0,T_0) до конечных значений (*p*,*T*), получим зависимость температуры от давления в виде

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{c_p - c_v}{c_p + (1-\psi)c_n}} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma+(1-\psi)\gamma_n}}, \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v}, \quad \gamma_n = \frac{c_n}{c_v} \qquad (5)$$

Формула (7) определяет адиабатическое изменение температуры смеси с изменением давления. Видно, что адиабату смеси нельзя получить поправками на показатель адиабаты γ. Здесь появляются новые параметры, влияющие на

процесс: это массовая доля жидкой фазы и её теплоёмкость. Из уравнения Клапейрона для плотности газа имеем

$$\frac{\rho_г}{\rho_{г0}} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{c_v+(1-\psi)c_n}{c_p+(1-\psi)c_n}} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1+(1-\psi)\gamma_n}{\gamma+(1-\psi)\gamma_n}} \qquad (6)$$

Формулы (5) и (6) решают задачу адиабатического расширения или сжатия смеси. Они показывают, что и при адиабатических процессах в гомогенной смеси степенные зависимости для плотности и температуры сохраняются. Однако показатель адиабаты существенно меняется. Включается параметр, равный произведению массовой доли пепла на отношение удельной теплоёмкости твердой фазы к удельной теплоёмкости газа при постоянном объёме. Показатели для температуры становятся меньше, показатели плотности – больше. Естественно показатель степенной зависимости для плотности газа обозначить одной буквой, например к. Показатель температурной зависимости составит 1-к. Если ещё ввести безразмерные величины температур и давлений с чёрточками сверху, то будем иметь удобный для запоминания вид

$$\overline{T} = \frac{T}{T_0}, \quad \overline{\rho}_г = \frac{\rho_г}{\rho_{г0}}, \quad \overline{p} = \frac{p}{p_0}, \quad \overline{T} = (\overline{p})^{1-\kappa}, \quad \overline{\rho}_г = (\overline{p})^{\kappa}, \quad \kappa = \frac{1+(1-\psi)\gamma_n}{\gamma+(1-\psi)\gamma_n} \qquad (7)$$

Обсудим показатели к и (1-к) в полученных формулах (5-7), приняв за частицы пеплазатвердевшийкварц, а за газ – пары воды. В таблице 1 данызначения удельных теплоемкостей водяного пара при давлении 0,1 МПа для некоторых температур по Кельвину [9]. Отметим, что удельные теплоемкости кварцевого песка, мрамора и известняка составляют около 920 Дж/кг·К, что значительно меньше удельной теплоемкости пара.

Из таблицы 1 видно, что показатель адиабаты водяного пара убывает с ростом температуры. В работах [9,10] даны значения удельных теплоемкостей водяного пара, по которым делением получена таблица 2 показателя адиабаты γ для высоких температур по Кельвину и ряда значений давлений в МПа.

Таблица 1. Показатели адиабаты для температуры смеси и плотности газовой фазы (частицы кварца и водяной пар)при массовой долепара ψ=0,05и давлении 0.1 МПа в зависимости от температурывнутри струи

Температура	1200	1000	800	700	600	500	400
c_v, Дж/кг·К	1968	1830	1689	1622	1560	1508	1508
c_p, Дж/кг·К	2430	2292	2153	2087	2026	1981	2008
γ	1,235	1,252	1,275	1,287	1,299	1,314	1,332
(γ-1)/γ	0,190	0,201	0,216	0,223	0,230	0,239	0,249
1/γ	0,810	0,799	0,784	0,777	0,770	0,761	0,751
γ_n	0,467	0,503	0,545	0,567	0,590	0,610	0,610
1-к	0,140	0,146	0,153	0,157	0,161	0,166	0,174
к	0,860	0,854	0,847	0,843	0,839	0,834	0,826

Таблица 2. Показатели адиабаты γ водяного пара для высоких температур и давлений до 10 МПа.Прочерки – переход в жидкую фазу

P, МПа	0,02	0,05	0,1	1	5	10
T=400K	1,323	1,326	1,332	-----	-----	-----
T=500K	1,310	1,311	1,314	1,365	-----	-----
T=600K	1,297	1,298	1,299	1,323	1,475	-----

T=700K	1,285	1,286	1,287	1,299	1,368	1,486
T=800K	1,274	1,274	1,275	1,283	1,320	1,378
T=900K	1,263	1,263	1,264	1,269	1,293	1,306
1000K	1,253	1,253	1,253	1,257	1,274	1,296
1100K	1,243	1,244	1,243	1,246	1,259	1,274
1200K	1,235	1,236	1,235	1,237	1,246	1,257
1300K	1,227	1,227	1,227	1,229	1,236	1,245
1400K	1,220	1,220	1,221	1,222	1,227	1,234
1500K	1,214	1,214	1,215	1,216	1,220	1,225
1600K	1,209	1,209	1,210	1,211	1,214	1,218
1700K	1,205	1,205	1,205	1,205	1,208	1,212
1800K	1,200	1,200	1,200	1,200	1,202	1,207

Из таблицы 2 видно, что с повышением температуры показатель адиабаты убывает. С ростом давления показатель адиабаты растет. С ростом высоты вулканической струи давление, а также температура убывают, показатель адиабаты медленно возрастает. Его значение в струе будем считать постоянным, в зависимости от температуры струи.

3. Плотность смеси газа и пепла при её адиабатическом расширении.Плотность смеси газов и пепла зависит от давления и температуры, а также от содержания массовой доли газа ψ. Плотность смеси ρ выражается формулой (2), в которой отношение p/T естественно заменить как

$$\frac{p}{T}=\frac{p_0}{T_0}\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\kappa},\quad \kappa=\frac{1+(1-\psi)\gamma_n}{\gamma+(1-\psi)\gamma_n}. \tag{10}$$

Здесь к представляет собой показатель давления для газовой фазы при адиабатическом расширении смеси. Формула плотности смеси принимает вид

$$\rho_c=\rho_{г0}\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\kappa}\left[\psi+(1-\psi)\frac{\rho_{г0}}{\rho_n}\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\kappa}\right]^{-1} \tag{11}$$

Начальное значение плотности смеси в струе вулкана есть

$$\rho_0=\rho_{г0}\left[\psi+(1-\psi)\frac{\rho_{г0}}{\rho_n}\right]^{-1}=\frac{\rho_{г0}\rho_n}{\psi\rho_n+(1-\psi)\rho_{г0}} \tag{12}$$

Поделив (11) на (12) , получаем выражение для безразмерного значения плотности смеси в адиабатическом процессе расширения смеси

$$\overline{\rho}_c=\frac{\psi+(1-\psi)\dfrac{\rho_{г0}}{\rho_n}}{\psi+(1-\psi)\dfrac{\rho_{г0}}{\rho_n}(\overline{p})^{\kappa}}(\overline{p})^{\kappa},\quad \overline{\rho}_c=\frac{\rho}{\rho_0},\quad \overline{p}=\frac{p}{p_0},\quad \kappa=\frac{1+(1-\psi)\gamma_n}{\gamma+(1-\psi)\gamma_n} \tag{13}$$

На рис.1 представлены графики безразмерной плотности смеси в адиабатическомпроцессе расширения для значений ψ=0,1; 0,01; 0,001; 0,0003 и 0,0001 при ρ_n=1500 и$\rho_{г0}$=1 кг/м^3; γ=1,3 и γ_n=0,5как функции безразмерного давления.

Как видно из графиков, относительное содержание масс газов в струе должно быть весьма мало, чтобы оно отразилось на зависимости плотности смеси

от давления. Из-за малости плотности газов по сравнению с плотностью пепла объёмная доля газа оказывается достаточно большой при рассмотренных значениях.Объёмная доля φ выражается через массовую долю ψ формулой, упрощаемой при очень малых ψ

$$\varphi = \frac{1}{1+\frac{1-\psi}{\psi}\frac{\rho_г}{\rho_п}} \approx \frac{1}{1+\frac{\rho_г}{\psi\rho_п}} \qquad (14)$$

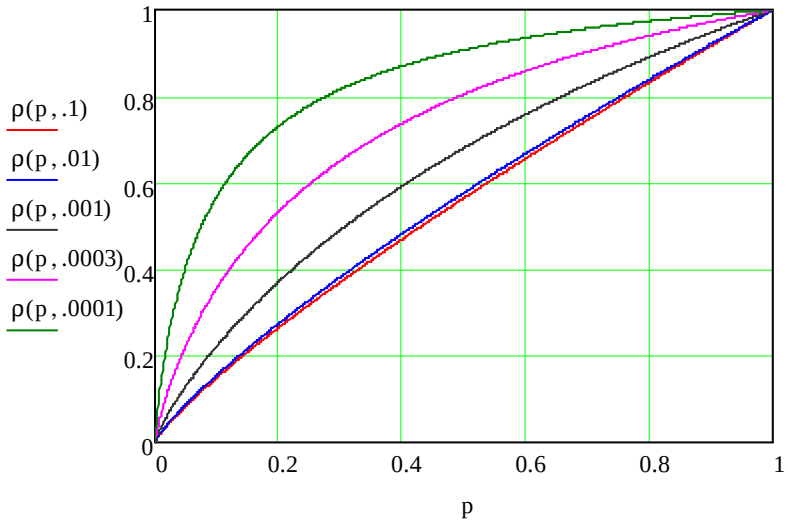


Рис.1. Безразмерная плотность смеси в зависимости от безразмерного давления для некоторыхзначениймассовой доли газа ψ: верхняя кривая ψ=0,0001; нижняя –ψ=0,1

Отсюда видно, чтобы объемная доля газа стала более 50%, достаточно выполнения условия $\psi \geq \rho_г / \rho_п$. Смеси газов и пепла могут иметь реально массовую долю газов от ψ=0,0002 и выше.

4. Постановка задачи.Будем считать, что вулканическая струя выбрасывает в единицу времени одно и то же количество массы и находится в квазистационарном режиме извержения. На этом этапе атмосферный воздух тоже вовлечен в движение на границе струи. Однако будем полагать, что сопротивление движению мало и действие атмосферы на струю сводится к тому, что атмосфера создает внешнее поле давления и архимедову выталкивающую силу. Будем также полагать, что действует сила тяжести, которая и обусловит наличие «потолка» струи, выше которого гомогенная смесь пепла и газа подняться не может. По видеосъемкам извержений вулканов можно наблюдать, как ветер в атмосфере уносит струю. И этот эффект нами учитываться не будет. Более того, не учитываются электрические эффекты, обуславливающие разряды молний в струе. Не учитывается и лучистый теплообмен струи с атмосферой, действие его можно оценить отдельно по времени подъёма. Охлаждение струи происходит из-за расширения газовой фазы в разреженных слоях атмосферы. Струя рассматривается с позиций гидравлики, плотность, температура и давление считаются для газов и пепла едиными по сечению струи, процессы диффузии игнорируются.

При таких упрощающих предположениях, казалось бы, трудно ожидать серьёзных результатов. Однако расчеты удается довести до конца в аналитическом виде и получить оценки для потолка струи, профили температуры

и плотности смеси по вертикали, оценку изменения площади сечения струи по вертикали. При низкой начальной плотности смеси газов и пепла, струя при определённых условиях, сужается в начале, имеет «шейку», а с достижением предельныхзначений высот сечение струи стремительно расширяется, образуя потолок.

Значительное упрощение в решение задачи вносит предположение о том, что по сечению вулканической струи давление равно атмосферному. Поперечные размеры вулканических струй обычно не превышает порядок сотен метров, а процесс разгрузки давления происходит со скоростью звука и более. За доли секунды давление поперек струи выравнивается. Вертикальная скорость частиц струи, как правило, меньше скорости звука. Естественно принять такое предположение и полагать давление внутри струи равным атмосферному давлению на той же высоте. Оно синхронно меняется с изменением атмосферного давления по высоте. Поскольку атмосферное давление по высоте убывает, то и давление в струе должно убывать с набором высоты, струя расширяется в объёме и охлаждается. И, поскольку процесс для смеси пепла и газов адиабатный, то плотность и температура в струе будут связаны с атмосферным давлением соотношениями (7), т.е.

$$\frac{T_c(z)}{T_c(0)}=\left(\frac{p_a(z)}{p_a(0)}\right)^{1-\kappa},\quad \frac{\rho_c(z)}{\rho_c(0)}=\left(\frac{p_a(z)}{p_a(0)}\right)^{\kappa},\quad \kappa=\frac{1+(1-\psi)\gamma_n}{\gamma+(1-\psi)\gamma_n} \tag{15}$$

Что же касается плотности смеси в струе, то она определится по формуле

$$\rho_c(z)=\rho_c(0)\left(\frac{p_a(z)}{p_a(0)}\right)^{\kappa}\left[\psi+(1-\psi)\frac{\rho_c(0)}{\rho_n}\left(\frac{p_a(z)}{p_a(0)}\right)^{\kappa}\right]^{-1} \tag{16}$$

Плотность смеси не является степенной функцией атмосферного давления.

5. Барометрические формулы. Прежде всего, найдем удобную для наших целей формулу изменения атмосферного давления с высотой с учетом изменения температуры в тропосфере и стратосфере, а затем проследим за адиабатическим процессом изменения плотности смеси и её температуры при подъёме струи вертикально вверх.На рис.1 приведено общепринятое распределение температуры, плотности и давления в атмосфере и стратосфере[7]. Собственно по рис. 1 уже можно и профили (15) и (16) изобразить при заданных начальных условиях струи. В тропосфере, до высоты h_1=11 км, температура убывает линейным образом с высотой с температурным градиентом 0,65ºС на каждые 100 м, а на всю тропосферу снижение температуры составляет около 71ºС.Далее от 11до 20 км температура остается постоянной и ориентировочно равной T_{cc}=217K. Свыше 20 км температура повышается до стратопаузы, по-разному линейно на разных высотах.

Уравнение (17) легко интегрируется при заданных начальных данных, если распределение температур линейное или температура постоянна. В изотермическом случае для тропопаузы, когда $T_a(z)=T_a(h_1)$ и h_1=11000<z<h_2=20000, имеем для плотности и давления

$$\rho_a(z)=\rho_a(h_1)\exp\left(-\frac{g\cdot(z-h_1)}{RT_a(h_1)}\right),\quad p_a(z)=p_a(h_1)\exp\left(-\frac{g\cdot(z-h_1)}{RT_a(h_1)}\right). \tag{18}$$

Введем некоторые параметры – значения длин, которые окажутся удобными в наших выкладках и рассуждениях при линейном изменении температуры. Прежде всего, удобно ввести две условные высоты: толщину эквивалентного по массе однородного атмосферного слоя от уровня жерла

вулкана и толщину условного слоя снижения температуры до абсолютного нуля при заданном градиенте температуры Г=0,0065 *К*/м. Их вводим в зависимости от высоты расположения жерла вулкана h_0согласно формулам

$$h=\frac{p_a(h_0)}{\rho_a(h_0)g},\quad H=\frac{T_a(h_0)}{\Gamma} \tag{19}$$

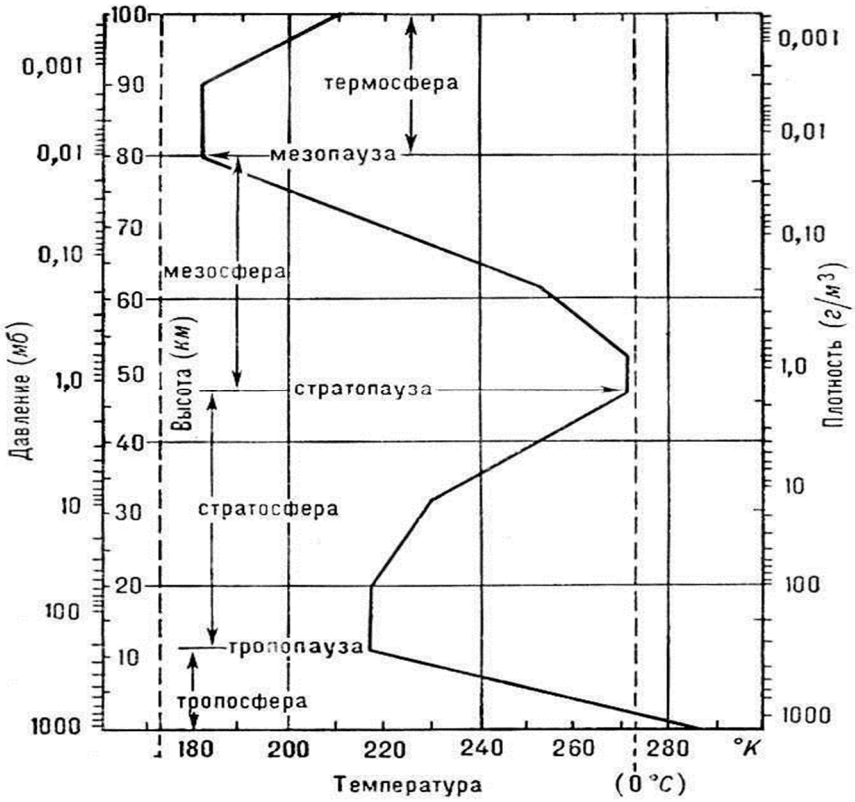


Рис.2. Профили температуры, давления и плотности атмосферного воздуха от земной поверхности до 100 км вверх

Физический смысл этих условных высот очевиден. Заметим только, для разных вулканов их величины различны, ибо принятые уровни извержений z_0будут различны. Например, если жерло расположено непосредственно на уровне мирового океана, т.е. h_0=0, то можно принять для средних широт стандартные условия: $p_a(h_0)$=101325 Па;$\rho_a(h_0)$=1,225 кг/м^3; $T_a(h_0)$=288 К; g=9,8 м/с^2. Из (19) получим: *h*=8440 м; Н=44308 м.

В новых обозначениях зависимость температуры от высоты над жерлом пишется чуть проще. Газовую постоянную атмосферного воздуха выразим через давление, плотность и температуру на уровне поверхности жерла вулкана.В уравнении (17) переменные разделяются, и оно принимает простой вид

$$\frac{T_a(z)}{T_a(h_0)}=1-\frac{z}{H},\quad R=\frac{p_a(h_0)}{\rho_a(h_0)T_a(h_0)},\quad \frac{d\rho_a(z)}{\rho_a(z)}=-\left(\frac{H}{h}-1\right)\frac{dz}{H-z}. \tag{20}$$

Интегрированием получаем плотность и давление атмосферы как функций высоты в удобно запоминаемом степенном виде

$$\frac{\rho_a(z)}{\rho_a(h_0)}=\left(1-\frac{z}{H}\right)^{\frac{H}{h}-1},\quad \frac{p_a(z)}{p_a(h_0)}=\left(1-\frac{z}{H}\right)^{\frac{H}{h}}. \tag{21}$$

Для стандартных условий при h_0=0 отношение *H*/*h*=5,25. Давление убывает с высотой быстрее плотности, для которой показатель степени составляет

4,25. Связь между давлением и плотностью определяется показателем $H/(H-h)=5,25/4,25=1.235$ для стандартных условий. На границе тропосферы при $z=h_1$ получаем: $\rho_a(h_1)=0,297\cdot\rho_a(0)=0,364$ кг/м^3; $p_a(h_1)=0,224\cdot p_a(0)=22652$ Па; $T_a(h_1)=0,752\cdot T_a(0)=216,5$K. Результаты эти сходятся с рис. 1.В таблице 3 приведены расчетные по (20) значения плотности и давления с шагом 1 км высоты, а также значения параметров H и h при расположении жерла вулкана на этих высотах.

Таблица 3. Изменение параметров T_a, p_a, ρ_a, h и H с высотой жерла вулкана

h_0, м	T_a, K	p_a, Па	ρ_a, кг/м^3	h, м	H, м
0	288	101325	1,225	8440	44308
1000	281,5	89882	1,1117	8259	43308
2000	275	79508	1,0067	8059	42308
3000	268,5	79126	0,9094	7869	41308
4000	262	61660	0,8194	7678	40308
5000	255,5	54042	0,7365	7488	39308
6000	249	47204	0,6601	7297	38308
7000	242,5	41084	0,5899	7107	37308
8000	236	35623	0,5256	6916	36308
9000	229,5	30765	0,4668	6726	35308
10000	223	26458	0,4131	6535	34308
11000	216,5	22652	0,3643	6345	33308
12000	216,5	19349	0,3112	6345	∞
13000	216,5	16528	0,2658	6345	∞
14000	216,5	14118	0,2270	6345	∞
15000	216,5	12059	0,1939	6345	∞
16000	216,5	10301	0,1657	6345	∞
17000	216,5	8799	0,1415	6345	∞
18000	216,5	7516	0,1209	6345	∞
19000	216,5	6420	0,1032	6345	∞
20000	216,5	5484	0,0882	6345	∞
21000	217,7	4687	0,0750	6380	180400
22000	218,9	4010	0,0638	6415	181400
23000	220,1	3433	0,0543	6450	182400
24000	221,3	2942	0,0463	6485	183400
25000	222,5	2523	0,0395	6520	184400
32000	230,9	881	0,0133	6767	191400

Заметим, что отношение толщин $H/h=5,25$ сохраняется одним и тем же для всех высот расположения жерла вулкана в тропосфере. Толщина H убывает с высотой на величину поднятия. Ясно, что в реальных условиях нестационарных атмосферных процессов отклонения от расчетных табличных значений неизбежны.

За тропосферой температура сохраняется постоянной до 20 км. Обычные барометрические формулы (18) можно преобразовать, используя параметры (19) и считая атмосферу совершенным газом. Заменив газовую постоянную через значение параметра h, соответствующего высоте тропосферы, получим

$$\rho_a(z)=0,3643\exp\left(-\frac{z-h_1}{6345}\right),\quad p_a(z)=22652\exp\left(-\frac{z-h_1}{6345}\right),\quad h_1\le z\le h_2. \qquad (22)$$

Согласно этим формулам для h_2=20000 м имеем: плотность 0,0882 кг/м^3; давление 5484 Па; температура – те же 216,5K; толщина слоя h – те же 6345 м.

Начиная с уровня h_2 температура растет, градиент роста сначала небольшой, около 12ºC на 10 км, а с 32 км температурный градиент становится больше, порядка 40ºC на 15 км. Если провести такие же рассуждения и выкладкидля случая температурного роста, то для барометрической формулы в условиях роста температуры получим аналогично

$$\frac{T_a(z)}{T_a(h_0)}=1+\frac{z}{H},\quad \frac{\rho_a(z)}{\rho_a(h_0)}=\left(1+\frac{z}{H}\right)^{-\frac{H}{h}-1},\quad \frac{p_a(z)}{p_a(h_0)}=\left(1+\frac{z}{H}\right)^{-\frac{H}{h}}. \qquad (23)$$

В формулах (22) для их применения к стратосфере нужно учесть, что нулевая координата относится к высоте 20 км и в качестве начальных взять атмосферные параметры на этой высоте. Значения параметровh и H, определяемых по формулам (19), составят

$$h=\frac{p_a(20000)}{\rho_a(20000)g}=6345,\quad H=\frac{T_a(20000)}{\Gamma_{20-32}}=\frac{216{,}5}{0{,}0012}=180400,\quad \frac{H}{h}=\frac{g}{\Gamma R}=28{,}4 \qquad (24)$$

Большой показатель обусловлен малым температурным градиентом, по сравнению с тропосферой он уменьшился почти в 6 раз. Соответственно и показатель степени стал 28,4 вместо 5,25 с противоположным знаком. В таблице 3 расчет был продолжен для z>20000 м по формулам, полученным из (23):

$$T_a(z)=216{,}5+0{,}0012(z-20000),$$

$$\rho_a(z)=0{,}0882\left(1+\frac{z-20000}{180400}\right)^{-29{,}4},\quad p_a(z)=5484\left(1+\frac{z-20000}{180400}\right)^{-28{,}4} \qquad (25)$$

Продолжение вычислений далее вверх трудностей не вызывает.Вулканические струи редко достигают больших стратосферных высот.

6. Изменение скорости струи при подъёме смеси пепла и газов.Наиболее мощным было извержении вулкана Безымянный (Ключевская сопка, высота жерла 3085 м).По воспоминаниям очевидцев,признаки извержений появились еще 22 октября 1955 года. 30 марта 1956 г. произошел гигантский взрыв. Над вулканом взметнулся огненный столб, а над столбом клубился черный дым, закрывший вершины гор. Туча устремилась вверх, достигнув высоты около 40 км. Спустя четверть часа после взрыва, жители Усть-Камчатска (в 120 км) заметили струю газа, взметнувшуюся над чернойтучей. Она достигла высоты 45 км. Извержение прекратилось в ноябре 1956 г. Вулкан Безымянный из правильного, слегка усеченного конуса превратился в полукольцевую кальдеру,высота уменьшилась на 200 м.

Извержение вулкана Эйяфьятлайокудль в Исландии, из-за которого было парализовано авиасообщение в Европе, практически продолжалось с 14 по 19 апреля 2010 года. Высота струй достигала до 8 км, толщина пепельного облака составила 300 м. Первые три дня вулкан выбрасывал 600-800 тонн пепла в секунду. В последние два дня мощность извержения снизилась, пепла и газа выбрасывалось меньше.

При извержении вулкана Пинотубо(10-15 июня 1991 г. остров Лусон, Филиппини) потоки расплавленных горных пород имели температуру 980°Си скорость до 100 км/час. Туча выбросов и оседающая пепел достигли Сингапура (пролетели 2400 км).

При извержении вулкана Ламингтон 21 января 1951 г. (Новая Гвинея) газопылевое облако за 2 мин поднялось на высоту 12 км, а через 20 мин достигло высоты 15 км**.**

При выходе в атмосферу вулканическая струя имеет довольно высокую скорость и температуру. По истечению некоторого времени, исчисляемого минутами, в струе возникает режим, близкий к квазистационарному. Наиболее значимые силы, действующие на выделенный осесимметричный элемент струи, это сила тяжести и архимедова выталкивающая сила. Конечно, струя вовлекает в движение атмосферные частицы и теряет энергию на это вовлечение. Но мы пренебрежем вязким сопротивлением движению со стороны атмосферы, считая атмосферный воздух идеальным газом, с нулевой вязкостью. Съёмки показывают, что вдоль поверхности струи, вообще говоря, образуются вихри, вовлекающие в движение атмосферный воздух, но их учет сильно осложняет задачу. Вопросы турбулентного движения затопленной струи без учета сил тяжести изложены в [12,13].

Для установившегося режима течения выделим элемент струи, взяв вертикальный размер элемента *dz* примерно равным поперечному размеру струи. Для такого элемента в виде усеченного конуса напишем уравнение движения (второй закон Ньютона) под действием сил тяжести и давления на поверхность элемента. Тогда, после сокращения на массу и замены переменной *t* через вертикальную координату *z*, для массы элемента струи в квазистационарном режиме может быть получено соотношение

$$v\frac{dv}{dz} = -g - \frac{1}{\rho_c(z)}\frac{dp_a}{dz} \qquad (26)$$

Здесь латинская буква *v* обозначает среднюю скорость элемента струи, g –ускорение свободного падения, ρ_c - плотность смеси пепла и газов, p_a – атмосферное давление. Первое слагаемое в правой части обусловлено тяжестью, второе слагаемое по существу обуславливает выталкивающую архимедову силу. Правая часть может быть выражена через степенные функции и уравнение (26) проинтегрировано в явном виде через степенные функции.

Используя формулы (15), (16), (21), а также начальное условие для скорости струи, получаем из (26) для квадрата скорости струи на высоте *z*

$$\begin{gathered} v^2 = v_0^2 - 2gz + 2gh\frac{\rho_a(0)}{\rho_г(0)}\left\{\frac{\psi}{1-\kappa}f_1(z) + (1-\psi)\frac{\rho_г(0)}{\rho_n}f_2(z)\right\} \\ f_1(z) = 1-\left(1-\frac{z}{H}\right)^{\frac{1-\kappa}{h}H}; \quad f_2(z) = 1-\left(1-\frac{z}{H}\right)^{\frac{H}{h}}; \end{gathered} \qquad (27)$$

На рис.3 приведены графики вертикальной скорости струи для различных значений начальной скорости при нулевом уровне вулканического извержения. Другие параметры извержения были приняты такими: ψ=0.02; $\rho_г(0)$=0,6; ρ_n=1500 кг/м3.

Как видно из рис.3, при начальных скоростях до 450 м/с можно ожидать, что струя не преодолеет тропосферный слой. Максимально достижимая высота (потолок) найдется из (26), когда скорость струи станет равной нулю. Для определения потолка струи автором был построен итерационный процесс. Расчеты, однако, показали, что можно ограничиться нулевым или первым приближением, фигурная скобка в (27) имеет, в пределах тропосферы, почти линейную зависимость и при умножении на *h* дает значение *z*. В самом деле, разложение функций $f_1(z)$ и $f_2(z)$ по степеням *z/H*приводят к формулам

$$f_1(z) \approx (1-\kappa)\frac{H}{h}\frac{z}{H} + \ldots, \quad f_2(z) \approx \frac{H}{h}\frac{z}{H} + \ldots, \qquad (28)$$

которые после подстановки в (27) дают приближённую зависимость

$$v^2 \approx v_0^2 - 2gz + 2g\frac{\rho_a(0)}{\rho_г(0)}\left\{\psi + (1-\psi)\frac{\rho_г(0)}{\rho_n}\right\}z = v_0^2 - 2gz\left(1 - \frac{\rho_a(0)}{\rho_c(0)}\right). \qquad (29)$$

Точность этой приближенной формулы оказалась достаточно высокой в пределах тропосферы. На рис. 4 показано, как с высотой меняются плотности атмосферы $\rho_a(z)$, газовой фазы в струе$\rho_г(z)$, а также десятикратное отношение $\rho\rho(z)$ плотности атмосферного воздуха к плотности смеси в струе.

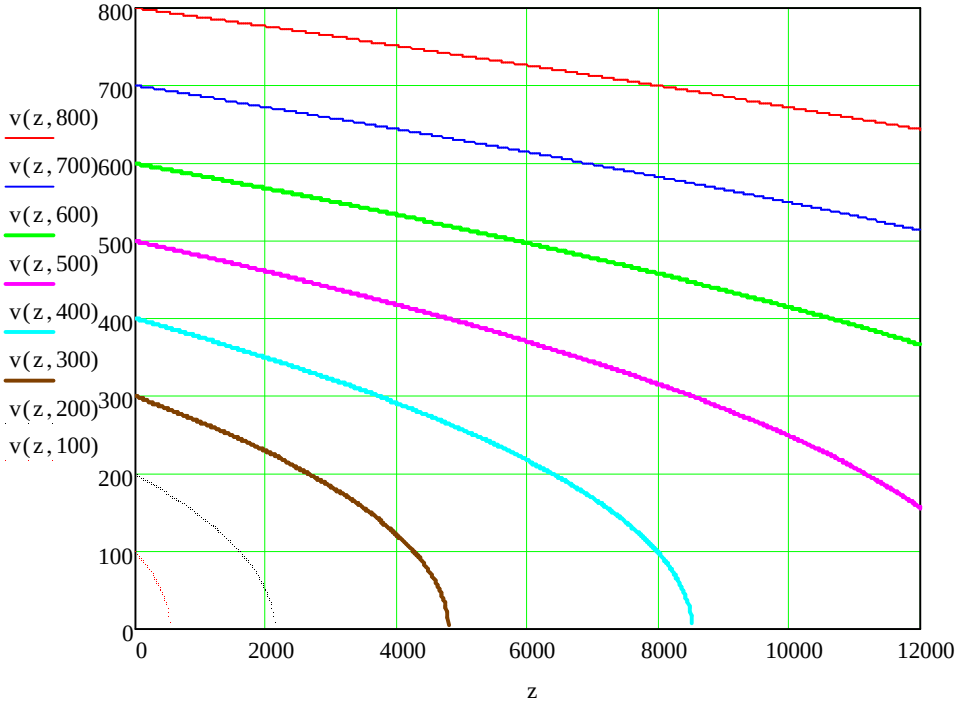


Рис.3. Изменение скорости вулканической струи с её подъёмом

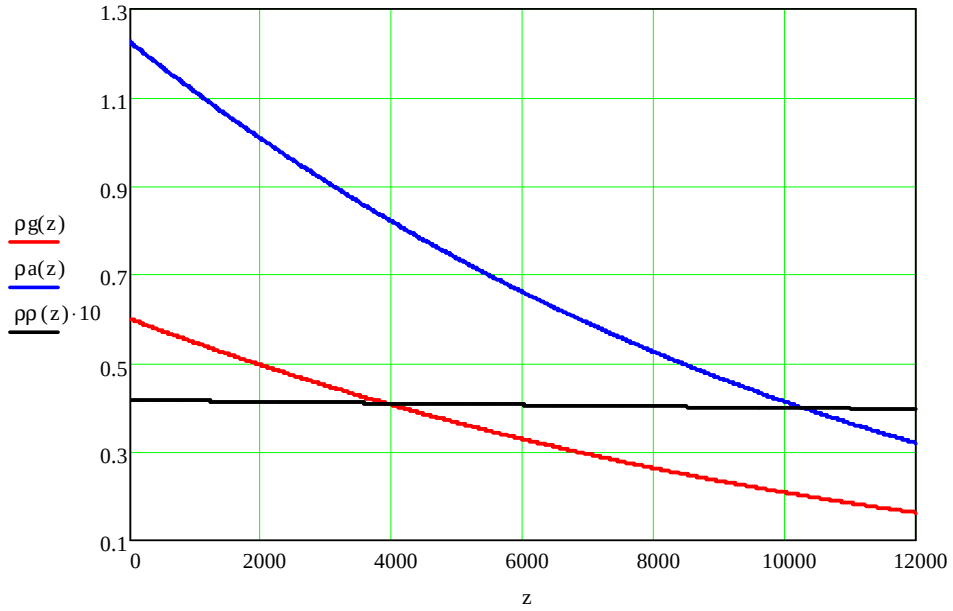


Рис.4. Изменение с высотой плотности атмосферного воздуха, плотности газовой фазы в струе и десятикратного отношения плотности атмосферного воздуха к плотности смеси струи с ростом высоты z над уровнем океана для ψ=0,02 и ρ_n=1500 кг/м^3

График показывает весьма слабое изменение отношения плотностей атмосферы и смеси в струе, так что предложенная нами приближённая оценка изменения скорости с высотой в виде (29) является достаточно надёжной оценкой. Радиус поперечного сечения струи найдется из условия сохранения расхода струи – он обратно пропорционален корню квадратному от скорости струи

$$\frac{R_c(z)}{R_c(h_0)} = \sqrt{\frac{v(h_0)}{v(z)}} \approx \frac{1}{\sqrt[4]{1-\left(1-\frac{\rho_a(h_0)}{\rho_c(h_0)}\right)\frac{2gz}{v_0^2}}} \qquad (30)$$

Резкое расширение струи имеет место при высотах подъёма, близких к максимальному значению, т.е. к потолку струи. На рис.5*а* изображены безразмерные значения радиусов струи для различных значений массовой доли вулканического газа при одной и той же начальной скорости 450 м/с как функции высоты подъёма *z*.На рис. 5*б* дана зависимость «потолка» вулкана от массового содержания доли газа для ряда значений начальной скорости v_0=450; 400; 350; 300; 250; 200 м/с.

В последние годы сделаны космические съёмки вулканических извержений высокого качества. Их легко увидеть по поисковым системам интернета. Снимки показывают, что начальный этап подъёма струи и проникания её в атмосферу отличается от режима, пришедшего в квазистационарное извержение. На космических снимках NASAвулкана Эйяфьятлайокудль отчетливо видна высоко взметнувшая струя.Видеоматериалы, снятые с поверхности земли, показывают завихрения и турбулентность извержения.

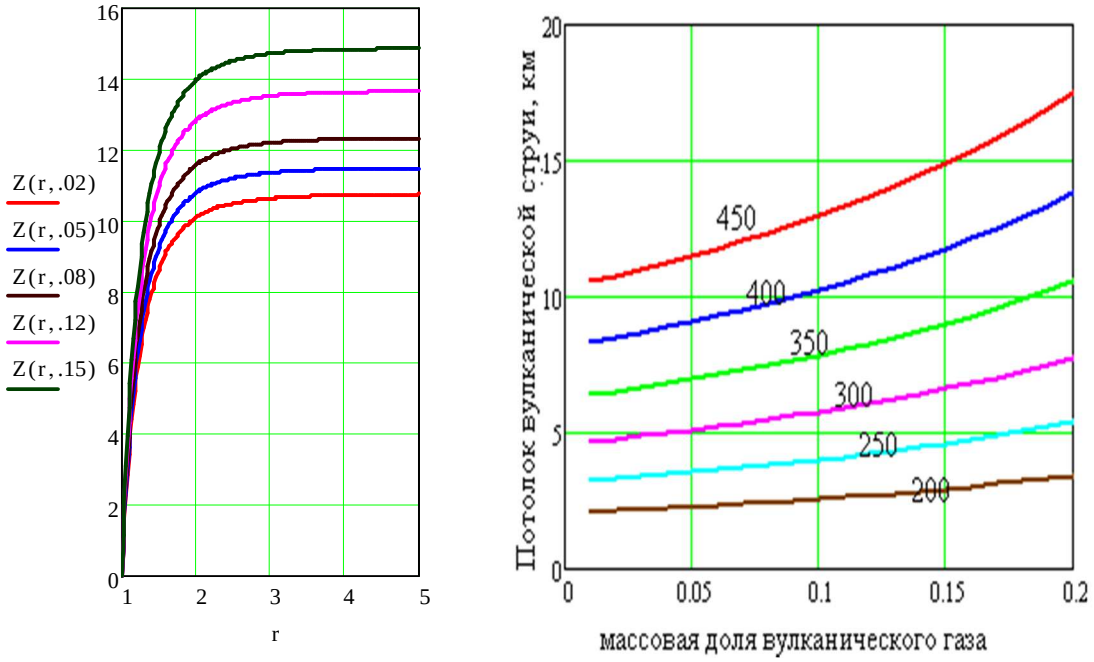


Рис.5. Зависимость безразмерного радиуса струи от высоты подъёма *Z* для некоторых значений массовой доли газа (слева).Зависимость потолка струи вулкана от массовой доли вулканического газа (справа).Начальные параметры: плотность газа 0.6; пепла 1500 кг/м^3

7. Начальный этап проникания струи в атмосферу.Начальный этап развития струи характеризуется тем, что движению вершины струи препятствует наличие атмосферы, на вершине образуется купол, способствующий завихрению струи и образованию её утолщения. Струя приобретает вид «гриба»,зависящегоот начальных параметров. Это видно на видеоматериалах извержения вулкана

Пуйеуэ 5.06.2011 (Чили), Сарычев вулкана 12.06.2009 (Камчатка), вулкана Кливленд 23.05.2006 (Аляска). Когда плотность смеси в струе ниже плотности окружающей среды, струя сначала сужается, а затем распадается на цепочку вихрей или отдельных пузырьков, например, в воде. Когда плотность смеси больше плотности окружающей атмосферы, струя расширяется, а в верхней части образуется нечто вроде сфероидального вихря переменной массы, движущейся под действием реактивной силы, толкающей этот вихрь и увеличивающей его массу.

Квазистационарное движение струи выше уже определено. Что же касается венчающего его грибообразного вихря, будем полагать, что он сохраняет подобную себе форму сфероида в процессе подъёма, а его объем в *k*-раз меньше объёма шара с экваториальным радиусом $\mathcal{R}(z)$сфероида. На сфероид действует сила тяжести, архимедова выталкивающая сила, сила сопротивления атмосферы шару с экваториальным сечением и реактивная сила струи, масса которой остается внутри вихря. Силу сопротивления примем пропорциональной квадрату скоростигриба и площади экваториального сечения, коэффициент пропорциональности таким же, как и для шара, около 0,4. Сила сопротивления равна $F_c = 0{,}2\rho_a u^2(z)\cdot\pi\mathcal{R}^2(z)$; реактивная сила струи равна

$$\Phi = \pi\rho_c(z)R_c^2(z)\big(v_c(z)-u(z)\big)^2.$$

Дифференциальные уравнения движения вершинного вихря струи представим как уравнения движения расширяющегося шара переменной массы, причём первое уравнение есть закон изменения количества движения, второе уравнение представляет собой закон изменения массы сфероида

$$\frac{du^2}{dz} = -2g\left(1-\frac{\rho_a(z)}{\rho_c(z)}\right) - 0{,}3k\frac{\rho_a(z)}{\rho_c(z)}\frac{u^2(z)}{\Re(z)} + 1{,}5k\frac{R_c^2(z)}{\Re^3(z)}\left[v_c(z)-u(z)\right]^2 \qquad (31)$$

$$\frac{d\Re^3}{dz} = \frac{3k}{4}R_c^2(z)\left[\frac{v_c(z)}{u(z)}-1\right] - \frac{\rho_c'(z)}{\rho_c(z)}\Re^3(z) \qquad (32)$$

В этих уравнениях от временной координаты мы перешли к вертикальной координате *z*. Возможность такой замены обеспечивается тем, что действующие силы явно от времени не зависят. Параметром *k* можно регулировать как форму сфероида, так и присоединённую массу для учета не стационарности в сопротивляющейся среде. Пакет Mathcad позволяет решать такие уравнения при заданных начальных условиях обращением к стандартным процедурам. В качестве начальных условий нами задавались значения $u(0)=v_0$ и $\mathcal{R}(0) = R_c(0) = R_0$. При обращении к процедурам удобнее сначала считать квадрат скорости и куб радиуса сфероидального вихря, а затем перейти к вычислению значений скорости подъёма и радиуса. На рис.6 представлены графики скорости и радиуса гриба как функции *z*для *k*=2, а также и скорости и радиуса струи для начальной скорости v_0=500 м/с и радиуса жерла R_0= 10 м.

В таблице 4 приведены наиболее характерные показатели нестационарного развития вулканической струи с образованием грибообразного купола: высота установившегося извержения (потолок струи) в метрах, высота центра купола, экваториальный радиус купола, радиус струи на высоте центра купола и время подъёма центра купола на данную высоту в секундах. В первой строчке даны начальные значения скорости струи. Начальный радиус во всех просчитанных вариантах не менялся и составлял 10 м. В последних двух столбцах даны варианты расчетов для *k*=2 и *k*=4, когда купол представляется полу-шаром или полупустым полу-шаром. Видно, что рост купола подавляет скорость подъёма,

однако в нашей модели влияние атмосферного сопротивления не оказывает решающего влияния на процесс подъёма.

Возможно, для нестационарного подъёма следует учитывать захват движущимся с вершиной куполом масс атмосферного воздуха, что замедлит скорость подъёма вершины купола. Очевидцами событий названы значения времен подъёма за тропосферу 2минуты на 12 км. Наши расчетные значения времен чуть больше минуты, что несколько ниже.

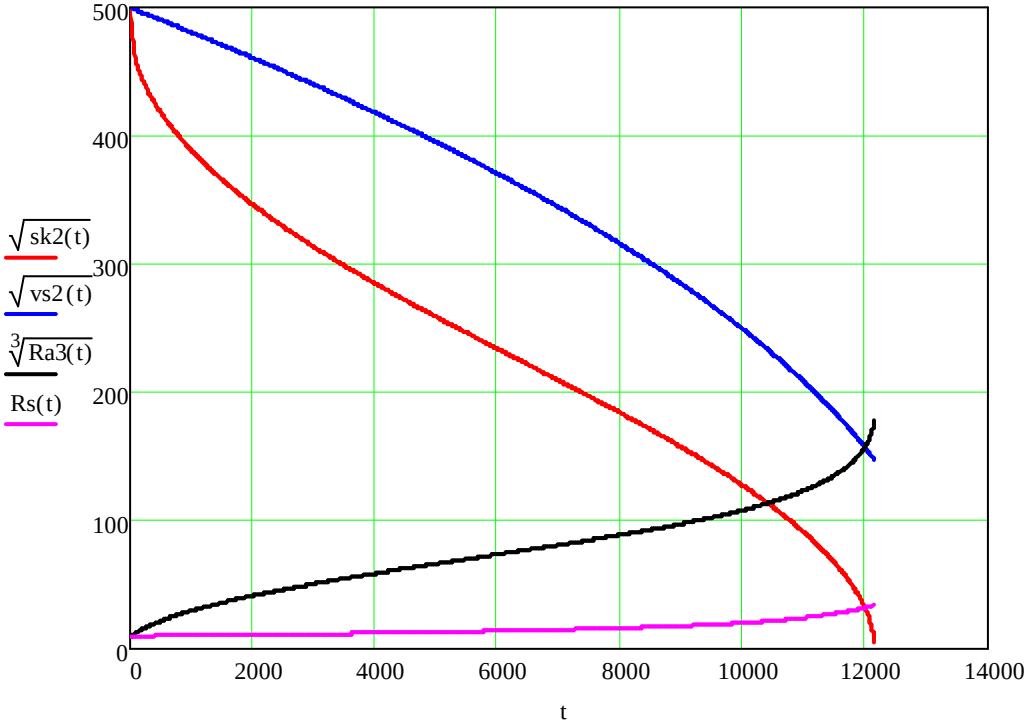


Рис.6. Скорость струи, скорость венчающего струю сфероида, радиусы сфероида и струи

Таблица 4. Зависимость потолка струи, потолка гриба, радиуса сечения струи и радиуса гриба от начальной скоростивулканической струи

v_0, м/с	250	300	350	400	450	500	500	500
z_c, м	3327	4790	6518	8511	10780	13310	13310	13310
$z_ш$, м	3220	4620	6250	8132	10250	12640	12150	11390
R_c, м	58	51	49	47	45	44	34	26
$R_ш$, м	85	97	105	117	127	141	178	218
t_k, сек	32,1	39,4	46,8	55,7	63,1	72	75,8	77,8

Заключение. В работеполучены некоторые новые интересные результаты:

- Предложено уравнение состояния совершенного газа в смеси с пеплом и пылью определять из условия сохранения их общего объёма, а смесь рассматривать как однородную гомогенную сжимаемую жидкость с заданным массовым содержанием газа. Получены зависимости температуры,плотности газа и плотности смеси для адиабатического движения такой смеси.
- Введены новые удобные параметры для описания барометрических формул и получены простые их представления с отрицательным и положительным градиентом температуры в тропосфере и стратосфере.
- Рассмотрено поведение вулканической струи в тропосфере и стратосфере: определены изменение температуры, плотности газа и плотности смеси с

изменением высоты подъёма струи. Найдено изменение средней скорости в струе с высотой. Показано, что существует потолок подъема и даны формулы для его вычисления по начальной скорости и массовому содержанию газа.

- Смоделировано начальное движение струи с грибом методами теоретической механики, как движение пополняющего свою массу за счет притока из струи сфероида. Получено численное решение и найдены скорость подъёма гриба и потолок подъёма, с учетом наличия такого гриба. Экваториальный радиус гриба оказался в 2-6 раз больше радиуса струи, а скорость подъёма с учётом образования гриба на 20-30% ниже средней скорости струи на той же высоте.

Литература:

1. *Федотов С.*А. О подъёме основных магм в земной коре и механизме трещинных базальтовых извержений// Известия АН СССР, Сер.геол., 1976, №10. С. 5-23.
2. *Бармин А.*А., *Мельник О.Э.* Об особенностях динамики извержения сильновязких газо-насыщенных магм// Известия РАН, МЖГ, 1993, №2. С. 49-60.
3. *Мельник О.Э.* Моделирование переходных процессов при вулканических извержениях сильновязких газо-насыщенных магм// Изв. РАН, МЖГ, 1996, №4. С. 78-85.
4. *Веденеева Е.А*. Двумерные модели течения магмы в канале вулкана с учетом сжимаемости и тепловых эффектов. Автореферат на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. – М.: МГУ, 2007. -24 с.
5. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды. Том 1. – М.: Наука, 1970. – 492 с.
6. *Седов Л.И.* методы подобия и размерности в механике. – М.: Наука, 1977. – 440 с.
7. *СорохтинО.Г.*Жизнь Земли. М.: 2007, РХД, 452 с.
8. *Алишаев М.Г., Азизов Г.А*. Термобарический расчет паро-термальной скважины// Теплоэнергетика. 2011, №7. С. 50-55.
9. *Александров А.А., Григорьев Б.А*. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. Справочник. – М.: Издательство МЭИ, 1999. – 168 с.
10. Теплофизические свойства технически важных газов при высоких температурах и давлениях. Справочник/*Зубарев В.Н., Козлов А.Д., Кузнецов В.М. и др.* – М.: Энергоатомиздат, 1989. -232 с.
11. *Абрамович Г.Н.* Теория турбулентных струй. – М.: Машиностроение, 1960. 716 с.
12. *Трошин А.И.* Модель турбулентности с переменными коэффициентами для расчетов слоёв смешения и струй// Известия РАН. Механика жидкости и газа. №3, 2012. С. 39-48.

УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ФИЛЬТРАЦИОННОЙ КОНВЕКЦИИ В ГАЗЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Рамазанов М.М.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: mukamay-ipg@mail.ru

Изученыусловия возникновения фильтрационной конвекции в околокритическом газе. Исследования проведены для горизонтального пористого слоя насыщенного газом Ван-дер-Ваальса. Получено аналитическоерешение задачи о механическом равновесии. На основе численных экспериментов и сравнительного анализа результатоввыявлены общие закономерности возникновения конвекции при больших сжимаемостях и перепадах температуры.
Ключевые слова: конвекция газа Ван-дер-Ваальса, тепло - и массообмен в околокритической среде, пористая среда, небуссинесковские параметры.

Обзор работ по небуссинесковской конвекции сжимаемых жидкостей и газов дан в [1,2].В отличие от приближения Буссинеска, для исследования условий отсутствия и возникновения конвекции в сжимаемом газе, необходимо привлечь дополнительный безразмерный параметр – число Шварцшильда K равное отношению адиабатического градиента температуры к заданному. Если $K>1$, конвекция отсутствует независимо от наличия или отсутствия пористой матрицы [3,4]. Если $K<1$, для возникновения конвекции число Рэлея должно превосходить критическое значение, которое в случае сжимаемого газа зависит от K. Критерий возникновения конвекции в сжимаемом совершенном газе, опираясь на линеаризованное уравнение Навье-Стокса, получил Джеффри [5]. Но степень точности этого критерия оставалась неясной поскольку, спектральная задача не была решена. Соответствующая спектральная задача как для слоя совершенного, так и для газа Ван-дер-Ваальса решена в [6]. Однако задачи решены в приближении линейного равновесия, что предполагает малые пространственные изменения физических свойств газа. Условия возникновения конвекции сжимаемого газа при существенных перепадах температуры для тонкого пористого кольца изучены в [7-9]. Было показано, что при больших сжимаемостях и перепадах температуры зависимость критического числа Рэлея от небуссинесковских параметров качественно меняется. Для того, чтобы убедиться, что полученные свойства полностью обусловлены эффектами сжимаемости необходимо получить аналогичные результаты для другой геометрии, что и является одной из целей данной статьи. Кроме того, близость состояния газа к критической точке определяется двумя параметрами τ и η - относительными отклонениями температуры и плотности от их критических значений. Ранее полагалось $\eta=0$, и близость состояния газа к критической точке определялась одним параметром.

1.Постановка и решение задачи. Горизонтальный пористый слой толщины H насыщен газом Ван-дер-Ваальса. На нижней границе поддерживается температура T_1, а на верхней T_2 ($T_2<T_1$). Границы не проницаемы для газа. Предполагаем, что полная масса газа М в пористом слое задана. Требуется изучить условия отсутствия и возникновения конвекции.

Коэффициенты переноса и проницаемость считаем функциями лишь параметров τ и η – относительных отклонений средней температуры и средней

плотности от соответствующих критических значений. Изохорную теплоемкость газа считаем постоянной и независящей также и от этихпараметров. Остальные термодинамические коэффициенты зависят от параметров состояния и являются переменными величинами. Все термодинамические коэффициенты вдали от критической точки совпадают с соответствующими значениями для совершенного газа. Такой подход, предложенный в [3, 4], удобен для сравнения с совершенным газом и выявления эффектов связанных с сильной сжимаемостью и другими аномальными свойствами в окрестности критической точки [10,11].

Математическую модель задачи в приближении Дарси запишем в в виде

$$\frac{\mu}{k}\mathbf{u}+\nabla p-\rho\mathbf{g}=0$$

$$m\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla(\rho\mathbf{u})=0 \qquad (1)$$

$$C_m\frac{\partial T}{\partial t}+\rho C_p\mathbf{u}\nabla T-m\beta_T T\frac{\partial p}{\partial t}=\nabla(\lambda_m\nabla T)-\rho g\beta_T T u_z$$

$$p=p(\rho,T),\quad C_m=(1-m)C_s+m\rho C_p,\quad \lambda_m=(1-m)\lambda_s+m\lambda$$

Граничные условия

$$z=0:\ T=T_1,\ u_z=0;\qquad z=H:\ T=T_2,\ u_z=0 \qquad (2)$$

Здесь $\mathbf{u}$ - скорость фильтрации газа; $p,\ \rho,\ \mu$ – давление, плотность и вязкость газа соответственно; k - проницаемость; m - пористость; T - температура среды; C_m, C_s - теплоемкость единицы объема насыщенной газом пористой среды и вмещающих пород; C_p - удельная изобарическая теплоемкость газа; β_T - коэффициент теплового расширения газа; $\lambda,\ \lambda_m$ - коэффициенты теплопроводности газа и среды; λ_s - коэффициент теплопроводности вмещающих пород.

Обозначая коэффициенты, относящиеся к совершенному газу, дополнительным индексом «i» , введем следующие характерные масштабы: H - длины, $\mu_i/(\rho_c H)$ - скорости, T_c -температуры (T_c -критическая температура), $\rho_c H^2/\mu_i$ - времени, ρ_c – плотности (ρ_c - критическая плотность газа), $R\rho_c T_c$ - давления.

Используя эти масштабы и вводя массовую скорость $\mathbf{q}=\rho\mathbf{u}$, запишем систему (1), (2) для газа Ван-дер-Ваальса в безразмерном виде

$$\frac{\varepsilon_i\delta\gamma_i\,\mathrm{Pr}_i}{f_0(\tau)Ra_i\rho}\mathbf{q}+\nabla p+\varepsilon_i\gamma_i\rho\mathbf{e}_z=0$$

$$m\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\mathbf{q}=0,\qquad p=\frac{3\rho T}{3-\rho}-\frac{9\rho^2}{8} \qquad (3)$$

$$b\frac{\partial T}{\partial t}+C_p\mathbf{q}\nabla T-\frac{m(\gamma_i-1)}{\gamma_i}\beta_T T_c T\frac{\partial p}{\partial t}=\frac{1}{\mathrm{Pr}_i}\Delta T-\varepsilon_i(\gamma_i-1)\beta_T T_c T q_z$$

Условие сохранения полной массы газа

$$\int_V \rho dv=M=const$$

Граничные условия

$$z=0\ \ T=T_1,\ q_z=0,\ z=1:\ T=T_2,\ q_z=0 \qquad (4)$$

$$Ra_i=\frac{k_i\rho_c^2 C_{pi}g\beta_{Ti}(T_1-T_2)H}{\mu_i\lambda_n},\ \mathrm{Pr}_i=\frac{\mu_i C_{pi}}{\lambda_n},\ b=\frac{C_m}{\rho_c C_{pi}},\ b_1=\frac{C_n}{\rho_c C_{pi}}$$

$$\varepsilon_i = \frac{gr_0}{\gamma_i R T_c},\ \delta = \frac{T_1 - T_2}{T_c},\ \beta_{Ti} = \frac{1}{T_c},\quad \tau = \frac{T^0 - T_c}{T_c},\quad \eta = \frac{\rho^0 - \rho_c}{\rho_c}$$

Здесь обозначено: $\mathbf{e}_z$ - единичный вектор, направленный вертикально по оси z, V - объем занимаемый газом.

Введем следующие безразмерные величины:

$$T^0 = 1+\tau,\ \ \rho^0 = 1+\eta,\quad \varepsilon = \frac{4\varepsilon_i}{9\tau},\quad Ra^* = 4\pi^2$$

$$C_p^0 = \frac{4\gamma T^0 - \rho^0(3-\rho^0)^2}{\gamma(4T^0 - \rho^0(3-\rho^0)^2)},\quad \beta_T^0 = \frac{4}{3}\frac{3-\rho^0}{4T_0 - \rho^0(3-\rho^0)^2}$$

$$Ra_r = f_0(\tau) C_p^0 \beta_T^0 Ra_i,\quad \mathrm{Pr} = C_p^0 \mathrm{Pr}_i,\quad K^0 = \frac{\varepsilon_i(\gamma_i - 1)\beta_T^0 T^0}{\delta C_p^0}$$

В выражениях (3), (4)и ниже обозначены: Ra_i, Pr_i- числа Рэлеяи Прандтля, определенные по параметрам вдали от критической точки; Ra_r, Pr - реальные числа Рэлея и Прандтля, учитывающие близость к критической точке; Ra^s- модифицированное число Рэлея; Ra^*- критическое число Рэлея в приближении Буссинеска; R- удельная газовая постоянная; γ_i- показатель адиабаты для совершенного газа; $\varepsilon_i, \varepsilon$- критерии гидростатической сжимаемости для совершенного газа и газа Ван-дер-Ваальса соответственно; δ- характерный перепад температуры в безразмерном виде; T^0- температура в среднем слое при механическом равновесии; K^0- критерий Шварцшильда, определенный в среднем слое; ρ^0- средняя плотность, определяемая полной массой газа M. Верхним индексом «0» обозначены значения, взятые при плотности ρ^0 и температуре T^0.

При механическом равновесии из (3) получим следующую систему уравнений.

$$p_0' = -\varepsilon_i \gamma_i \rho_0,\quad T_0'' = 0,\quad p_0 = \frac{3\rho_0 T_0}{3-\rho_0} - \frac{9{\rho_0}^2}{8} \qquad (5)$$

$$\int_0^1 \rho_0 dz = 1+\eta$$

$$z = 0 : T_0 = T_1;\qquad z = 1 :\ T_0 = T_2$$

Решение этой системы имеет вид [8].

$$T_0 = \left[A - \frac{9}{4}\int_c^{\rho_0} \left|\frac{Z(\rho_0)}{\rho_0}\right|^{1/(\beta-1)} sign(Z(\rho_0))d\rho_0 \right](3-\rho_0)\rho_0^{1/(\beta-1)}\left|Z(\rho_0)\right|^{-\beta/(\beta-1)}$$

$$T_0 = 1+\tau-\delta(z-\frac{1}{2}),\quad p_0 = \frac{3\rho_0 T_0}{3-\rho_0} - \frac{9{\rho_0}^2}{8},\quad \beta = \frac{\varepsilon_i\gamma_i}{\delta} \qquad (6)$$

$$Z(\rho_0) = \beta(3-\rho_0) - 3,\quad A = (3-c)^{-1} c^{-1/(\beta-1)} \left|Z(c)\right|^{\beta/(\beta-1)}(1+\tau)$$

Здесь c- температура в среднем слое $(z = 1/2)$, определяемая из условия сохранения полной массы газа, т.е. из четвертого уравнения в (5).

Представим решение (3) в виде

$$T = T_0 + T',\ p = p_0 + p',\ \mathbf{q} = \mathbf{q}' \qquad (7)$$

Здесь величины со штрихом есть малые возмущения механического равновесия.

Подставим (7) в (3), ограничимся линейнымприближением по возмущениям и опустим штрихи. Будем определять устойчивость равновесия из условия существования стационарного решения у линеаризованной системы уравнений, поэтому опустим так же производные по времени. В результате получим систему.

$$\frac{\varepsilon_i \delta \gamma_i \,\mathrm{Pr}_i}{f_0(\tau) Ra_i \rho_0}\mathbf{q} + \nabla p + \varepsilon_i \gamma_i \rho \mathbf{e}_z = 0$$

$$\nabla \mathbf{q} = 0\,,\ \rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T p + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p T \qquad (8)$$

$$-C_p q_z \delta = \frac{1}{\mathrm{Pr}_i}\Delta T - \varepsilon_i(\gamma_i - 1)\beta_T T_c T_0 q_z$$

Введем новую функцию

$$\Pi = p\omega(z)\,,\quad \omega(z) = e^{\varepsilon_i \gamma_i \int_0^z \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T dz} \qquad (9)$$

Подставим p из (9) в первое уравнение(3) и умножим полученное уравнение на $\omega(z)$. Далее применяя оператор $rotrot$, проецируя полученное уравнение на ось z, и учитывая уравнение неразрывности получим

$$\frac{\delta \,\mathrm{Pr}_i}{f_0(\tau) Ra_i}\left\{\Delta\left(\frac{\omega q_z}{\rho_0}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left[q_z\left(\frac{\omega}{\rho_0}\right)'\right]\right\} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p \omega \Delta_{xy} T = 0 \qquad (10)$$

$$-C_p q_z \delta = \frac{1}{\mathrm{Pr}_i}\Delta T - \varepsilon_i(\gamma_i - 1)\beta_T T_c T_0 q_z$$

Здесь штрих означает производную по z.

Используем для решения (10) метод Галеркина-Бубнова. Представим q_z в виде

$$q_z = \sum_{i=1}^{N} a_i \sin(\pi i z) \qquad (11)$$

Подставляя (11) во второе уравнение (10), и решая уравнение Пуассона для температуры, получим

$$T = \sum_{i=1}^{N} a_i \theta_i(z)\,,$$

$$\theta_i(z) = -\frac{sh(kz)}{sh(k)}\int_0^1 \varphi_i(t) sh(k(1-t))dt + \int_0^z \varphi_i(t) sh(k(z-t))dt$$

$$\varphi_i(z) = -\frac{1}{k}\mathrm{Pr}_i\, C_p \delta(1-K)\sin(\pi i z) \qquad (12)$$

Подставляя (11)-(12) в первое уравнение (10)и требуя ортогональности невязки базисным функциям $\sin(\pi j z)$ ($j = 1,2,\ldots N$), получим систему из N линейных однородных алгебраических уравнений.Из условия совместности этих уравнений, т.е. из равенства нулю определителя матрицы коэффициентов системы получим искомую зависимость критического числа Рэлея от небуссинесковских параметров.

2. Обсуждение результатов. Рис.1 показывает условия устойчивости

механического равновесия газа. На отрезке ОВ критерий Шварцшильда равен единице, т.е. выше этого отрезка конвекция невозможна. Рассматриваемому случаю конвекции с параметрами над термодинамической критической точкой соответствует область левее вертикального отрезка АВ. Таким образом, сверхкритическая конвекция возможна лишь в треугольнике ОАВ. Для точек пунктирного отрезка 2 плотность газа при механическом равновесии тождественно равна критической. В [8] аналитическими методами изучен критерий возникновения конвекции вблизи этого отрезка в зависимости от параметра τ. В настоящей статье численно изучено поведение характеристик конвекции вдоль горизонтальных отрезков на рис.1. Одна из таких горизонталей (линия *3*) указана на рисунке пунктиром.

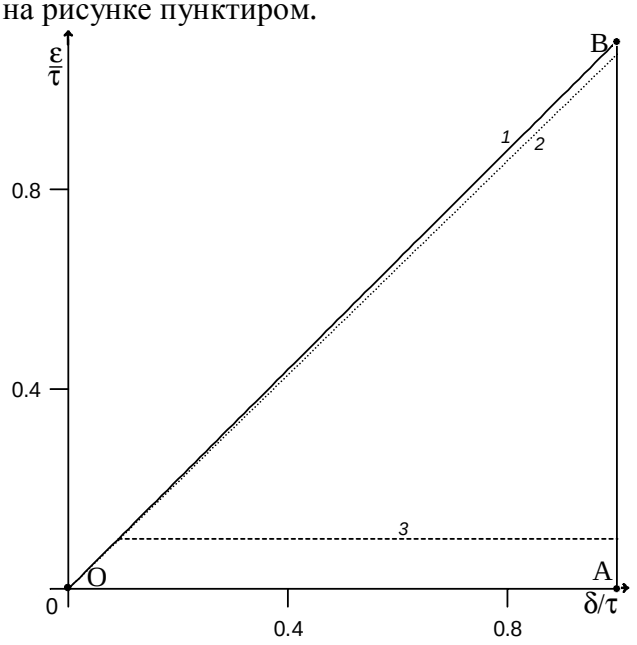


Рис.1. Параметрическая плоскость $\varepsilon/\tau - \delta/\tau$: $\tau = 10^{-3}$: отрезки, на котором адиабатический градиент равен заданному (*1*), плотность при механическом равновесии тождественно равна критической (*2*); треугольник OAB - область, где возможна конвекция в надкритическом термодинамическом состоянии; одна из горизонталей на которой проводились расчеты (*3*)

На рис.2 показаны кривые зависимости критического значения приведенного реального числа Рэлея от перепада температуры для разных значений критерия сжимаемости при значении параметра $\tau = 10^{-3}$. Как видно, указанные кривые имеют минимум, который смещается вправо и вверх при увеличении критерия сжимаемости.

При больших значениях δ/τ происходит инверсия значений критического числа Рэлея по параметру $\varepsilon_i/\tau \equiv 9\varepsilon/4$, где ε - критерий гидростатической сжимаемости газа Ван-дер-Ваальса. Как показано в [10], качественно такое же поведение критического числа Рэлея в зависимости от параметров δ и ε_i имеет место и для совершенного газа. Таким образом, критическое число Рэлея зависит от перепада температуры и сжимаемости немонотонным образом в отличие от приближения линейного равновесия. Сравнение кривых *1* и *5* на рис.2 показывает, что с приближением к критической точке минимум зависимости $Ra_{rc}(\delta/\tau)$ поднимается выше, смещается влево и кривизна кривой в точке минимума растет. Таким образом, кривые на рис.2 дают порог устойчивости для различных значений параметров, при превышении которого возникает конвекция.

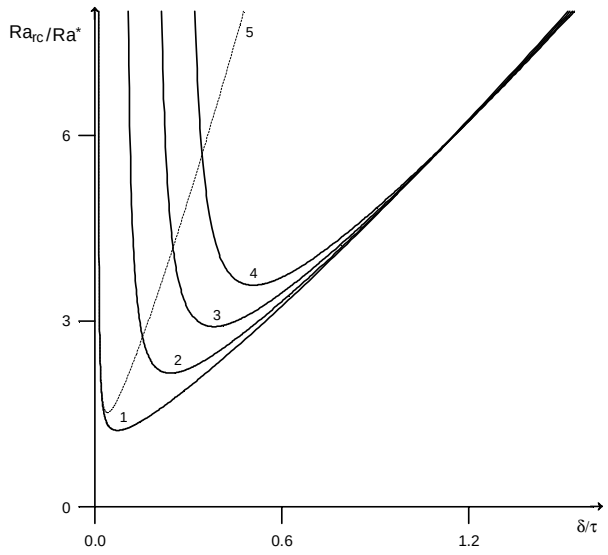


Рис.2. Зависимость критического значения приведенного реального числа Рэлея Ra_r / Ra^* от параметров: $\eta = 0$, $\tau = 10^{-3}$, $\varepsilon / \tau = 0.01, 0.1, 0.2, 0.3$ (*1-4*); $\tau = 10^{-4}$, $\varepsilon / \tau = 0.01$ (5)

Литература:

1. *Полежаев В.И.* Методы моделирования конвективных, волновых процессов и теплообмена в околокритических средах (Обзор)// Изв. РАН.МЖГ, №1, 2011. С.3-20.
2. *Полежаев В.И.* Моделирование конвективных, волновых процессов и теплообмена в около-сверхкритических средах (Обзор)// Изв. РАН.МЖГ, №2, 2011. С.9-32.
3. *Schwarzschild K.*Uber das Gleichgewicht der Sonnenatmosphere// Gott. Nach. 1906.Bd. 41. S.1-24.
4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
5. *Jeffreys H.* The stability of a compressible fluid heated from bellow// Proc. Cambr. Phil. Soc. 1930. V.26. №2. P.170-172.
6. *Горбунов А.А., Никитин С.А., Полежаев В.И.* Об условиях возникновения конвекции Рэлея-Бенара и теплообмене в околокритической среде// Изв. РАН. МЖГ,№5, 2007.С.31-45.
7. *Рамазанов М.М.* Конвекция совершенного газа в пористой среде между двумя коаксиальными горизонтальными цилиндрами большой длины// Изв. РАН. МЖГ,№2, 2010.С.84-96.
8. *Рамазанов М.М.* Аналитическое исследование стационарной конвекции околокритического газа Ван-дер-Ваальса в пористом тонком кольцевом цилиндре в теплопроводном пространстве // Изв. РАН. МЖГ, №2, 2012. С.64-77.
9. *Рамазанов М.М.* Исследование фильтрационной конвекции околокритического газа Ван-дер-Ваальса при существенных перепадах температуры // Изв. РАН. МЖГ, №4, 2013.
10. *Полежаев В.И., Соболева Е.Б.* Тепловая гравитационная конвекция околокритической жидкости в замкнутой области с боковым подогревом// Изв. РАН. МЖГ, №3, 2001. С.143-154.
11. *Соболева Е.Б.* Эффекты сильной сжимаемости в естественно-конвективных течениях в пористых средах с околокритической жидкостью// Изв. РАН. МЖГ, №2, 2008. С.57-69.

ДОКЛАДЫ ВЕДУЩИХ СПЕЦИАЛИСТОВ

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ВЫРАБОТКИ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ С ГОРИЗОНТАЛЬНЫМИ СКВАЖИНАМИ

Джаватов Д.К.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И. Шамиля, 39а; e-mail:djavatdk@mail.ru

Рассматриваются вопросы повышения эффективности геотермальных энергетических систем с горизонтальными стволами, вырабатывающих электроэнергию. Показано, что оптимизация технологических параметров позволяет существенно улучшить их технико-экономические показатели. Проведены численные расчеты для конкретных месторождений термальных вод Дагестана.

Выработка электрической энергии является одним из важнейших направлений использования тепла термальных вод. Во многих странах в этом направлении достигнуты значительные успехи. Стоимость производимой на современных геотермальных электростанциях (ГеоЭС) электроэнергии, высокий коэффициент использования их мощности свидетельствуют о высокой эффективности геотермальных энергетических технологий.

Для дальнейшего повышения эффективности использования геотермальных ресурсов, в том числе для получения электроэнергии требуется использование современных высокоэффективных технологий их добычи и использования.

Необходимо отметить, что характерное для тепловой и атомной электроэнергетики быстрое удорожание продукции при уменьшении мощности установок на геотермальные электростанции не распространяется. Начиная с 10-30 МВт дальнейший рост их мощности не приводит к значительному улучшению экономических показателей, поскольку требует увеличения числа скважин и удлинения наземных трубопроводов [1].

Для улучшения экономических показателей ГеоЭС необходимо создание геотермальных циркуляционных систем (ГЦС) с высокопроизводительными скважинами увеличенного диаметра.

Поэтому, разработка месторождений системой вертикальных скважин при незначительной толщине пласта, низкой проницаемости, наличии преимущественно вертикальных трещин оказалась малоэффективной и потребовала использования наклонных и горизонтальных скважин.

Проблема эта приобретает особую актуальность при разработке геотермальных месторождений, где интенсификация добычи термальной воды является одним из основных способов улучшения технико-экономических показателей геотермального производства и повышения конкурентоспособности геотермальной отрасли по сравнению с традиционными энергетическими отраслями.

Одним из путей интенсификации добычи термальной воды является

создание дополнительных каналов в пласте для значительного увеличения поверхности фильтрации и зоны дренирования. Это достигается созданием горизонтального ствола, который расходится на сотни метров по пласту. Такое вскрытие продуктивного пласта позволяет в десятки раз увеличить полезную протяженность ствола в пласте и кратно повысить производительность скважины.

Полезная мощность ГеоЭС определяется по формуле [3]:

$$N_n = G\left(N_m - \frac{\Delta P_н}{\rho_н} \right), \qquad (1)$$

где G – массовый дебит горизонтальной скважины, кг/с; ρ - плотность термальной воды, кг/ м^3; N_m – удельная мощность турбины, КВт·с/кг; $\Delta P_н$ – давление нагнетания, Па.

Давление нагнетания определяется как сумма гидравлических и фильтрационных потерь за вычетом давления столба жидкости:

$$\Delta P_н = \Delta P_{тр} + \Delta P_ф - \Delta\rho g H .$$

С другой стороны давление нагнетания можно выразить следующим образом [2]:

$$\Delta P_н = \Delta P - G F_1 m_6, \qquad (2)$$

где $m_6 = \frac{\mu B_0}{2\pi k h \rho}$, $F_1(a_1, d) = \ln\frac{4R}{a_1} + \frac{\beta h}{a_1}\ln\frac{\beta h}{\pi d}$,

μ– вязкость закачиваемой воды, Па·с; a_1 – длина горизонтального ствола в добычной скважине, м; k - горизонтальная проницаемость пласта, м^2; h - мощность продуктивного пласта, м; ρ - плотность термальной воды, кг/ м^3; ΔP - перепад давления между давлениями на границе кругового контура питания и на стенке скважины, Па; μ - вязкость флюида, Па·с; B_0 - пластовый объемный фактор флюида; R - радиус кругового контура питания, м; $\beta = \sqrt{k / k_в}$; $k_в$ - вертикальная проницаемость пласта, м^2; d - диаметр скважины, м;

Подставляя (2) в (1) получим:

$$N_n = G\left(N_m - \frac{\Delta P - G F_1 m_6}{\rho_н} \right) = G\left(N_m - \frac{\Delta P}{\rho_н} \right) + G^2 \frac{F_1 m_6}{\rho_н} .$$

Как видно из полученной формулы, полезная мощность ГеоЭС зависит от многих параметров, в том числе от таких технологических параметров как:

a_1, a_2 и d.

Определяя их на основе оптимизации соответствующего критерия можно получить оптимальные значения этих параметров, улучшающие технико-экономические показатели, повышающие эффективность ГеоЭС, построенной на базе ГЦС с горизонтальными стволами.

С учетом того, что значительная часть расходов при проектировании ГеоЭС уходит на строительство ГЦС с горизонтальными стволами в качестве критерия оптимальности можно рассмотреть удельные капитальные затраты на единицу мощности ГеоЭС.

Тогда, удельные капитальные затраты в буровые работы определятся следующим образом:

$$F = \frac{10^{3,5d-0,5}\left(2(1-\alpha)S(H) + \alpha\left(S(H+a_1) + S(H+a_2)\right)\right)}{G\left(N_m - \frac{\Delta P}{\rho_н} \right) + G^2 \frac{F_1 m_6}{\rho_н}} \qquad (3)$$

где a_2 - длина горизонтального ствола нагнетательной скважины, м.

Выделяя в (3) часть, которая зависит от параметров a_1, a_2 и d, получим следующий функционал:

$$F^0 = \frac{10^{3,5d}\left(2(1-\alpha)S(H)+\alpha\left(S(H+a_1)+S(H+a_2)\right)\right)}{G\alpha_1 + G^2\alpha_2 F_1(a_1,d)}$$

где $\alpha_1 = N_m - \frac{\Delta P}{\rho_н}$; $\alpha_2 = \frac{m_6}{\rho_н}$, $\mathrm{S(x)} = \mathrm{A_1 x^2 + A_2 x}$;

A_1 , A_2 - постоянные коэффициенты; α - коэффициент, учитывающий увеличение стоимости горизонтального участка скважины *(α=1,3 - 1,6).*

Определяя частные производные полученного функционала F'_{a_1}, F'_{a_2}, F'_d и приравнивая их нулю, получим следующие уравнения [2]:

$$3{,}5\ln 10 \cdot f_1 = \frac{\partial G}{\partial d} f_2 - G^2\alpha_2 \frac{\beta h}{a_1 d}\mu B_0 \qquad (4)$$

$$\alpha\left(2A_1(H+a_1)+A_2\right) f_1 = \left\{\frac{\partial G}{\partial a_1} f_2 - G^2\alpha_2 \frac{\mu B_0}{a_1}\times\right.$$

$$\left.\times\left(1+\frac{\beta h}{a_1}\ln\frac{\beta h}{\pi d}\right)\right\}\varphi(a_1,a_2) \qquad (5)$$

$$\alpha\left(2A_1(H+a_2)+A_2\right)\frac{f_1}{f_2} = \frac{\partial G}{\partial a_2}\varphi(a_1,a_2) \qquad (6)$$

где $f_1 = G\alpha_1 + G^2\alpha_2 F_1$; $f_2 = \alpha_1 + 2G\alpha_2 F_1$; $\alpha_1 = N_m - \frac{\Delta P}{\rho_н}$; $\alpha_2 = \frac{m_6}{\rho_н}$;

$$\varphi(a_1,a_2) = \left(2(1-\alpha)S(H)+\alpha\left(S(H+a_1)+S(H+a_2)\right)\right)$$

Совместное решение уравнений (4) - (6) определяет оптимальные значения параметров a_1 , a_2 и d , соответствующие минимальным удельным капитальным затратам в буровые работы.

В таблице 1. приведены результаты численных расчетов, выполненных по полученным выше формулам для данных: H =4500 м, ΔP =10^5 Па, L =600 м, R =500 м.

Таблица 1. Результаты расчетов оптимальных параметров ГЦС

($k>k_в$) $k = 10\cdot10^{-13}$ м^2; $k_в = 10^{-13}$ м^2							
***h*, м**	***d*, м**	***a₁*, м**	***a₂*, м**	***G*, кг/с**	***F₁*,отн.ед/КВт**	$\Delta P_{н,,}$ **МПа**	$N_п$, **МВт**
150	0,276	155	214	120	9,0	3,2	5,92
100	0,275	152	214	119	9,0	3,2	5,74
50	0,274	149	212	117	9,01	3,1	5,65
15	0,268	158	206	107	9,03	3,0	5,17
($k>k_в$) $k = 10\cdot10^{-13}$ м^2; $k_в = 2\cdot10^{-13}$ м^2							
150	0,278	129	215	123	8,84	3,2	5,94
120	0,278	127	215	122	8,84	3,2	5,89
100	0,278	126	215	122	8,84	3,2	5,89
50	0,276	124	213	120	8,89	3,2	5,79
30	0,274	125	211	116	8,97	3,1	5,60
15	0,268	137	206	108	9,21	3,0	5,22
($k>k_в$) $k = 4\cdot10^{-13}$ м^2; $k_в = 2\cdot10^{-13}$ м^2							
150	0,266	155	324	105	9,73	2,8	5,09
120	0,265	154	323	104	9,74	2,8	5,05

100	0,265	153	323	103	9,76	2,7	5,0
80	0,264	153	321	102	9,8	2,7	4,95
50	0,26	156	318	99	9,9	2,7	4,80
30	0,257	167	312	93	10,1	2,6	4,51
15	0,25	205	301	83	10,6	2,6	4,03
($k<k_в$) $k = 10^{-13}$ м^2; $k_в = 5\cdot10^{-13}$ м^2							
150	0,24	167	577	73	12	2,1	3,56
100	0,237	176	568	70,5	12,2	2,0	3,44
50	0,23	215	549	63,6	12,8	1,9	3,10
15	0,21	458	515	50	15,1	1,9	2,44
($k<k_в$) $k = 10^{-13}$ м^2; $k_в = 10\cdot10^{-13}$ м^2							
150	0,24	142	577	74,5	11,9	2,1	3,63
100	0,238	154	568	71	12,1	2,0	3,46
50	0,23	198	548	63	12,8	1,9	3,07
15	0,21	452	515	50	15,0	1,9	2,44

Анализ результатов расчетов показывает, что ГЦС с горизонтальными скважинами наиболее эффективны при разработке пластов, где горизонтальная проницаемость выше вертикальной.

В таблице 2, для некоторых геотермальных месторождений, приведены оптимальные значения диаметров скважин и длин горизонтальных стволов, которые зависят от многих факторов – горно-геологических условий (вертикальная и горизонтальная проницаемости пласта), мощности и глубины залегания пласта, свойств пластового флюида (вязкости жидкости) и т.д.

Таблица 2. Оптимальные значения диаметров и длин горизонтальных стволов скважин ГЦС

Месторождение	***H, м***	***h, м***	***d, м***	***a_1, м***	***a_2, м***	***G, г/с***	N_n, **МВт**
Кизлярское	2890	28	0,245	170	250	79	13,2
Юбилейное	4500	120	0,264	186	316	103	14,4
Тернаир	2900	50	0,26	150	206	96	14,0
Мартовское	3000	100	0,238	195	357	72	8,3

Таким образом, использование ГЦС с горизонтальными скважинами в технологической схеме двухконтурной ГеоЭС является одним из перспективных направлений использования геотермальной энергии, позволяющим получить экологически чистую и конкурентоспособную энергию.

Наиболее перспективными являются многозабойные скважины с горизонтальными стволами.

Для дебита таких скважин имеем следующую формулу [2]:

$$G_n = \sum G_i = nG = \frac{2\pi kh\rho\Delta P}{\mu B_0 \left(\ln\left(\frac{(4{,}0622)^{\frac{1}{n}} R}{a}\right) + \frac{\beta h}{an}\ln\left(\frac{\beta h}{\pi d}\right)\right)}.$$

С учетом эффекта термолифта и гидравлических потерь давления по стволам скважины, эта формула примет вид:

$$G_n = \frac{2\pi kh\rho(\Delta P + \Delta\rho Hg - \Delta P_{тр})}{\mu B_0 F_1^0(a,d,n)}, \qquad (7)$$

где $$F^0{}_1(a,d,n) = \left(\ln\frac{(4{,}0622)^{1/n} R}{a} + \frac{\beta h}{an}\ln\frac{\beta h}{\pi d}\right).$$

Тогда, капитальные затраты на 1 КВт полезной тепловой мощности составят:

$$F=\frac{10^{3,5d-0,5}\left(n\alpha S(H+a)+(1-n\alpha)S(H)\right)}{G_n C\left(T_\partial - T_н\right)}. \qquad (8)$$

Минимизируя полученный функционал (8), получаем следующую систему уравнений [2]:

$$\begin{cases} \dfrac{n\alpha(2A_1(H+a)+A_2)}{n\alpha S(H+a)-(n\alpha-1)S(H)}=\dfrac{\dfrac{\partial G_n}{\partial a}}{G_n}, \\ a_1\ln(10)=\dfrac{\dfrac{\partial G_n}{\partial d}}{G_n}, \\ \dfrac{\alpha(S(H+a)-S(H))}{n\alpha(S(H+a)-S(H))+S(H)}=\dfrac{\dfrac{\partial G_n}{\partial n}}{G_n} \end{cases} \qquad (9)$$

В таблице 3 приведены результаты численных расчетов, выполненных по полученным выше формулам для данных: H =4500 м, ΔP =10^5 Па, R =500 м при различных значениях мощности пласта и проницаемостей.

Таблица 3. Результаты расчетов оптимальных параметров *a, n* многозабойной горизонтальной скважины при заданном значении диаметра скважины *d*

($k>k_в$) k = $10\cdot10^{-13}$ м^2; $k_в$ = 10^{-13} м^2					
***h*, м**	***d*, м**	***a*, м**	n^*	***G*, кг/с**	***F*,отн.ед/КВт**
150	0,283	67	2,3	197	0,95
100	0,282	73	2	196	0,95
50	0,28	81	1,78	190	0,96
15	0,268	94	1,6	164	1,0
($k>k_в$) k = $10\cdot10^{-13}$ м^2; $k_в$ = $2\cdot10^{-13}$ м^2					
150	0,287	60	2,1	205	0,92
120	0,286	62	2	205	0,92
100	0,285	64	1,93	204	0,92
50	0,283	70	1,71	197	0,93
30	0,279	74	1,6	187	0,95
15	0,27	82	1,53	166	0,99
($k>k_в$) k = $4\cdot10^{-13}$ м^2; $k_в$ = $2\cdot10^{-13}$ м^2					
150	0,28	82	1,87	190	0,96
120	0,285	85	1,8	187	0,96
100	0,278	87	1,74	185	0,97
80	0,276	90	1,7	181	0,98
50	0,272	95	1,6	171	0,99
30	0,264	102	1,54	155	1,0
15	0,25	122	1,5	127	1,1
($k<k_в$) k = 10^{-13} м^2; $k_в$ = $5\cdot10^{-13}$ м^2					
150	0,266	108	1,58	160	1,0
100	0,26	116	1,54	147	1,1
50	0,24	138	1,5	119	1,2
15	0,21	264	1,5	76	1,6
($k<k_в$) k = 10^{-13} м^2; $k_в$ = $10\cdot10^{-13}$ м^2					
150	0,268	94	1,55	164	1,0
100	0,26	102	1,52	149	1,1
50	0,244	127	1,5	119	1,2
15	0,21	259	1,5	77	1,6

* - значения параметра –« оптимальное число стволов » оставлены без округления для наблюдения динамики его изменения.

Данные таблицы 3 показывают, что число стволов более двух в многозабойной горизонтальной скважине эффективно при разработке пластов, где горизонтальная проницаемость k превышает проницаемость вертикальную $k_в$, т.е. k/k_B >10. Во всех остальных случаях наиболее оптимальным является число стволов не более двух.

Сравнение данных таблиц 1 и 3 показывает, что дебиты многозабойных горизонтальных скважин, при относительно небольших длинах горизонтальных стволов, значительно выше, чем дебиты ГЦС с горизонтальными стволами. Так, например, при h=150 м, дебит ГЦС с горизонтальными стволами добывающей и нагнетательной скважин, соответственно равными a_1=155 м и a_2=214 м, составляет 120 кг/с, а дебит двухзабойной скважины с горизонтальным стволом, равным a=67 м составляет 197 кг/с.

Значит, при разработке конкретных месторождений ТВ необходимо провести комплексную оценку различных методов добычи теплоносителя и выбрать ту систему разработки месторождения, которая имеет лучшие технико-экономические показатели, так как для различных площадей с их различными характеристиками эффективные системы добычи теплоносителя могут отличаться.

Литература:

1. *Алхасов А.Б.* Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. -376с.
2. *Джаватов Д.К.* Математическое моделирование геотермальных систем и проблемы повышения их эффективности. - Махачкала: Изд-во ДНЦ РАН, 2007. – 251 с.
3. *Алхасов А.Б., Магомедбеков Х.Г.* Перспективы строительства ГеоТЭС на базе среднепотенциальных термальных вод // Геотермия. Геотермальная энергетика. – Сб. науч. тр. ИПГ ДНЦ РАН. Махачкала, 1994, - с. 17-35.

КОНЦЕПЦИЯ ФРАКТАЛА И ДРОБНОЕ ИСЧИСЛЕНИЕ

Мейланов Р.П., Шабанова М.Р.

*ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: lanten50@mail.ru*

Дается обзор приложений концепции фрактала и дробного исчисления к задачам равновесной и неравновесной термодинамики. Показано, что дробное исчисление открывает новые возможности математического моделирования равновесных неравновесных процессов. Рассмотрены приложения к равновесной термодинамике, теории неизотермической фильтрации.

Введение. Термин фрактал впервые ввел в 1975 году Бенуа Мандельброт. Слово фрактал образуется от латинского глагола frangere – ломать, и прилагательного fractus – дробный. Следует отметить, что математические идеи, связанные с фракталами сформировались задолго до этого, в XIX-м веке, в работах Георга Кантора, Карла Вейерштрасса, Джузеппе Пеано и других. Понятие фрактальной (дробной) размерности появилось в 1919 году в работе Феликса Хаусдорфа. Однако, именно Бенуа Мандельброт объединил эти идеи и положил начало систематическому изучению фракталов и их приложений.

Применение концепции фрактальной геометрии в физике берет свое начало с фундаментальных работ Мандельброта [1]. С тех пор теория фрактальных систем успешно применяется для анализа структуры и свойств объектов, образованных в результате протекания неравновесных процессов и охватывает все области естествознания - от квантовой теории поля и статистической механики до турбулентности и хаоса в динамических системах, от химии до биофизики, от экономики до социологии [2-5].

Теория фракталов, начатая с геометрических понятий, охватывает физические объекты, выходящие за рамки геометрической версии. Физические системы с фрактальной структурой обладают уникальными свойствами с точки зрения общеизвестных свойств. К свойствам такого рода, например, относится степенная зависимость между параметрами системы. Фракталы иначе рассеивают электромагнитное излучение, по-другому колеблются и звучат, иначе проводят электричество, по фракталам иначе происходит диффузия вещества. Возникает новая область естествознания - физика фракталов. Фракталы становятся удобными, чем-то вроде интегрируемых задач классической механики, для описания процессов в средах, ранее считавшихся неупорядоченными. В отличие от существовавших ранее подходов, основанных, как правило, на усреднении, т.е. на стирании мелких деталей, фрактальная физика учитывает самоаффинную структуру среды.

В концепции фрактала, где на начальной стадии доминировала компьютерное моделирование, сейчас все более популярным становится математический аппарат интегродифференцирования дробного порядка, [6-8] в рамках которого удается не только воспроизвести известные, но и получить принципиально новые результаты [9-14].

Рассмотрим приложения дробного исчисления в равновесной термодинамики и в задачах тепломассопереноса, в частности в теории неизотермической фильтрации.

Равновесная термодинамика в дробном исчислении. В последнее время наблюдаются интенсивные исследования по обобщению как равновесной,

так и неравновесной термодинамики и статистической физики [15-17]. В случае равновесной термодинамики существует физические предпосылки необходимости обобщения традиционной термодинамики и статистической физики Больцмана – Гиббса. Фундаментальной основой справедливости статистической физики и термодинамики Больцмана-Гиббса является гипотеза молекулярного хаоса, выполнение которой предполагает близкодействие молекул и отсутствие «памяти» в актах столкновения частиц. Для многих физических систем (например, фрактальных и самоорганизующихся структур, турбулентности, а также различных социальных и биологических систем) условия выполнения гипотезы молекулярного хаоса не выполняется, что и приводит к необходимости обобщения термодинамики и статистической физики. В действительности акты столкновений частиц имеют более сложную природу, которая связана с тем что потенциал взаимодействия сталкивающихся частиц зависит от импульсов частиц, что в конечном итоге на макроскопическом уровне приводит к нелокальным свойствам вещества как эффект памяти и пространственных корреляций.

Можно отметить два разных направления обобщения термодинамики и статистической физики. В основе одного из направлений лежит использование принципа максимума энтропии впервые предложенный Джейнсом [18]. Если исходить из выражения энтропии Больцмана - Гиббса – Шеннона, то принцип максимума энтропии приводит к каноническому экспоненциальному распределению.

Другое направление обобщения неравновесной термодинамики связано с развитием концепции фрактала. Особенность систем с фрактальной структурой заключается в наличии развитой межфазной границы, с чем собственно и связано необходимость использования геометрии дробной размерности, имеющие свойства самоподобия [1]. Отметим, что граница раздела двух фаз представляет собой особое состояние вещества, занимающее промежуточное положение между сосуществующими фазами, природа, которой до сих пор не понята до конца. В частности релаксационные процессы на границе раздела фаз имеют сложный характер, приводящий к нелинейным и нелокальным процессам тепло-массопереноса и к невыполнению принципа локального равновесия, лежащего в основе традиционной термодинамики и необходимости использования принципа локального неравновесия приводящий к необходимости учета нелокальных свойств и к различным обобщениям термодинамики. Доля, приходящая на межфазную границу, достаточно большая, что вносит вклад в наблюдаемые характеристики вещества.

Кроме того, фундаментальной физической причиной необходимости учета нелокальных эффектов в сложных системах является особенности природы спектра характерных времен релаксаций неравновесного состояния к равновесному состоянию приводящая к медленной релаксации корреляционных связей, когда многочастичные функции распределения не распадаются на произведения одночастичных функций распределения. В результате нарушаются условия выполнении принципа локального равновесия, традиционные методы «сокращенного» описания в статистической физике становятся не пригодными и необходимо исходить из принципа локального неравновесия. Исследование неравновесных процессов в условиях принципа локального неравновесия приводят к необходимости учета эффектов памяти (нелокальность по времени) и пространственных корреляций (нелокальность по координате) и развития принципиально новых методов анализа, основанных на применении

математического аппарата интегродифференцирования дробного порядка – дробного исчисления.

Учет нелокальных эффектов в рамках традиционных подходов приводит к появлению в дифференциальных уравнениях интегрального оператора, где ядро интегрального оператора несет информацию о природе нелокальности. Для решения таких уравнений интегральные операторы представляется в виде ряда дифференциальных операторов с возрастающими показателем порядка дифференцирования и при наличии малого параметра, ограничиваются несколькими членами ряда. В отсутствии малого параметра такой подход оказывается не продуктивным и, кроме того, полученные уравнения также не всегда удается решить. В этой связи интерес представляет математический аппарат интегродифференцирования дробного порядка. Производные дробного порядка, являясь определенным сочетанием обычных операций дифференцирования и интегрирования, открывает новый подход в теории нелокальных дифференциальных уравнений.

Учет эффектов памяти и пространственных корреляций на основе дифференциальных уравнений в производных дробного порядках[6-8], которые, в частности, в случае рассмотрения процессов тепломассопереноса приводят к решениям отличающихся от распределения Гаусса [9-14], что фактически означает не выполнение гипотезы молекулярного хаоса.

Исследования по развитию нелокальной неравновесной термодинамики на основе дробного исчисления достаточно развиты. Однако, отсутствуют работы по приложению дробного исчисления в равновесной термодинамике. В настоящей работе развита обобщенная термодинамика на основе дробного исчисления.

С точки зрения термодинамики интерес представляет ее обобщение на основе математического аппарата дифференцирования дробного порядка с целью вывода новых уравнений состояния систем.

В основе вывода различных термодинамических соотношений в случае традиционной равновесной термодинамики важную роль играет преобразования Лежандра. С помощью преобразований Лежандра можно получить термодинамические потенциалы от разных пар независимых термодинамических переменных и определить связь термодинамических параметров с соответствующими производными от термодинамических потенциалов. Преобразование Лежандра для пары термодинамических переменных, например, для давления P и объема V имеет вид

$$d\left(P\cdot V\right)=P\cdot dV+dP\cdot V \qquad (1)$$

Исходя из определения дробной производной [4] , имеем

$$\frac{\partial^{\alpha}\left(P\cdot V\right)}{\partial P^{\alpha}}=\frac{1}{\Gamma\left(1-\alpha\right)}\frac{\partial}{\partial P}\int_{0}^{P}\frac{p\cdot V}{\left(P-p\right)^{\alpha}}dp=\frac{P^{1-\alpha}\cdot V}{\Gamma\left(2-\alpha\right)} \qquad (2)$$

Здесь $\alpha\left(0<\alpha\le 1\right)$ фрактальная размерность системы, $\Gamma\left(z\right)$ - Гамма-функция Эйлера.

Таким образом, в соответствии с соотношением (2) обобщенные преобразования Лежандра имеют вид

$$d^{\alpha}\left(P\cdot V\right)=\frac{P^{1-\alpha}\cdot V}{\Gamma\left(2-\alpha\right)}\cdot d\mathrm{P}^{\alpha}+\frac{\mathrm{P}\cdot V^{1-\alpha}}{\Gamma\left(2-\alpha\right)}\cdot dV^{\alpha} \qquad (3)$$

Соотношение (3) переходит в соотношение (1) при $\alpha=1$.

Основное термодинамическое соотношение – второе начало термодинамики, представляющее собой закон сохранения энергии,

распространенной на тепловые явления, имеет вид:

$$dE = -PdV + TdS \qquad (4)$$

где E –внутренняя энергия системы; P,V – давление и объем; T,S – температура и энтропия. Используя преобразования Лежандра для пар переменны (P,V) и (T,S), можно получить выражения для остальных термодинамических потенциалов.

В соответствии с обобщенным преобразованием Лежандра (2) выражение (4) необходимо обобщить так, чтобы переход к другим независимым переменным осуществлялся в соответствии с обобщенными преобразованиями (3). Для этого соотношение (4) необходимо представить в виде

$$d^{\alpha}E = -\frac{P \cdot V^{1-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} dV^{\alpha} + \frac{T \cdot S^{1-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} dS^{\alpha} \qquad (5)$$

Используя преобразования (3) для произведения TS, для потенциала Гельмгольца $F=E-TS$

$$d^{\alpha}F = -\frac{P \cdot V^{1-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)} dV^{\alpha} - \frac{S \cdot T^{1-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)} dT^{\alpha} \qquad (6)$$

Аналогичные выражения можно получить и для остальных термодинамических потенциалов $H=E+PV$, $G=E+PV-TS$.

С помощью выражений (5,6) можно получить следующие соотношения Максвелла, обобщенные на фрактальные системы:

$$\left.\frac{\partial^{\alpha}E}{\partial V^{\alpha}}\right|_{S} = -\frac{P \cdot V^{1-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} \qquad \left.\frac{\partial^{\alpha}E}{\partial S^{\alpha}}\right|_{V} = \frac{T \cdot S^{1-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} \qquad (5\text{-а})$$

$$\left.\frac{\partial^{\alpha}F}{\partial V^{\alpha}}\right|_{T} = -\frac{P \cdot V^{1-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} \qquad \left.\frac{\partial^{\alpha}F}{\partial \mathrm{T}^{\alpha}}\right|_{V} = -\frac{S \cdot T^{1-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} \qquad (6\text{-а})$$

Соотношения (5-а), (6-а) при $\alpha = 1$ переходят в известные соотношения Максвелла для традиционной равновесной термодинамики.

При выводе уравнения состояния используется соотношение (6-а)

$$P = -\frac{\Gamma(2-\alpha)}{V^{1-\alpha}} \left.\frac{\partial^{\alpha}F}{\partial V^{\alpha}}\right|_{T} \qquad (7)$$

Здесь $F = -kT\ln Z$, (8)

где $Z = \sum_i \exp(-\varepsilon_i / kT)$ статистическая сумма. Соотношения (14) и (15) в случае α=1 лежат в основе традиционного подхода при выводе уравнения состояния, для конкретной системы исходя из особенностей энергетического спектра системы. Отметим, что поскольку $(0 < \alpha \le 1)$ то соотношение (7) определяет множество уравнений состояния. Полученное однопараметрическое множество уравнений состояния $P_{FR}(V,T)$ в дальнейшем используется для параметрического представления экспериментальных данных и вывода «мультифрактального» уравнения состояния. Это уравнение имеет вид:

$$P = \frac{NkT}{V}\left\{1 + \frac{NB}{V} + (1-\alpha)\left(\ln\frac{eV}{N}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} + \Psi(1) - \Psi(2-\alpha) - \frac{NB}{V}\right)\right\} \qquad (9)$$

Здесь P,V – давление и объем; $B = \frac{RB(T)}{k}$ – второй вириальный коэффициент $B(T) = \frac{1}{2}\int_0^{\infty}\left(1 - \exp(-\frac{u(r)}{kT}\right)dr$; T – температура; экспонента; k– постоянная Больцмана. Уравнение (9) при $\alpha = 1$совпадает с обычным вириальным

уравнением состояния и представляет собой «фрактальное уравнение состояния. Обобщает вириальное уравнение состояния. Обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса принимает вид

$$(P+\frac{N^2a}{V^2})(V-Nb)=NkT\left\{1+(1-\alpha)\frac{(V-Nb)}{V}\left[\ln\left(\frac{e(V-Nb)}{N}\left[\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right]^{3/2}\right)+N\frac{a}{kTV}+\psi(1)-\psi(2-\alpha)\right]\right\} \quad (10)$$

Уравнения (10) при $\alpha=1$ совпадает с известным уравнением Ван-дер-Ваальса.

Для энтропии получим следующее выражение

$$S=\frac{3}{2}Nk\left[\frac{1}{(2-\alpha)}+\ln\left(\left(\frac{eV}{N}\right)^{2/3}\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)+\Psi(2)-\Psi(3-\alpha)\right] \quad (11)$$
$$-Nk\left(+\frac{NB}{V}+\frac{Na}{VT}\left(\frac{1}{2-\alpha}-(1-\alpha)^2\chi(\alpha)\right)\right)$$

Здесь $\chi(\alpha)=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(n+2-\alpha)}\frac{1}{(n+3-\alpha)}$

Аналогично для изохорной теплоемкости получим

$$C_V=\frac{3}{2}Nk\left\{1-\frac{2}{3}\frac{Na}{VT}+(1-\alpha)\left(ln\left[\left(\frac{eN}{V}\right)\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right]-1-\frac{2}{3}\frac{N}{V}(b-\frac{a}{T})\right)\right\} \quad (12)$$

Выражения (11,12) при $\alpha=1$ также совпадают с классическими выражениями.

Важным является то, что предлагаемой обобщение заключается в том, выражения для уравнения состояния, энтропии и изохорной теплоемкости позволяет теоретически рассчитать термодинамические характеристики вещества. Действительно, определяя значение параметра α из уравнения состояния, мы можем вычислить по формулам (11,12) энтропию и теплоемкость. Таким образом, обобщенная термодинамика в дробном исчислении открывает новые возможности теоретического расчета термодинамических характеристик веществ. Особый интерес при этом представляет расчет термодинамических параметров в экстремальных состояниях.

Неизотермическая фильтрация в дробном исчислении. Приложение дробного исчисления в теории фильтрации вызывает повышенный интерес именно благодаря тому, что дробное исчисление открывает новый подход в теории нелокальных уравнений. Для процессов неизотермической фильтрации принципиально важно учесть нелокальные эффекты по времени и пространству. В нашей предыдущей работе [19] мы давали анализ современного состояния теории неизотермической фильтрации. Приведем полученные уравнения неизотермической фильтрации. В наиболее подробном виде они имеют вид:

$$\frac{\partial^\alpha P}{\partial\tau^\alpha}-\frac{k}{m\mu}\frac{t_0}{l_0^2}(\nabla^\gamma(\rho\nabla^\gamma P)-2g\rho\frac{k}{m\mu}\frac{t_0}{l_0}\frac{\partial^\gamma P}{\partial\xi^\lambda}=-\frac{dP}{d\rho}\frac{d\rho}{dT}t_0\frac{\partial^\alpha T}{\partial\tau^\alpha} \quad (13)$$

$$\frac{\partial^\alpha T}{\partial\tau^\alpha}-\frac{t_0}{l_0^2}\nabla^\gamma(\chi\nabla^\gamma T)=\frac{\tilde{k}}{\mu l_0}\nabla^\gamma T\cdot\nabla^\gamma P \quad (14)$$

$$\frac{\partial^\alpha T(\xi,\tau)}{\partial\tau^\alpha}=\frac{1}{\Gamma(1-\alpha)}\frac{\partial}{\partial\tau}\int_0^\tau\frac{T(\xi,z)}{(\tau-z)^\alpha}dz-\frac{T(\xi,0)}{\Gamma(1-\alpha)\tau^\alpha}\ , \quad (15)$$

$$\frac{\partial^\beta T(\xi,\tau)}{\partial\xi^\beta}=\frac{1}{2\Gamma(2-\beta)\cos\left(\frac{\pi}{2}(2-\beta)\right)}\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{T(\xi',\tau)}{|\xi-\xi'|^{\beta-1}}d\xi'\cdot \quad (16)$$

где P – давление, T – температура, ρ – плотность жидкости, χ – коэффициент температуропроводности, μ - динамическая вязкость жидкости, $\tilde{\kappa}$ -

проницаемость пористой среды, $|\xi| < \infty, \tau > 0,\ \ 0 < \alpha \le 1, 0 < \beta \le 2, \tau = t/t_0, \xi = l/l_0$ – безразмерные время и координата, t_0, l_0 – характерные время и масштаб. Производная Капуто (15) учитывает память (нелокальность во времени), производная Рисса (16) учитывает пространственные корреляции (пространственная нелокальность). $\Gamma(x)$ - Гамма функция Эйлера. Отметим, теория нелокальной теплопроводности на основе дробного исчисления была развита в работах [12, 13]. Система уравнений (13,14) совместно с уравнением состояния $\rho = \rho(P,T)$ описывает процессы нелокальной неизотермической фильтрации на основе дробного исчисления. В отличие от традиционных уравнений полученная система уравнений содержат два новых параметра – показатели производных дробного порядка по времени и координате. Как показывает анализ решений эти параметры позволяют получать решения более адекватно описывающие экспериментальные данные.

Заключение. Открытие фракталов произвело революцию не только в геометрии, но и в физике, химии, биологии. Фракталы инициировали интенсивное развитие теории информации. Фрактальные алгоритмы нашли применение в информационных технологиях, например для синтеза трехмерных компьютерных изображений природных ландшафтов. Особо следует отметить связанное с фракталами развитие математического аппарата интегродифференцирования дробного порядка и р-адического анализа. Общая тенденция развития современного естествознания заключающаяся в высокой степени интеграции различных направлений естествознания, привела к появлению междисциплинарных направлений, таких как физика открытых систем. В рамках физики открытых систем объединяются такие направление как синергетика, теория диссипативных структур, детерминированный хаос, концепция фрактала.

У фрактальной теории много точек соприкосновения с методом ренормгруппы и теорией фазовых переходов. В финансовой математике многое можно описать, используя фрактальный подход. Неожиданно важные приложения теории фрактальных множеств были выявлены в достаточно новых областях современной науки – теоретической биологии и математической медицине. Здесь многое удалось понять, опираясь на масштабную инвариантность. Наконец, фрактальные множества интересны с точки зрения создания моста между математикой и искусством. Особый интерес фракталы представляет с точки зрения теории информатики: создание архиваторов, теория кодирования.

Для систем с фрактальной структурой характерно наличие развитой пространственной неоднородности, которая приводит к сложной природе пространственно-временных корреляций. Сложная природа пространственно-временных корреляций лежит в основе особенностей как равновесных, так и неравновесных свойств систем с фрактальной структурой и приводит к нелинейным свойствам, в частности, к степенной зависимости физических характеристик от термодинамических параметров и требует рассмотрения свойств таких систем вне рамок геометрической версии фракталов.

Как теперь выясняется, интерес к математическому аппарату интегродифференцирования дробного порядка инициированный в рамках концепции фрактала имеет фундаментальное значение не только для самой математики но и для развития естественных и гуманитарных направлений. Со стремительной скоростью математический аппарата интегродифференцирования дробного порядка проникает в физику, химию, теории информацию, экономику, социологию. Интенсивно развиваются философские аспекты концепции фрактала.

Особые надежды в концепции фрактала связаны с решением задач прогнозного характера. В настоящее время существующие методы анализа временных рядов такие как вейвлет-анализ, метод детерминированного хаоса, не могут решать задачи прогнозного характера. Особую трудность вызывает необходимость одновременного учета нескольких уровней организации изучаемого явления, учета эффектов памяти и пространственных корреляций. Аналитические методы концепции фрактала естественным образом учитывают особенности задачи прогнозирования и позволяют создать адекватные количественный модели для сложных систем с фрактальной структурой.

Литература:

1. *Мандельброт Б.* Фрактальная геометрия природы.- Москва. Институт компьютерных исследований, 2002, 656 с.
2. *Олемской А.И., Флат А.Я.* Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды // Успехи физических наук. Т.163, № 12,1993,С.1-50.
3. *Зосимов В.В., Лямшев Л.* Фракталы в волновых процессах // Успехи физических наук. Т.165. №4, 1995, С. 361–402.
4. *Зеленый Л.М., Милованов А.В.* Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам кинетической электродинамики // Успехи физических наук. Т.174, №8, 2004, С. 809–850.
5. *Потапов А.А.* Фракталы в радиофизике и радиолокации: Топология выборки. М.: Университетская книга, 2005, 848 с.
6. *Oldham K.B., Spanier J.* The fractional calculus. Academic Press. New York and London. 1974. 234 p.
7. *Самко С.Г., Килбас А.А., Маричев О.И.* Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения. Минск. Наука и техника. 1987, 688 с.
8. Нахушев А.М. Дробное исчисление и его применение. – М. Физматлит. 2003, 272 с.
9. *Чукбар К.В.* Стохастический перенос и дробные производные // ЖЭТФ, Т.108, 1995, С.1875–1884.
10. *Мейланов Р.П.* Обобщенное уравнение одномерной фильтрации с дифференцированием дробного порядка // ИЖФ, Т.74, №2, 2001, С.34.
11. *Мейланов Р.П., Шабанова М.Р.* Особенности решений уравнения теплопереноса в производных дробного порядка // ЖТФ, Т.81, №7,2011,С.1-6.
12. *Алхасов А.Б., Мейланов Р.П., Шабанова М.Р.* Уравнение теплопроводности в производных дробного порядка / / ИФЖ, Т.84, №2, 2011, С. 309–317.
13. *Kilbas A.A., Srivastava H.M., Trujillo J.J.* Theory and applications of fractional differential equations. Elsevier/ North–Holland, Amsterdam, 2006.
14. *Нахушева В.А.* Дифференциальные уравнения математических моделей нелокальных процессов // М., 2006. 174 с.
15. *Рудой Ю.Г.* Обобщенная информационная энтропия и неканоническое распределение в равновесной статистической механике // ТМФ, Т.135, №1, 2003, С. 3–54.
16. *Башкиров А.Г.* Энтропия Реньи как статистическая энтропия для сложных систем // ТМФ, Т. 149, №2, 2006, С. 299–317.
17. *Суханов А.Д.* К квантовому обобщению равновесной статистической термодинамики // ТМФ, Т 135, 2008, С.183–196
18. *Jeynes E.T.* Phys.Rev. V.106/ P/620; V.108.1957. P.171.
19. *Мейланов Р.П., Шабанова М.Р.* К теории нелокальной неизотермической фильтрации в пористых средах. // Материалы V Школы молодых ученых им. Э.Э.Шпильрайна, Махачкала 2012, С. 81–86.

MICROALGAE AS A RENEWABLE ENERGY SOURCE. I. EXTRACTION OF BIOACTIVE LIPIDS AND OTHER VALUABLE COMPONENTS FROM MICROALGAE (NANNOCHLOROPSIS SALINA) WITH SUPERCRITICAL FLUIDS

Usmanov R.A.,[1] Gumerov F.M.,[1] Gabitov R.R.,[1] Biktashev Sh.A.,[1] Gayfullina R.R.,[1] Yarullin L.L.,[1] Kurbangaleev M.S.,[1] Abdulagatov I.M.*[2]

[1]Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia
[2] Institute for Geothermal Research of the Russian Academy of Sciences
*Present address: National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado, U.S.A.,
e-mail: ilmutdin@boulder.nist.gov.

Supercritical CO_2 and CO_2+co-solvent (ethanol) extractions of lipids and other valuable components from microalgae (*Nannochloropsis salina*) at pressure 35 MPa and at temperature of 40 °C were studied. The extraction of lipids from microalgae was performed using a laboratory scale batch-type SCFE experimental apparatus. Five extracted lipid fractions were collected separately for various extraction conditions (*T*,*P*, and co-solvent concentration) and analyzed using gas chromo-mass-spectrometer (GC-MS). Difference of the extracted lipids compositions depending on extraction conditions (*T*, *P*, co-solvent concentration, microalgae sample preparation) and their effect on extraction yields were studied. Extraction with SC CO_2+co-solvent exhibited higher amounts of total lipids and contained greater variety of PUFA than pure SC CO_2. **Keywords:** Lipids; Microalgae; Nannochloropsis salina; Supercritical extraction

1. Introduction. To find clean and renewal energy sources is one of the most challenging problems. The recent price volatility of crude oil and the expected future price increase and reduce the pollutant emissions and greenhouse gases, created a new interest in the production of biodiesel using microalgae. Algae biodiesel contains no sulfur and performs as well as petroleum diesel, while considerable reducing emissions of CO, hydrocarbons, and SO_x. Therefore, it is anticipated that biodiesel fuel from microalgae will be used as a substitute for common fossil fuel. Transportation emissions reduction, such as the gradual replacement of fossil fuels by renewable energy sources is the main goal. Biofuels from microalgae are real contributors to reach this goal. Microalgae are serving as a promising alternative source of lipids for biodiesel production.

Algae biofuel are interest in technical and political communities as a potential solution to both energy-sourcing issues and concerns about the effects of GHG emissions on the environment and world economy.

Biomass productivity of microalgae offers several advantages relative to other bio feedstocks [1-10]. For example, high lipid content (more than 50-80 % by dry weight). Under certain conditions some species can reach 90 % of dry weight; for example, **Chlorella** (emersonii 63 %, minutissima 57 %, protothecoides 23-55 %, vilgaris 14-56 %) seems to be a good option for biodiesel production. Very important fatty acid composition (saturated and unsaturated fatty acids with C=12 to 22). *Nannochloropsis salina* (marine microalgae) proved also to be suitable as raw material for biofuels production, due to its high oil content 28.7 % [11,12] and source of lipids, n-3 PUFA. *Nannochloropsis salina* enlarges the environmental cultivation possibilities and do not compete with food crops. *Nannochloropsis salina* when growing under N-deficient culture medium, show a great increase (≈50 %) in oil quantity. Some species produce long-chain hydrocarbons (C_{20} to C_{30}), but grow very slowly (*Botryocucuss sp.*), while other like (*Nannochloropsis sp.*) make shorter-chain (C_{14} to C_{18}) unsaturated fatty

acids and grow relatively faster in salt water. Microalgae biomass maximum concentration reached by all microalgae ranged between 2g/L and 3.6 g/L [13,14]. Typically, microalgae cells are very small (1-20μm) and are present at only 2 g/L (dry weight) in a culture ready for harvesting. The harvesting, dewatering, and extraction of an algae-to-biofuels process are the most chemical- and energy-intensive steps. However, significant technological challenges must be overcome before algae biodiesel will be able to compete economically with petroleum-based fuels. Combining microalgae farming, the production of biofuels and high-value co-products is expected to significantly enhance the overall cost-effectiveness of the biofuel production from microalgae.

As well-know, microalgae are the important renewal source of bioactive lipids with n-3 PUFA, which is effective in preventing several diseases (cholesterol, heart disease, cardiovascular diseases prevention, ostreoporosts, cardiovascular disorders, cancer, type 2 diabetes, inflammatory bowel disorders, asthma, arthritis, kidney and skin disorders, depression and schizophrenia *etc*.) [15-25]. Higher amount of EPA and DHA can be extracted from algae [26-31]. n-3 PUFA such as ALA, DHA, DPA, EPA are recognized as having of important neutraceutical and pharmaceutical applications [17,18]. PUFA have been also approved as food additives [15] (requirement for DHA in the diet of infants [16]. DHA has the ability to prevent and treat of chronic diseases such as coronary heart disease, hypertension, type 2 diabetes, ocular diseases, arthritis and cystic fibrosis [19], maintain cholesterol and blood pressure levels in the normal ranges, bone health. PUFA also has a powerful positive support brain function and helps maintain proper red blood cell formation, providing immune system support. Other various high-value chemical compounds may be extracted (pigments, antioxidants, beta-carotenes, triglycerides, fatty acids, vitamins, and biomass) which are largely used as bulk materials for different industrial sectors (pharmaceuticals, cosmetics, functional food, biofuels). Microalgae are able to produce PUFA with amounts varying during various growth phases (in stationary phase much higher).

After dewatering process (dried sample), lipids can be extracted from algae biomass by means of physical (mechanical disruption) processes, chemical (solvent extraction) processes. Although the extraction of oil from biomasses is usually performed using chemical processes (solvent extraction) with organic solvents such as hexane, acetone, methanol, and chloroform, supercritical CO_2 (SC-CO_2) is regarded with interest as an industrial process and has some advantages such as no environmental impact, high quality final product without any trace of toxic solvent, *etc*. [32]. Supercritical technology is very suitable for extraction of high-value bioactive compounds from microalgae (safer than organic solvent, negligible environmental impact, a short extraction time, and a high quality final product than conventional hexane extraction) [33]. However, chemical method it is difficult to scale and most recent studies focusing on reduce the use toxic and polluting solvents and environmentally friendly extraction methods. New lipid –extraction technologies involve innovations in acoustics, sonication, mesoporous nanomaterials, and amphiphilic solvents. As a rule supercritical fluid extraction processes realize as a closed (continuous) extraction cycle with minimal emission of extractants to the environment (environmental protection), and no generate CO_2. Therefore, supercritical carbon dioxide technology considerable reduces emission of CO_2 into atmosphere and avoids development of the GHG effect and global climate changing, increase the rate of the extraction process by 2-3 times and 2 to 2.5 times reduce energy consume at the regeneration process. In compare with ordinary organic solvents, SCF have a high selectivity extraction which related with their unusual properties. Solvent characteristics

and selectivity of the supercritical solvent can be easy manipulated by slightly changing the temperature, pressure, and co-solvent concentration. Reactions in supercritical media and their applications, especially in "Green Chemistry", are very attractive in scientific (research) and technological (ecologically clean and energy-efficiency) viewpoints in future.

1.1. Review previous SCFE of microalgae. Previously some extraction of lipids from microalgae (*Spirulina (Arthrospira) maxima*; *Spirulina* (*Arthrospira*) *platensis*; *Botryococcus braunii; Chlorella vulgaris*; *Ochronomas danica*; *Skeletonema costatum*; *Isochrysis galbana*; and *Nannochloropsis sp.*) with supercritical fluids was reported by several authors [33-42]. However, still very poorly understanding the effect of operating conditions on the fatty acid composition of lipid extracts. Detailed and comprehensive experimental data are needed to develop prediction mathematical model of SCF extraction process, deeply understand, on the molecular level, the mechanism of the extraction process and the effect of chemical nature of SCF and co-solvent on the extracting components. Microalgae *Nannochloropsis salina* is one of the most promising EPA producer [12,24,33,43]. *Nannochloropsis salina* has high protein content and is source of Omega-3 alpha-linolenic acid [12,24,33,43].

Hu and Gao [43] optimized of growth and fatty acid composition of *Nannochloropsis sp.* under CO_2-enriched photoautotropic or/ and acetate-added mixotrophic conditions. These conditions gave the highest biomass yield (634 mg wt/L), the highest total lipid content (9 % of dry wt.), total fatty acids (64 mg/g dry wt.), PUFA (35 % total fatty acids), and eicosapentaenoic acid (EPA, 20:5n-3, 16 mg/g dry wt. or 25 % of total fatty acids). Adding sodium acetate (2mM) decreases the amounts of the total fatty acids and EPA. Elevation of CO_2 in photoautotropic culture enhances growth and increasing the production of EPA in *Nannochloropsis sp. Nannochloropsis salina* one of the strain with the highest oil content (28.7 wt. % oil content) [11,44]. Main fatty acids present in *Nannochloropsis salina* oil extracts are [11]: C14:0 -7.16 wt. %; C16:0 -23.35 wt. %; C14:1 -26.87 wt. %; C18:1 -13.2 wt. %; C18:2 -1.21 wt. %; C20:4 -2.74 wt. %; C20:5 - 14.31 wt. %; saturated fatty acid – 30.96 wt. %; and unsaturated fatty acid 59.20 wt. %.

The main purpose of the present work is experimentally study of the effect of operating (extraction) conditions (temperature, pressure, co-solvent concentration, and sample preparation, *etc.*) on the efficiency of supercritical extraction process (quality of the final product, process yields, fatty acid composition of lipid extracts). Supercritical pure CO_2 and CO_2+co-solvent (ethanol) mixture extraction of lipids (valuable components) from microalgae (*Nannochloropsis salina*) at pressure 35 MPa and at temperature of 40 °C were studied using a laboratory scale batch-and continuous type SCFE experimental apparatus. The addition of polar co-solvents (ethanol or acetone, for example) to a supercritical CO_2 leads to considerable an enhancement in the solubility of a solute (value algae oil components) and improving the selectivity of CO_2 extraction properties (contents of the extract considerable depends on co-solvent concentrations and their chemical nature). However, addition of a small amount of co-solvent into a primary supercritical solvent (CO_2) tends to change the critical properties (T_C, P_C, ρ_C) of the resulting solvent mixture (CO_2+co-solvent). It is important to choose the right co-solvent and their concentration because the changes of mixture critical parameters (T_C, P_C) and phase behavior can be different from those of the primary solvent, affecting the operating conditions. Figure 1 provides the concentration dependence of the critical temperature and the critical pressure for CO_2+ ethanol mixtures reported by various authors [45-50]. According to reported data [45-50], the critical temperatures and the critical pressures of CO_2+ethanol mixtures with concentrations between 0.026 and

0.0394 mole fraction of ethanol are lie between 36 °C and 40 °C and 8 MPa and 8.5 MPa, respectively. Therefore, experimental thermodynamic conditions at the present work (40 °C and 35 MPa) are above the critical points of the mixtures CO_2+ethanol, *i.e*, in supercritical conditions.

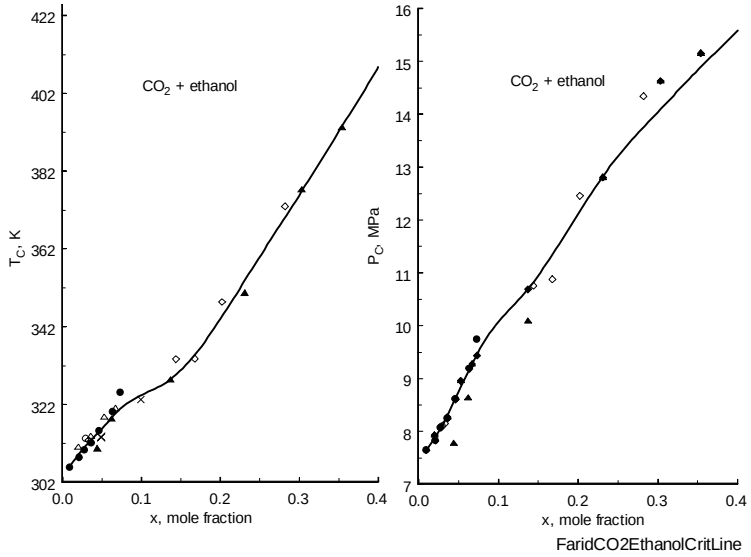


Fig. 1. The critical temperature and the critical pressure (critical lines) as a function of concentration of ethanol. ●- Yeo et al. [47]; ▲- Yoon et al. [45]; ×– Galicia-Luna and Ortega-Rodriguez [50]; ◇- Ziegler et al. [49]; ○-Hassan et al. [46]; Δ-Gurdial et al. [48]

1.2. Materials. The *Nannochloropsis salina* microalgae samples used in the experiments were obtained from a strain of the Solix BioSystems (USA, Colorado). The microalgae sample (*Nannochloropsis salina*) was grown in photo-bioreactor. It was grown in salt water (marine). In our *Nannochloropsis salina* sample the total oil content was about 25-27 wt % (total lipids, by dry weight). The following chemicals were used: ethanol 96.3 % was purchased from Kazan LVZ Comp. (GOST 5964); liquid carbon dioxide 99.5 % was purchased in cylinders from TechGasService.

2. Preparation of the microalgae samples.

2.1.Drying of the microalgae sample. Major disadvantage microalgae technology is high water content. Microalgae are large water content in harvested microalgae. The extraction technologies require dry algae biomass. Water must first be removed in the dewatering (drying) process. This is very important stage of the lipid and biofuel production process. Microalgae drying would be an energy consuming process. Drying period of the microalgae considerable affected on extraction process [57] (lipid content depends on the drying time). The presence of excess water in the microalgae sample is decrease the lipid yield. Overdrying is also leads to lower yield lipid. Following drying technologies were used previously for microalgae: (1) spray–drying (not economically feasible); (2) drum-drying; (3) freeze–drying; and (4) sun-drying (not effective due to high water content). The microalgae *Nannochloropsis salina* obtained from Solix BioSystems (USA, Colorado) was immediately frozen (see Fig. 2). Microalgae biomass was preserved in a plastic container (see Fig. 2). During the microalgae storage period, the container was keeping in darkness (refrigerator). A total of five samples were used in the present SCF extraction experiments. The frozen microalgae were cream-like mass with dark-green color (see Fig. 2). Just before start the SCF extraction experiment the sample was defrosted at room temperature, then applied thin (fine) layer with thickness of 1-2 mm on a tray and dried. The drying of microalgae was carried out at atmospheric pressure and under vacuum. The drying period at atmospheric pressure was varied over a range of 14 to 16 hours. The initial moisture of

the microalgae sample was 68.63 % and the final moisture (after drying is complete) was 3.88 %. The initial and final moistures of the sample were determined with weighing technique using laboratory balance and moisture analyzer HG-53 (Hologen Moisture Analyzer, METTLER-TOLEDO GbmH).

Fig.2. Freeze microalgae (Nannochloropsis salina)

Schematic diagram of under vacuum drying system is shown in Fig. 3. Previously this apparatus was successfully used to dry the capillary-porous materials [51,52]. The details of the method and construction of the apparatus are given in our previous publications [51,52]. The volume of the drying cell allows simultaneously dry microalgae samples using four trays. Before starting the drying process each tray was weighed using laboratory balance. Then all trays loaded into drying cell-1 (see Fig.3). Each tray was supplied with temperature transducer. Besides four temperature transducers installed on the trays (inside the drying cell-1, see Fig. 3) we used also 6 more additional temperature transducers. Two of them were located inside the drying cell-1 to control the air temperature inside the cell, other two temperature transducers were installed at the exit of heat-generator-9, and other two were used for thermo-regulating. One more thermocouple was used to measure room temperature.

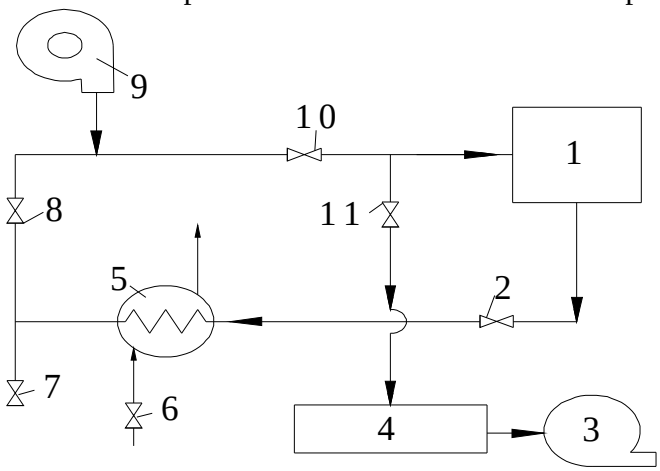


Fig.3. Schematic diagram of under vacuum drying system. 1 – drying cell; 3 – vacuum pump; 4 – receiver; 5 – heat-exchanger–condenser; 2, 6, 7, 8, 10, and 11 – shut-off-regulating valves; 9 – heat-generator

The system for temperature changing management and control is based on the two programming eight-channel microprocessors OBEH TPM 138. To connect TPM 138 with PC transformer the interface OBEH AC4 was used (software SCADA-system OWEN PROCESS MANAGER). The temperature range was selected according to the recommendation [40,53]. The selected microalgae samples were dried using experimental apparatus shown in Fig. 3 with two methods at different conditions (see Tab. 1) to final moisture according to requirement (the final moisture should be less than 7 %) provided by the authors of work [53]. Both methods are including the

convective heating and vacuuming stages. In vacuum-impulse method (VID) in difference of continues vacuuming (CV) method, cycling principle drying with alternating convective heating and vacuuming was used. This difference is clearly shown in Fig. 4 alternating temperature picks for the samples # 2, 3, and 4.

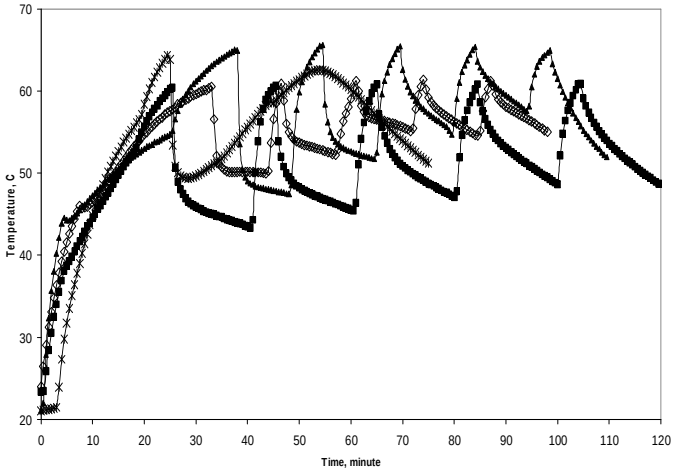


Fig.4. Average temperature changes with the time (drying thermogram) for different microalgae (Nannochloropsis salina) samples: ●- #1, ▲- #2, ■ –#3, and ◇- #4 at various drying conditions

The number of cycles of vacuum-impulse technique depends on a sample characteristics such as structure, mass, initial and required final moistures, and permissible temperature range for the drying sample. Thus, the samples # 2, 3, and 4 were dried for five cycles using VID method at various conditions (see Tab. 1).

Tab.1. Microalgae drying process characteristics

Sample #	Initial moisture [%]	Final moisture [%]	Drying technique	Temperature in the convective heating stage, t_k [°C]	Vacuuming time, τ_{vac} [min]	Drying time, τ_{dry} [min]
1	63.58	4.17	*CV**	65	50	75
2	67.94	3.57	*VID**	65	10 min/cycle	110
3	68.04	5.95	*VID**	60	15 min/cycle	120
4	68.66	3.88	*VID**	60	10 min/cycle	98

*CV – continues vacuuming method; VID –vacuum-impulse drying method

Both methods (VID and CV) were applied to dry the microalgae samples at different conditions. The results showed that both methods can be used for microalgae drying, since final moistures all of the samples satisfied to the requirements for microalgae reported in work [53]. More optimal drying parameters for VID technique is the convective heating up to 60 ^{0}C and vacuuming time τ_{vac} = 10 min/cycle (sample #4). These drying parameters allow drying for 98 minute with initial moisture of 68.66 % to final moisture of 3.88 %. However, continues vacuuming technique more optimal at convective heating of a sample to 65 ^{0}C and time of continuous vacuuming of 50 minute. This is allowed to dry a sample #1 with initial moisture of 63.58 % to final moisture of 4.17 % for 75 minute. The total drying period was varied from 75 to 120 minute.

After drying of the microalgae samples at atmospheric conditions and under vacuum the microalgae samples were in the flake-shape (see Fig. 5).

Prior to extraction, the dried microalgae samples were crushed in electro-coffee grinder to powder with particles size of 0.5 – 1.0 mm (see Fig. 6).

3. Experimental. Experiments on lipids extraction were performed on laboratory scale custom made SCFE apparatus. The flow diagram and photography of

the equipment used for supercritical extraction of microalgae is shown in Figs. 7 and 8.

Fig.5. Microalgae (Nannochloropsis salina) after drying at atmospheric pressure

Fig.6. Crushed microalgae (Nannochloropsis salina)

The SCFE apparatus detailed described in previous publications and successfully used for extraction of tealeaf, cellulose, *etc.* [54,55]. Crushed microalgae (about 6 g, Fig. 6) were loaded (about 2/3 of the cell volume) in a high pressure supercritical extraction cell. Maximum operating pressure was 100 MPa.

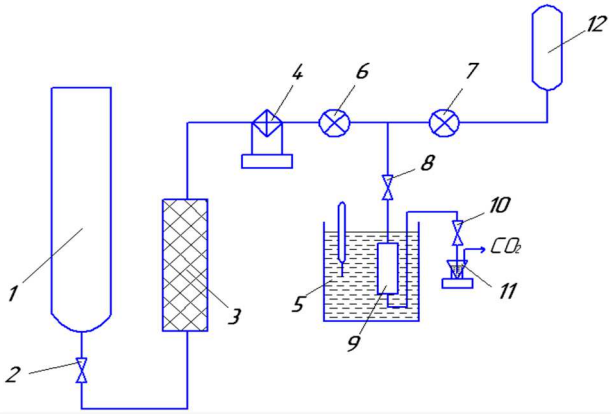


Fig.7. Schematic diagram of the SCFE system. 1–carbon dioxide cylinder; 2,8, and 10 – high-pressure valves; 3 – filter–dryer; 4 –cooler; 5 – thermostat; 6 – pump for carbon dioxide; 7 – pump for co-solvent (ethanol); 9 – SCFE cell; 10 – sampling valve; 11 – collection vessel (collected microalgae extract); 12 – co-solvent reservoir

Fig.8. Photograph of the SCFE experimental apparatus

The extraction cell-9 was a 8.47 cm^3 capacity (internal volume), 12X18H10T, US designation S31600 stainless steel high pressure cylinder (see Fig. 7). Loaded extraction cell was placed in a liquid thermostat-5. Filters, 25 μm in diameter, were placed in the SCE cell at the exit ports to prevent any microalgae being carried out with the supercritical fluid. The loaded supercritical fluid was depressurized across heated capillary tubing into a collection vessel-11 placed in an ice bath. The soluble microalgae extract, as well as some of the ethanol (very small amount), were precipitated and collected in the collection vessel-11.

Fig.9. Supercritical extraction cell

The extractions were carried out at temperature of 40°C. After reached desired temperature, supercritical carbon dioxide was pumped into the extraction cell-9 under pressure of 35.0 MPa with a flow rate of 1 g/min. This flow rate allowed sufficient residence time for the solvent to contact the microalgae. Microalgae extract was takes (withdraw) at constant experimental *T* and *P* through the valve -10 (see Fig. 7). The extracted microalgae oil is shown in Fig. 10 (dark green color, viscous liquid).

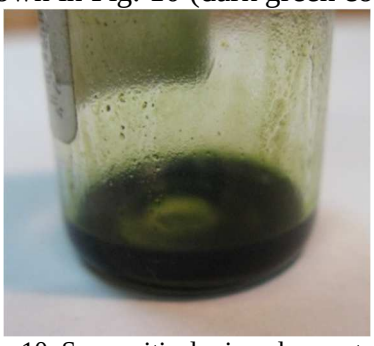


Fig. 10. Supercritical microalgae extract

The residual dry microalgae mass after extraction has light green color (see Fig. 11, initial algae mass was dark-green color, see Figs. 2 and 5). The extractions were conducted with pure SC CO_2 and CO_2 modified with ethanol (from 1.9 to 3.9 mole % of ethanol). Two pumps 6 and 7 (see Fig. 7) were used to supply the SC-CO_2 and co-solvent (ethanol). Pump-6 is supplied carbon dioxide, but pump 7 supplied ethanol. The extraction time and mass of the extracts yields from the samples are given in Tab. 2. Total fatty acids yields strongly depend on extraction conditions, chemical nature of the co-solvents and their concentration.

Fig.11. Residual microalgae (Nannochloropsis salina) sample after extraction

Therefore, depending on the extraction conditions adopted, its share of total lipids yields ranges from 0.14 to 0.62 g from the same amount of dry microalgae (6 g). The microalgae oil (samples # 1 and # 2) were extracted with pure supercritical CO_2,

while the samples # 3, 4, and 5 were extracted with supercritical CO_2+ethanol mixture with co-solvent concentration 2.6, 3.9, and 1.9 mole % of ethanol.

Tab. 2. Microalgae oil extraction yield at different supercritical solvent conditions (T=40°C, P= 35.0 MPa, and co-solvent concentrations)

Sample #	1	2	3	4	5
Mass of the microalgae sample (g)	6	6	6	6	6
Extraction time (h)	8	7	8	9	5
Co-solvent concentration (ethanol mole %)	0.0	0.0	2.6	3.9	1.9
Mass of extract (yield, g)	0.40	0.28	0.34	0.14	0.62
Amount of CO_2 passed through the bed of microalgae (kg)	1.2	1.5	1.4	3.8	0.5

During each experiment, CO_2 and ethanol were pumped through a SCE cell-9 (see Fig. 7). The CO_2+ethanol mixtures with concentrations from 1.90 to 3.9 mole % at extraction conditions (40 °C and 35 MPa) were in supercritical homogenous phase before pass through the SCE cell-9 (see Fig. 1). Microalgae oils were collected after a predetermined amount of CO_2, ranging from 0.5 to 4.0 kg, has passes through the bed of microalgae. The extraction yields were determined gravimetrically. As one can see from

Tab. 3. GC-MS peak TIC data of microalgae (Nannochloropsis salina) extracts # 1 and # 2 (extracted with pure SC-CO_2)

	Sample # 1		Sample # 2	
Compounds name	t_R [min]	S_R [%]	t_R [min]	S_R [%]
Diisobutyl ester phthalyl acid	13.49	2.36	13.49	7.78
Methyl 4,7,10,13-hexadecatetra	14.87	0.67	14.84	0.27
Butyl octyl ether phthalyl acid	15.06	19.09	0.0	0.0
Ethyl palmitoleate	15.27	2.02	15.17	0.58
Palmitic (hexadecane) acid	15.39	3.92	0.0	0.0
Ethyl ether palmitin acid	15.62	1.64	15.65	11.55
Methyl eicosapentanoate	0.0	0.0	16.50	0.41
Oleic acid	18.05	3.12	0.0	0.0
ethyl oleate	18.28	7.79	18.39	6.10
ethyl eicosapentanoate	20.54	1.75	20.57	0.94
Squalene	26.76	1.15	26.76	1.62
Vitamin E	31.68	2.26	31,66	1.64
Cholesta-3,5-dien-7-one	32.34	1.32	32.39	1.06

S_R , is the area S_R [%]; t_R , is the retention time [min].

Tab.4. GC-MS peak TIC data of microalgae (Nannochloropsis salina) extracts # 3, #4, and #5 (extracted with SC-CO_2+ethanol)

Compounds name	Sample # 3		Sample # 4		Sample # 5	
	t_R [min]	S_R [%]	t_R [min]	S_R [%]	t_R [min]	S_R [%]
Ethyl palmitoleate	18.29	0.35	-	0.00	-	0.00
Ethyl ether palmitin acid	18.12	0.89	13.38	1.32	-	0.00
Methyl eicosapentanoate	17.93	0.16	13.13	0.86	18.95	0.19
docosahexaenoc acid (DHA, C22:6n-3)	18.89	0.24	-	0.00	-	0.00
Eicosapentanoate acid (EPA, C20-5n-3)	21.51	0.22	16.58	0.70	21.50	0.40
all-trans- squalene	27.55	0.08	22.62	0.31	-	0.00

S_R , is the area [%]; t_R , is the retention time [min].

Tab. 2, the use of SC mixture, CO_2+ethanol (1.9 mole %), instead pure SC CO_2

at the same thermodynamic conditions (T=40°C and P= 35 MPa) allows high extract yield and selectively change extracts content (see Tabs. 3 and 4).

As Tab. 2 shows, the use of SC CO_2+ethanol mixture with concentration of 1.9 mole % at the same temperature 45 °C and pressure 35 MPa allows the higher (1.5 to 5 times) yield of microalgae oil, while the use of pure CO_2 or other concentration of ethanol lead to low yields. This can be explain due to maximum solubility of the lipids in the mixture CO_2+ethanol at concentration x=1.9 mole fraction of ethanol. The same results were found in the works [58,59] for the extraction with CO_2+acetone, CO_2+chloroform, and CO_2+methanol. Collected microalgae oil -11 (see Fig. 6) was kept in the collection vessel-11 with ice (ice cooler). The extraction time was from 5 to 9 hours. The extracts were analyzed right after the experiment was done.

4. Results and discussion. The chemical composition all of the collected microalgae extracts (5 samples) was determined on the basis of gas chromo-mass-spectrometer GC-MS (capillary column DB-5, 30m/0.25mm/0.25mc, column size was 30 m in length and 0.25 mm in inner diameter). GC-MS analyses were carried out according to the most frequently used analytical procedure (Pattern Approval Certificate of Measuring Instruments). The main parameters were: helium as carrier gas with a flow rate of 1mL/min; injection temperature 280 °C; detector temperature 120 ° C; Peak identification and response factor calculation were carried out using known standards (Pattern Approval Certificate of Measuring Instruments). The column temperature was programmed to: initial temperature 120 °C for 1 minute, then it was increased to 280 °C at 6° C/min and maintained at this temperature for 60 minutes. The results of the gas-chromatographic analysis of the extracted microalgae oil samples are presented in Tabs. 3 and 4. In these tables given relative components contents as a ratio of the pick area to the total area all of the picks in percent (S_R, %). These tables provide the fatty acid compositions of *Nannochloropsis salina* samples lipids as a function of the extraction conditions. The results showed that each extract is the multicomponent mixture of preferable containing polyunsaturated and saturated fatty acids. The organic compounds present in the each microalgae extracts analyzed using GC-MS shown in Figs. 12 to 16.

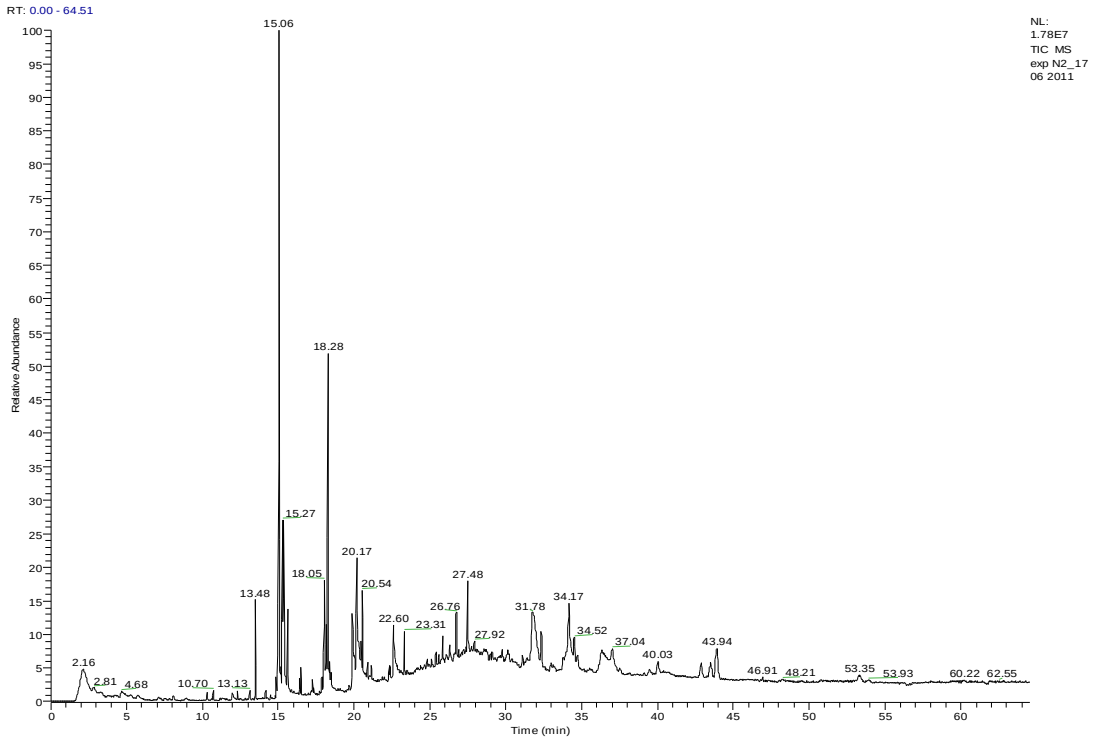


Fig.12. GC-MS chromotogram of microalgae (Nannochloropsis salina) extract #1

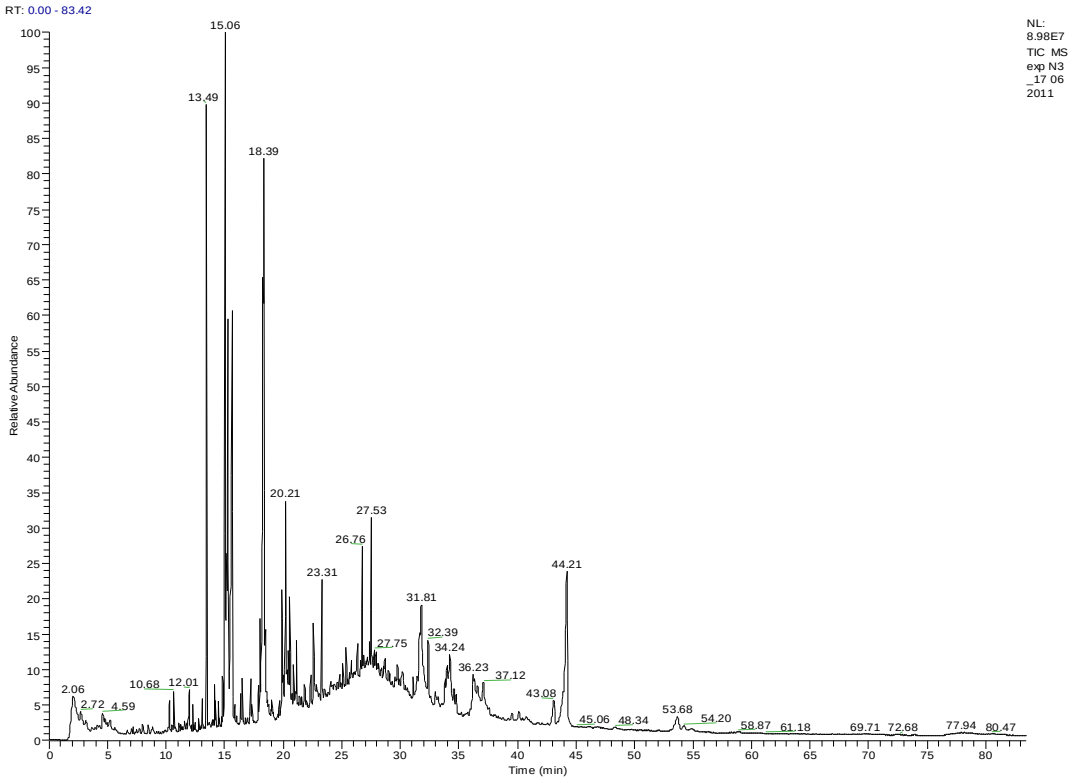


Fig.13. GC-MS chromotogram of microalgae (Nannochloropsis salina) extract #2

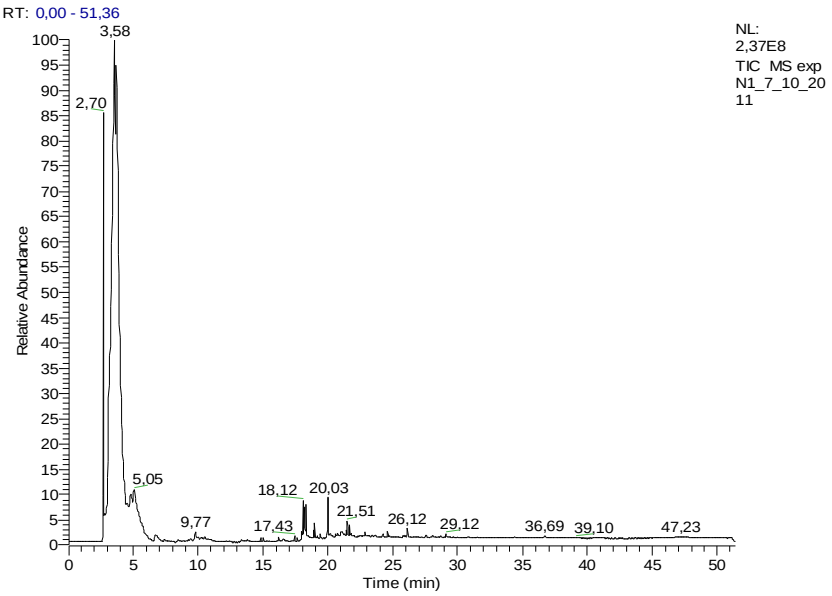


Fig.14. GC-MS chromotogram of microalgae (Nannochloropsis salina) extract #3

The major compounds were determined to be, for sample **#1:** Methyl 4,7,10,13-hexadecatetra; Ethyl ether palmitin acid; Ethyl oleate; Butyl octyl ether phthalyl acid; sample **#2:** Diisobutyl ester phthalyl acid; Ethyl ether palmitin acid; Ethyl oleate; Squalene; Vitamin E; Cholesta-3,5-dien-7-one; **#3:** Ethyl palmitoleate ; Ethyl ether palmitin acid; docosahexaenoc acid (DHA, C22:6n-3); Eicosapentanoate acid (EPA, C20-5n-3); **#4:** Ethyl ether palmitin acid; Methyl eicosapentanoate; Eicosapentanoate acid (EPA, C20-5n-3); **#5:** Methyl eicosapentanoate; Eicosapentanoate acid (EPA, C20-5n-3). Other major fatty acids are C16:0, C16:1b-7,

and C18:3n-3 (ALA), from C16:0 to C32:0 (see also Tabs. 5 and 6). Among these valuable components (see Tabs. 3 to 6) we found: eicosapentaenoic acid (EPA, C20:5*n*-3) and their ethers (anti-inflammatory-Omega-3); docosahexaenoc acid (DHA, C22:6*n*-3) (brain development, treats brain, heart, mental disorder-Omega-6); and squalene (relief of arthritic pain, improving appearance of skin and hair, reducing joint inflammation and swelling associated with arthritis, anti-oxidant, reducing blood lactate levels, helps provide stamina and endurance, may reduce joint swelling and inflammation associated with gout) are the major fatty acid compounds.

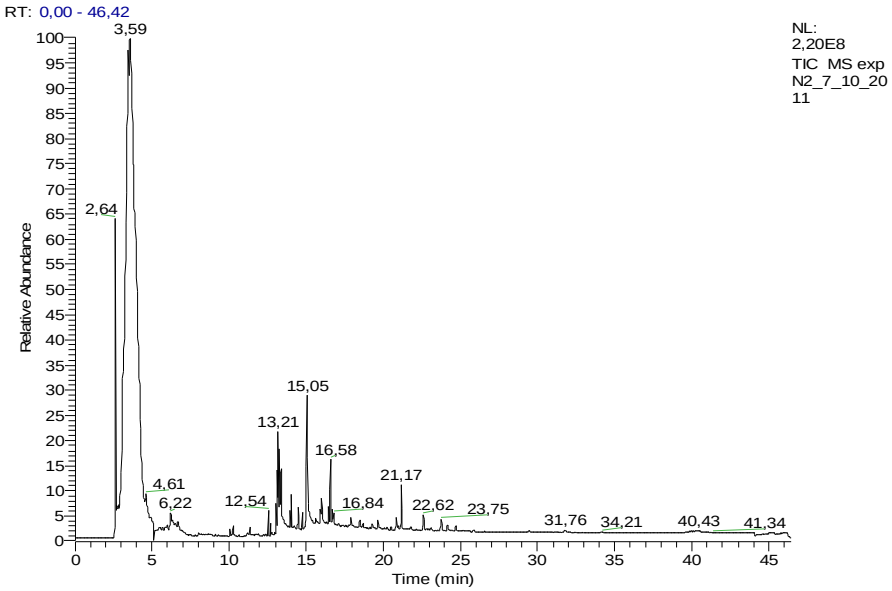


Fig.15. GC-MS chromotogram of microalgae (Nannochloropsis salina) extract #4

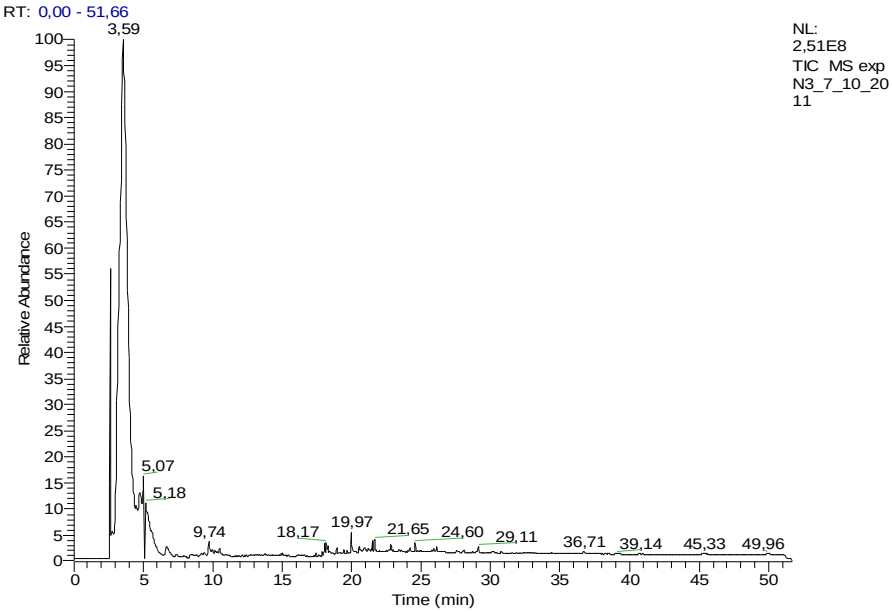
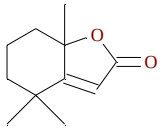
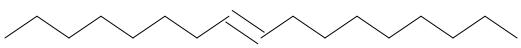
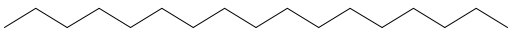
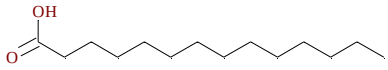
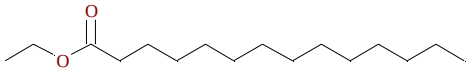
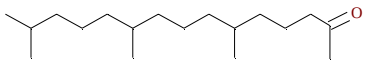
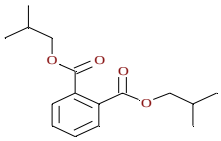
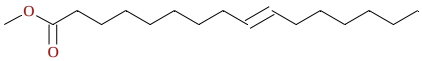
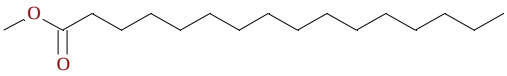
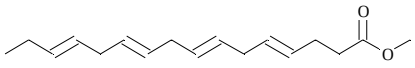
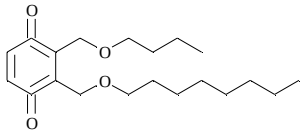
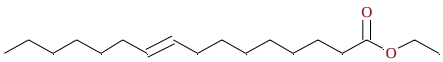
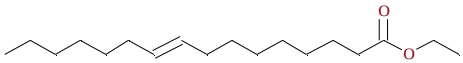
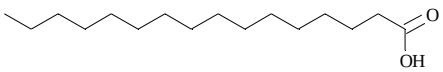
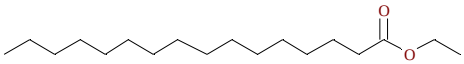
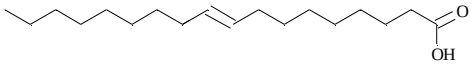
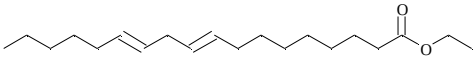
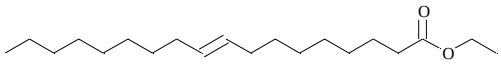
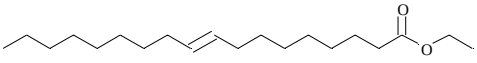
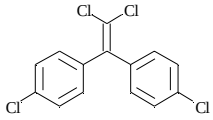
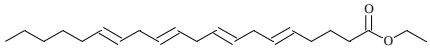
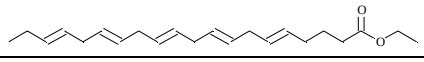
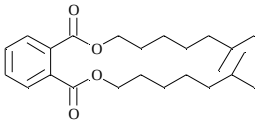
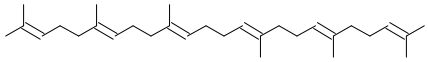
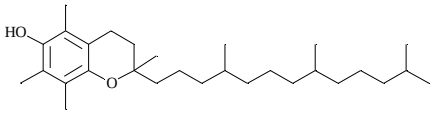
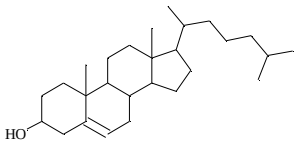
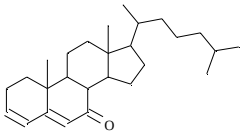
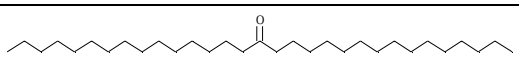


Fig.16. GC-MS chromotogram of microalgae (Nannochloropsis salina) extract #5

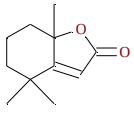
Tab.5. GC-MS peak TIC data of microalgae (Nannochloropsis salina) extracts #1

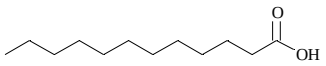
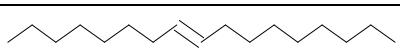
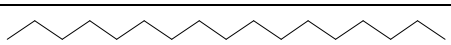
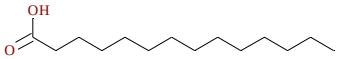
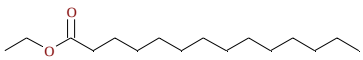
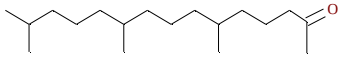
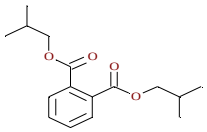
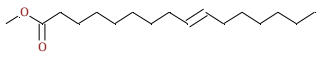
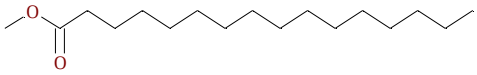
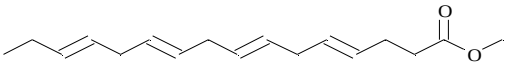
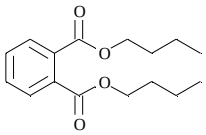
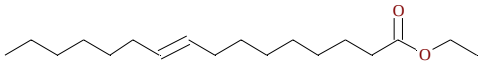
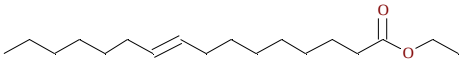
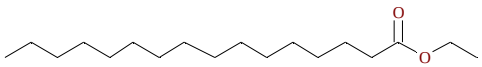
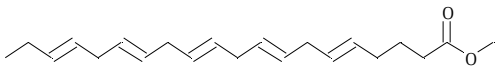
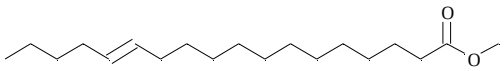
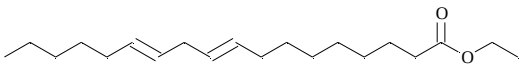
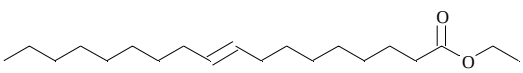
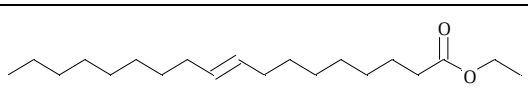
№	Compounds name	t_R [min]	Structural Formula	Chemical Formula
1	5,6,7,7 α - tetrahydro-4,4,7 α - trimethyl-2(4H)-benzofuranone	8.08		$C_{11}H_{16}O_2$

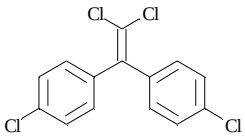
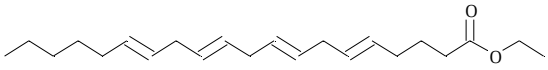
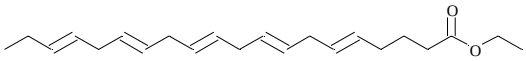
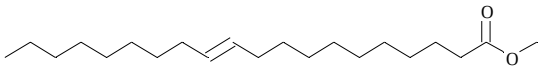
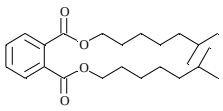
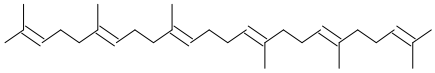
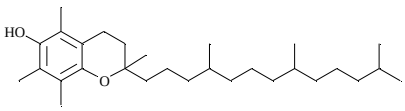
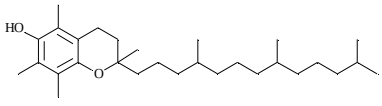
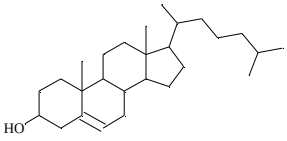
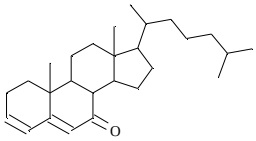
2	8-heptadecene	10.32		$C_{17}H_{34}$
3	Heptadecane	10.70		$C_{17}H_{36}$
4	Myristic (tetradecane) acid	11.96		$C_{14}H_{28}O_2$
5	Ethyl ether myristic acid	12.32		$C_{16}H_{32}O_2$
6	2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl	13.13		$C_{18}H_{36}O$
7	Diisobutyl ester phthalyl acid	13.49		$C_{16}H_{22}O_4$
8	Palmitolic acid, methyl ester	14.17		$C_{17}H_{32}O_2$
9	Palmitin acid, methyl ester	14.52		$C_{17}H_{34}O_2$
10.	Methyl 4,7,10,13-hexadecatetra	14.87		$C_{17}H_{26}O_2$
11	Butyl octyl ether phthalyl acid	15.06		$C_{20}H_{30}O_4$
12	Ethyl palmitoleate	15.16		$C_{18}H_{34}O_2$
13	Ethyl palmitoleate	15.27		$C_{18}H_{34}O_2$
14	Palmitic (hexadecane) acid	15.39		$C_{16}H_{32}O_2$
15	Ethyl ether palmitin acid	15.62		$C_{18}H_{36}O_2$
16	Unknown	16.41	-	-
17	Unknown	16.49	-	-
18	Unknown	17.26	-	-
19	Unknown	17.89	-	-
20	Oleic acid	18.05		$C_{18}H_{34}O_2$
21	ethyl linoleate	18.18		$C_{20}H_{36}O_2$
22	ethyl oleate	18.28		$C_{20}H_{38}O_2$
23	ethyl (oleate)	18.36		$C_{20}H_{38}O_2$
24	1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl) ethylene	18.47		$C_{14}H_8Cl_4$

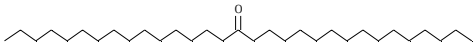
25	Unknown	19.88	-	-
26	Unknown	20.17	-	-
27	Ethyl ether arachidonic acid	20.46		$C_{22}H_{36}O_2$
28	Ethyl 5,8 11,14,17-eicosapentanoate	20.54		$C_{22}H_{34}O_2$
29	Unknown	20.88	-	-
30	Unknown	21.13	-	-
31	Unknown	22.31	-	-
32	Unknown	22.39	-	-
33	Unknown	22.60	-	-
34	Di(isooctyl) phthalate	23.31		$C_{24}H_{38}O_4$
35	Unknown	24.82	-	-
36	Unknown	25.38	-	-
37	Unknown	25.84	-	-
38	Squalene	26.76		$C_{30}H_{50}$
39	Unknown	27.48		$C_{24}H_{38}O_2$
40	Derivative cholestane	27.92	-	-
41	Unknown	30.14	-	-
42	Unknown	31.10	-	-
43	Vitamin E	31.68		$C_{29}H_{50}O_2$
44	Cholesterol	31.91		$C_{27}H_{46}O$
45	Cholesta-3,5-dien-7-one	32.34		$C_{27}H_{42}O$
46	Unknown	34.17	-	-
47	Dipentadecylketone	34.52		$C_{31}H_{62}O_2$
48	Steroid	34.71	-	-
49	Steroid	36.33	-	-
50	Steroid	37.04	-	-
51	Unknown	39.49	-	-
52	Unknown	40.03	-	-
53	Unknown	42.88	-	-
54	Unknown	43.50	-	-
55	Unknown	43.94	-	-
56	Unknown	53.35	-	-

Tab.6. GC-MS peak TIC data of microalgae (Nannochloropsis salina) extracts #2

№	Compounds name	t_R [min]	Structural Formula	Chemical Formula
1	5,6,7,7 α -tetrahydro-4,4,7 α -trimethyl-2(4H)-benzofuranone	8.00		$C_{11}H_{16}O_2$

2	n-dodecanoic acid	8.48		$C_{12}H_{24}O_2$
3	8-heptadecene	10.31		$C_{17}H_{34}$
4	Heptadecane	10.68		$C_{17}H_{36}$
5	Myristic (tetradecane) acid	12.01		$C_{14}H_{28}O_2$
6	Ether myristic acid, ethyl ester	12.28		$C_{16}H_{32}O_2$
7	2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl	13.11		$C_{18}H_{36}O$
8	Diisobutyl ester phthalyl acid	13.49		$C_{16}H_{22}O_4$
9	Palmitolic acid, methyl ester	14.13		$C_{17}H_{32}O_2$
10	Unknown	14.23	-	-
11	Palmitin acid, methyl ester	14.48		$C_{17}H_{34}O_2$
12	Метил 4,7,10,13-гексадекатетраеноат	14.84		$C_{21}H_{32}O_2$
13	dibutyl phthalate	15.06		$C_{16}H_{22}O_4$
14	Ethyl palmitoleate	15.17		$C_{18}H_{34}O_2$
15	Ethyl palmitoleate	15.31		$C_{18}H_{34}O_2$
16	Ethyl ester palmitin acid	15.65		$C_{18}H_{36}O_2$
17	Unknown	16.41	-	-
18	methyl ester cis-5,8,11,14,17-eicosapentanoate acid	16.50		$C_{21}H_{32}O_2$
19	methyl (oleate) elaidate	17.27		$C_{19}H_{36}O_2$
20	Unknown	17.89	-	-
21	Unknown	18.01	-	-
22	ethyl linoleate	18.18		$C_{20}H_{36}O_2$
23	ethyl (oleate) elaidate	18.30		$C_{20}H_{38}O_2$
24	ethyl (oleate) elaidate	18.39		$C_{20}H_{38}O_2$

25	1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethylene	18.51		$C_{14}H_8Cl_4$
26	Unknown	19.90	-	-
27	Unknown	20.21	-	-
28	Arachidonic acid, ethyl ester	20.46		$C_{22}H_{36}O_2$
29	Ethyl ester cis-5,8,11,14,17-eicosapentanoate acid	20.57		$C_{22}H_{34}O_2$
30	Unknown	20.88	-	-
31	Methyl cis-11-eicosenoate	21.15		$C_{21}H_{40}O_2$
32	Unknown	21.83	-	-
33	Unknown	21.88	-	-
34	Unknown	22.31	-	-
35	Unknown	22.39	-	-
36	Unknown	22.60	-	-
37	Diisooctyl phthalate	23.31		$C_{24}H_{38}O_2$
38	Unknown	24.80	-	-
39	Unknown	25.39	-	-
40	Unknown	25.84	-	-
41	Unknown	26.32	-	-
42	all-trans-squalene	26.76		$C_{30}H_{50}$
43	Unknown	27.53	-	-
44	Unknown	27.75	-	-
45	Derivative cholestane	27.92	-	-
46	Unknown	29.77	-	-
47	Unknown	30.16	-	-
48	Unknown	30.23	-	-
49	Unknown	31.12	-	-
50	Vitamin E	31.45		$C_{29}H_{50}O_2$
51	Vitamin E	31.66		$C_{29}H_{50}O_2$
52	Cholesterol	31.81		$C_{27}H_{46}O$
53	Cholesta-3,5-dien-7-one	32.39		$C_{27}H_{42}O$
54	Unknown	33.01	-	-
55	Unknown	33.84	-	-

56	Unknown	34.03	-	-
57	Unknown	34.24		
58	Dipentadecyl ketone	34.59		$C_{31}H_{62}O$
59	Steroid	34.78	-	-
60	Steroid	36.23	-	-
61	Unknown	36.33	-	-
62	Unknown	36.60	-	-
63	Steroid	37.08	-	-
64	Unknown	37.12	-	-
65	Unknown	39.55	-	-
66	Unknown	40.13	-	-
67	Unknown	43.08	-	-
68	Unknown	43.91	-	-
69	Unknown	44.21	-	-
70	Unknown	53.68	-	-
71	Unknown	54.20	-	-
72	Unknown	54.80	-	-

The experiments were carried out at various temperatures of the valve-10 (see Fig. 7) for taking the extract. For the samples # 1 and #2 the valve-10 temperature was 40°C, while for the samples #3, #4, and #5 the valve-10 temperature was -5 °C. Probably this is reason why in the extracts #4 and #5 was not found docosahexaenoc acid (DHA, C22:6*n*-3) and their ethers and vitamin E, because the melting temperature of tocopherol is 0°C, β-tocopherolis 3°C. Probably these components were precipitated on the cooling tube walls.

5. Conclusions. The use of pure SC-CO_2 and SC-CO_2+ethanol mixtures allows the extraction of lipids from microalgae with valuable composition in terms of extraction yield and fatty acid concentration in comparison with traditional solvents. The different extraction conditions are influence the enrichment in PUFAs for different novel products targeted to consumers. The addition of polar co-solvent (ethanol with various concentrations) to a supercritical CO_2 leads to considerable an enhancement in the solubility of a solute (value microalgae oil components) and improving the selectivity of CO_2 extraction properties. The extraction yield and quality of the extracts (composition of the extracts) considerable depends on concentration of co-solvent (ethanol). The fatty acid compositions of algae lipids as a function of extraction conditions (co-solvent effect) were studied. At the same thermodynamic conditions (temperature of 45 °C and at pressure 35 MPa) the maximum yield was found at concentration of 1.9 mole % of ethanol (optimum co-solvent concentration) which resulted in low extraction time (5 h), the highest extraction yield (0.62 g), and lowest CO_2 passed through the microalgae samples (0.5 kg). This allows considerable minimize the operating costs of the extraction process. The GC-MS analyzing results confirm that eicosapentaenoic acid (EPA, C20:5*n*-3), docosahexaenoc acid (DHA, C22:6*n*-3), and squalene are the major fatty acid compounds in the microalgae (*Nannochloropsis salina*) extracts. Other major compounds were determined to be, for sample **#1:** Methyl 4,7,10,13-hexadecatetra; Ethyl ether palmitin acid; Ethyl oleate; Butyl octyl ether phthalyl acid; sample **#2:** Diisobutyl ester phthalyl acid; Ethyl ether palmitin acid; Ethyl oleate; Squalene; Vitamin E; Cholesta-3,5-dien-7-one; **#3:** Ethyl palmitoleate ; Ethyl ether palmitin acid; docosahexaenoc acid (DHA, C22:6n-3); Eicosapentanoate acid (EPA, C20-5n-3); **#4:** Ethyl ether palmitin acid; Methyl eicosapentanoate; Eicosapentanoate acid (EPA, C20-5n-3); **#5:** Methyl eicosapentanoate; Eicosapentanoate acid (EPA, C20-5n-3). Other major fatty acids are from C16:0 to C32:0.

Acknowledgment. I.M. Abdulagatov thanks the Thermophysical Properties

Division at the National Institute of Standards and Technology for the opportunity to work as a Guest Researcher at NIST during the course of this research. We also would like thanks Solix BioSystems (USA, Colorado) for providing microalgae (*Nannochloropsis salina*) samples.

References:

1. *W. Thurmond* Five key strategies for algae biofuels commercialization. Biofuels International 2009, 3, (5).
2. *J. Ferrell, V. Sarisky - Reed National Algal Biofuels Technology Roadmap*: A technology roadmap resulting from the National Algal Biofuels Workshop. U.S. Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable Energy Office of the Biomass Program, (Maryland, USA) 2010, p. 140
3. *Sjors van Iersel, Alessandro Flammini, S. van Iersel, A. Flammini* Algae-based biofuels: applications and co-products. FAO Environmental and Natural Resources Service Series. (Rome) FAO 2010, 44, 117.
4. *N.M. Verma, S. Mehrotra, A. Shukla, B. N. Mishra* Prospective of biodiesel production utilizing microalgae as the cell factories: A comprehensive discussion. African Journal of Biotechnology 2010, 9, 1402–1411.
5. *L. Gouveia, A. C. Oliveira* Microalgae as a raw material for biofuels production. *J. Ind. Microbiol Biotechnol.* 2009, 36, 269–274.
6. *P. Chen, M. Min, Y. Chen, L. Wang, Y. Li, Q. Chen, C. Wang, Y. Wan, X. Wang, Y. Cheng, S. Deng, K. Hennessy, X. Lin, Y. Liu, Y. Wang, B. Martinez, R. Ruan* Review of the biological and engineering aspects of algae to fuels approach. Int. J. Agric & Biol. Eng. 2009,**2**, 1–30.
7. *C. Ryan* Cultivating Clean Energy The Promise of Algae Biofuels, NRDC 2009, p. 92.
8. *G.A. Shelef, A. Sukenik, M. Green* Microalgae Harvesting and Processing: *A Literature Review:* A Subcontract Report. Solar Energy Research Institute, Golden Colorado, SERI/STR-231-2396, 1984, 71 p.
9. *E.P. Knoshaug, Al Derzins* Algae Biofuels: The Process, CEP, March 2011, pp. 37-41.
10. *K.-Ch. Cheng, K . Ogden* Algae Biofuels: The Research, CEP, March 2011, pp. 42-47.
11. *L. Gouveia, A.C. Oliveira* Microalgae as a raw material for biofuels production. J. Ind. Microbiol. Biotechnolo. 2009, 36, 269-274.
12. *J. Masojidek, O. Prasil* The development of microalgal biotechnology in the Czech Republic. J. Ind. Microbiology and Biotechnology 2010, 37, 1307-1317.
13. *J. Sheehan, T. Dunahay, J. Benemann, P. Roessler* A look back at the US Department of energy's aquatic species program-biodiesel from alga. NREL, Golden, CO, 1998.
14. *M. Tredici, C. Zotelli* Efficiency of sunlight utilization; tubular versus flat photobioreactors. Biotechnol. Bioeneg. 1998, 57, 187-197.
15. *I. Gill, R. Valivety* Polyunsaturated fatty acids, part 1: occurrence, biological activities and application. Trends Biotechnol. 1997, 15, 401-409.
16. *R.A. Gibson, M. Makrides* Long-chain polyunsaturated fatty acids in breast milk: are they essential? Adv. Exp. Med. Biol. 2001, 501, 375-383.
17. *L.A. Horrocks, Y.K. Yeo* Health benefits of docosahexaenoic acid (DHA). Pharm. Res. 1999, 40, 211-225.
18. *F. Shashidi, U.N. Wanasundara* Omega-3 fatty acid concentrates: nutritional aspects and production technologies. Trends Food Sci. 1998, 9, 230-240.
19. *A.P. Simopolous* Essential fatty acids in health and chronic disease. Am. J. Clin.

Nutr. 1999, 70, 560-569.
20. *J.E. Kinsella* Linoleic acid: function and effects on linoleic acid metabolism and eicosanoid-mediated reactions. Adv. Food. Nutr. Res. 1991, 35, 1-184.
21. *B.C. Zyriax, E. Windler* Dietary fat in the prevention of cardiovascular disease . A review. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2000, 102, 355-365.
22. *W.O. Richter* Applications of fatty derivatives and antioxidants in dietary lipids. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2001, 103, 42-45.
23. *E.A. Trautwein* n-3 Fatty acids-physiological and technical aspects for their use in food. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2001, 103, 45-55.
24. *Z. Wen, F. Chen* Production potential of eicosapentaenoic acid by the diatom Nitzschia laevis. Biotechnol. Lett. 2000, 22, 727-733.
25. *W. Yongmanitchai, O.P. Ward* Omega-3 fatty acids: alternative sources of production. Proc. Biochem. 1989, 24, 117-125.
26. *M.O. Balaban, S. O'keefe, J.T. Polak* Supercritical fluid extraction of algae. In: Supercritical Fluid Technology and Lipid Chemistry, AOCS press, 1996, p.267.
27. *K.J. Choi, Z. Nakhost, V.J. Krukonis, M. Karel* Supercritical fluid extraction and characterizationof lipids from algae Scenedesmus obliquus. Food Biotechnology 1987, 1-2, 263-274.
28. *C.P. Liu, L.P. Lin* Ultrastructural study and lipid formation of Isochrysis sp. CCMP 1324, Bot. Bull. Acad. Scin. 2001, 42, 207.
29. *D. Lopez Alonso, E. Molina Grima, J.A. Sanchez Perez, J.L. Garcia Sanchez, F. Garcia Camacho* Isolation of clones of Isochrysis galbana rich in eicopentaenoic acid. Acquaculture 1992, 102, 363-371.
30. *E. Molina Grima, J.A. Sánchez Pérez, F. Garcia Camacho, A. Robles Medina, A. Giménez, D. Lopez Alonso* Isolation of clones of Isochrysis galbana rich in eicopentaenoic acid. Acquaculture 1992, 102, 363-371.
31. *D. Kyle* Production and use of lipids of microalgae. Lipid technology, May-June 1992, 59-64.
32. *M. Perrut* Supercritical fluid application: industrial developments and economic issues. In: Proc. 5th Int. Conference on Supercritical Fluids and Their Applications. Maiori (Italy) 9-12 September 2001, pp.1-8.
33. *G. Andrich, U. Nesti, F. Venturi, A. Zinnai, R. Florentini* Supercritical fluid extraction of bioactive lipids from the microalga Nannochloropsis sp. Eur. J. Lipid Sci. Technology 2005, 107, 381-386.
34. *J.T. Polak, M. Balanan, A. Peplow, A.J. Philips* Supercritical Carbon dioxide extraction of lipids from algae. SFE of EPA-rich lipid from Ochronomas danica and Skeletonema costatum. ACS Symposium Series, 1989, 409, 449-455 (Chapter 28).
35. *R.L. Mendes, H.L. Fernandes, M. Cygnarowicz-Provost, M.S. Cabral, J.M. Novais, A.F. Palavra* Supercritical CO2 extraction of lipids from algae. In: Proc. 3th Int. Symposium on Supercritical Fluids. Stasbourg (France) 17-19 October 1994, pp.477-480.
36. *R.L. Mendes, H.L. Fernandes, M. Cygnarowicz-Provost, M.S. Cabral, J.M. Novais, A.F. Palavra* Modelisation de l'extraction supercritique de lipides d'algues. In: 3eme Colloque sur le Fluides Supercritiques. Applications aux Produits Naturels. (Grasse, France) 20-30 January 1996, pp.141-146.
37. *R. Santos, T. Lu, M.B. King, J.A. Empis* Extraction of valuable components from micro-algae Spirulina platensis. In: Proc. 4th Int. Conference on Supercritical Fluids and Their Applications. Capri (Italy) 7-10 September 1997, pp. 217-224.
38. *R.L. Mendes, A. Reis, H.L. Fernandes, J.M. Novais, A.F. Palavra* Supercritical CO_2 extraction of lipids from a GLA-rich Arthrospia (Spirulina) maxima biomass. In:

Proc. 5th Int. Conference on Supercritical Fluids and Their Applications. Garda (Verona, Italy) 13-16 June 1999, pp. 209-216.

39. *G. Perreti, E. Bravi, L. Montanari, P. Fantozzi* Extraction of PUFAs rich oil from algae with supercritical carbon dioxide. In: Proc. 6th Int. Symp. Supercritical Fluids. (Versailles, France) 28-29 April 2003, pp.29-34.
40. *T. Tonon, D. Harvey, T.R. Larson, I.A. Graham* Long chain polyunsaturated fatty acid production and partitioning to triacylglycerols in four microalgae. Phytochemistry 2002, 61, 15-23.
41. *R. Vazhappilly, F. Chen* Eicosopentaenoic acid and docosahexaenoic acid production potential of microalgae and their heterotrophic growth. J. Am Oil Chem. Soc. 1998, 75, 393-397.
42. *A. Seto, H.L. Wang, C.W. Hesseltine* Culture conditions affects eicosapentaeonic acid content of Chlorella minutissima. J Am Oil Chem Soc. 1984, 61, 892-894.
43. *Hu Hanhua, Gao Kunshan* Optimization of growth and fatty acid composition of a unicellular marine picoplankton, Nannochloropsis sp., with enriched carbon sources. Biotechnology Lett. 2003, 25, 421-425.
44. *Y. Chisti* Biodiesel from microalgae. Biotechnol Adv. 2007, 25, 294-306.
45. *J-H.Yoon, H-S. Lee, H. Lee* Critical locus, (vapor + liquid) equilibria, and coexisting densities of (carbon dioxide + propane) at temperatures from 311 K to 361 K. J. Chem. Thermodyn. 1990, 22, 777-795.
46. *A. Hassan, K.L. Levien, J.J. Morrell* Phase behavior of binary and ternary mixtures of wood preservatives in supercritical CO_2 with cosolvents. In: Innovations in Supercritical Fluids, (Washington DC, USA), ACS, Chapter 27, 1995, pp.402-414.
47. *S-D. Yeo, S-J. Park, J-W. Kim, J-Ch. Kim* Critical properties of carbon dioxide + methanol, +ethanol, +1-propanol, and +1-butanol. J. Chem. Eng. Data 2000, 45, 932-935.
48. *G.S. Gurdial, N.R. Foster, S.L.J. Yun, K.D. Tilly* Phase behavior of supercritical fluid-entrainer systems. In: Supercritical Fluid Engineering Sciences. Fundamentals and Applications. (Washington DC, USA), ACS Symposium Ser. 514, 1993, pp. 34-45.
49. *J.W. Ziegler, T.L. Chester, D.P. Innis, S.H. Page, J.G. Dorsey* Estimation of liquid-vapor critical loci for CO_2-solvent mixtures using a peak-shape method. In: Innovations in Supercritical Fluids. Science and Technology. (Washington DC, USA), ACS, 1995, pp.93-110.
50. *L.A. Galicia-Luna, A. Ortega-Rodriguez* New apparatus for the fast determination of high – pressure vapor-liquid equilibria of mixtures and accurate critical pressures. J. Chem. Eng. Data 2000, 45, 265-271.
51. *R.R. Gaifullina, M.S. Kurbangaliev, V.F. Madyakin, Ya.K. Abramov, Z.I. Zaripov, B.M. Anashkin, D.A. Khismatov* Experimental apparatus for study of vacuum-impulse drying. In: Proc. Современные проблемы Chemical Technology. In: Proc. All Russian Sci. Technol. Conference, Kazan State Technological University, (Kazan, Russia) 2009, pp.97-105.
52. *R.R. Gaifullina, M.S. Kurbangaliev, Z.I. Zaripov, D.A Anashkin* Experimental apparatus for study of the kinetic drying of capillary-porous materials using vacuum-impulse technology. Bulletin of the Kazan State Technological University, (Kazan) 2011, 2, 132-137.
53. *E.W. Becker: Microalgae* Biotechnology and Microbiology. Cambridge University Press (London), 1994, 292 p.
54. *Nam Hung Truong, A.K. Fakhreev, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, R.A. Usmanov, D.G. Amirkhanov, R.S. Yarullin* Supercritical carbon dioxide used for improve the

quality and economic index Vietnam green teat production. Russian Supercritical Fluids. Theory and Practices 2008, 3, 7-19.

55. *F.N. Shamsetdinov, L.Yu. Yarullin, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov, A.B. Remizov, I.M. Kolyadkov, V.G. Nikitin, A.K. Fakhreev, D.I. Kamalova* Effect of treatment in supercritical CO_2 on the composition and structure of tealeaf and cellulose. Russian J. Phys. Chem. 2011, 5, 1167-1172.
56. Pattern Approval Certificate of Measuring Instruments. US. C31.004.A N41147. Chromo-mass –spectrometry Focus GC/Trace GC with mass-spectrometry DSQ II, ITQ 700, ITQ 1100, DFS, TSQ, ISQ, Thermo Fisher Scientific (USA) N 28566-10.
57. *K. Krishnan Vijayaraghavan, Hemanathan* Biodiesel production from freshwater algae. Energy & Fuels 2009, 23, 5448-5453.
58. *T.R. Bilalov* Thermodynamic bases of the processes of production and regeneration of the catalyzers with supercritical carbon dioxide. Ph.D. Thesis, State Technological University, (Kazan) 2008.
59. *R.F. Gallyamov* Thermodynamic bases of the processes of production and regeneration of the catalyzers using supercritical fluid extraction processes. Ph.D. Thesis, State Technological University, (Kazan) 2010.

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОМАССЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

Исмаилов Э.Ш., Алхасов А.Б., Рабаданов Г.А.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: ran_ipg@mail.ru.

В работе освещены вопросы использование биомассы, как источника жидких и газообразных энергоносителей. Фундаментальное понятие биологические ресурсы представлено в новой плоскости, более конкретно на современном уровне. Результаты проведенного аналитического обзора имеющегося материала позволяют разработать новые высокие технологии в области возобновляемой энергетики.

Одной из серьёзных проблем современной энергетики является разработка и использование новых экологически безопасных технологий [1]. В этом плане всё большее внимание исследователей привлекают возможности использования биомассы для получения жидких и газообразных энергоносителей.

Традиционно, когда речь идёт о проблеме использования биоресурсов в энергетических целях, имеется в виду **применение биомассы** в качестве возобновляемого источника энергии. Однако это только одна из многих возможностей решения данной проблемы, ибо биоресурсы уже в настоящее время используются в энергетике намного шире и глубже. Поэтому для лучшего понимания сути рассматриваемых вопросов необходимо дать возможно более полное и точное определение самого термина. Так, в работе [2] даётся такое определение: «Под термином «Биологические ресурсы» обычно подразумевается совокупность организмов, которые могут быть использованы человеком прямо или косвенно для потребления (лесные, растительные, рыбные, охотничьи и др.)». Они подразделяются на биоресурсы суши и водные биоресурсы. Причём отмечается, что это исчерпаемый возобновляемый тип природных ресурсов. При оптимальном природопользовании численность и биомасса организмов, используемых человеком, не уменьшаются в течение длительного времени; сохраняется также структура их сообществ. Такая совокупность отличается большим биологическим разнообразием. По данным белорусских авторов общее количество видов растений и животных Земли составляет более 2,5 миллионов, из которых более двух миллионов – животные организмы и примерно 500 тысяч - растительные [3].

Однако, такое понимание термина недостаточно полно определяет содержание рассматриваемого ресурса. Соответственно к составу живых организмов необходимо добавить ещё всё многообразие микроорганизмов, различных бактерий, играющих весьма большую роль в природе и биосфере. В целом же это эколого-биологическая сторона.

Но есть и другая сторона, включающая в себя более полное, глубокое знание биоресурсов и позволяющая намного более рациональное их использование человеком, включая и энергетический аспект. Речь идёт о тех удивительных, уникальных процессах (биохимических, биофизических, микробиологических и других), понимание которых позволяет создавать и применять новые высокие технологии для получения ценных продуктов в энергетике, пищевом производстве, фармацевтике и медицине, сельском хозяйстве и ряде других отраслей.

В свете сказанного биоресурсы можно определить следующим образом:

Биологические ресурсы – это совокупность всех живых объектов и систем Земли, представляющих собой весьма высокоорганизованные структуры молекулярного, надмолекулярного, организменного и популяционного уровней биосферы, в которых с активным участием биокатализаторов (ферментов или энзимов) в оптимальных условиях синхронизировано протекают многочисленные уникальные процессы обмена веществ и энергии с образованием жизненно – важных для человека и всей природы в целом веществ, биохимических соединений.

Основным источником энергии для организмов является свет, излучение Солнца. При этом на уровне поверхности Земли интенсивность солнечного излучения является весьма большой и составляет 140 мВт/см^2. Энергия солнечного излучения в процессе фотосинтеза усваивается растениями и микроорганизмами, в результате чего происходит биосинтез, образование новых биоорганических соединений в которых и аккумулируется энергия света. Одновременно в больших масштабах происходит пополнение воздуха свежим живительным кислородом, обновление атмосферы Земли. Можно с уверенностью сказать, что **процесс фотосинтеза является магистральным путём усвоения солнечной энергии и обновления жизни на Земле, имеющим свои годовой, суточный и другие интересные ритмы.** В процессе фотосинтеза каждый год на Земле образуется вновь $2{,}3\cdot10^{11}$ т углеводов и других биоорганических, биохимических соединений, а наша атмосфера обогащается свежим кислородом в количестве $2{,}5\cdot10^{11}$ т. При этом ежегодно живыми растениями и микроорганизмами усваивается $1{,}7\cdot10^{18}$ килокалорий лучистой энергии Солнца, а из атмосферы забирается $3{,}5\cdot10^{11}$ т углекислого газа, который при фотосинтезе восстанавливается до глюкозы [4].

При рассмотрении данной проблемы имеется в виду использование биомассы для получения жидкого и газообразного топлива (бензин, биоспирт, биодизель, биогаз и др.), тепловой и электрической энергии [5] с использованием современных перспективных биотехнологических способов, как это предложено нами, например, для решения проблемы повышения нефтеотдачи [6,7]. Причём следует достаточно чётко определить, какие реальные источники биомассы (её получения) можно задействовать. Здесь в качестве доступных, экономически выгодных и экологически безопасных могут быть использованы отходы и остатки пищевого и сельскохозяйственного производства (без нанесения ущерба производству продуктов питания для населения и кормов для животных), отходы деревообрабатывающей и др. отраслей промышленности, биомасса сорных растений, а также специально выращиваемые для энергетических целей растения (рапс, кукуруза, топинамбур и др.), способные давать значительную биомассу, и другие источники. При этом следует запретить вырубку, применение для таких целей деревьев и кустарников, растущих в лесу, сельскохозяйственных угодьях, садах и парках, а также других местах.

Исследователи отмечают, что ныне «в мире возникла большая заинтересованность в использовании биомассы для выработки тепловой и электрической энергии, её вовлечение в топливно-энергетический баланс регионов и стран в целом. Об этом говорят многочисленные исследования в странах Европейского союза и США, направленные на выявление оптимальных путей использования биомассы в энергетике, а также в России.

Интерес к широкому использованию биомассы определён следующими основными обстоятельствами:

а) экологическими, связанными с необходимостью решения, в том числе,

глобальных климатических задач.

б) необходимостью снижения потребления невозобновляемых источников энергии (газ, нефть, уголь), активно истощаемых в обозримом будущем, и заменой их возобновляемыми источниками» [8].

К этим двум следует добавить и третье важное обстоятельство: Возникновение новых возможностей создания современных способов и высоких технологий по эффективному применению биомассы в энергетике.

Необходимо отметить, что при оптимальном использовании только «сельскохозяйственные остатки, энергетические культуры и отходы сельского хозяйства» без ущерба продовольственному сектору ныне способны обеспечить около 20% всего мирового энергопотребления [9]. Причём, в настоящее время всё более укрепляется мнение, что такому развитию возобновляемой энергетики в значительной степени могут помочь новые продвижения в биотехнологии и других направлениях современной науки [1,7,10 и др.], чему во многом способны помочь также современные знания в области электромагнетизма и его большой значимости в процессах жизнедеятельности [11, 12].

В практическом плане предложены и применяются различные способы, процессы и технологии промышленного получения биоэтанола, биодизеля, биогаза и других энергоносителей с использованием биоресурсов. При этом, например, в работе [13] высказывается мнение, что «существующие технологии в основном не позволяют производить моторное топливо и либо ограничиваются производством присадок к бензину, либо требуют конструктивных изменений в транспорте и транспортной инфраструктуре». В этой же работе [13] предлагается возможное решение проблемы более продуктивного и рационального применения биоресурсов путём использования технологии INFRA.xtl.

Однако, как указывалось выше, в США, Бразилии, Германии и некоторых других странах в течение ряда лет в значительных объёмах уже ведётся производство жидких и газообразных энергоносителей из биомассы, которые используются многими потребителями. Причём ставится также задача производства биотоплив второго поколения, которые представляют собой «топлива из непищевого возобновляемого сырья и отличные от метанола, этанола и биодизеля. Сырьём может быть любая биомасса: опилки, солома, водоросли» [14].

Ныне ситуация в мире такова, что в первенстве за право носить почётное звание наиболее быстрорастущей лидирует отрасль производства биоэтанола, «которой гарантированы хорошие перспективы в любой стране мира. Прошло то время, когда этанол был известен лишь в качестве разбавителя топлива узкого применения. Теперь он считается важной составляющей бензина и высоко ценится благодаря содержанию кислорода и высокому октановому числу (как у бензина марки Аи - 108). Кроме того, производство этанола может быть налажено в сельской местности, обеспечивая столь необходимые там рабочие места и налоговые поступления, этанол вносит ценный вклад в энергетическую и экономическую безопасность страны» [15].

Хорошо известно, какое значение имеет дизельное топливо, особенно в сельскохозяйственном, аграрном секторе. Поэтому в мировом его производстве наметилась серьёзная тенденция использования биодизеля, наряду с традиционным топливом [16]. Даже у нас в России в период интенсивных сельскохозяйственных работ наблюдается существенная нехватка дизтоплива [17], что снижает объёмы получаемой продукции. Поэтому специалисты считают, что промышленное производство биодизеля в крупных масштабах имеет

хорошую перспективу.

Следует отметить, что биодизель, в основном, представляет собой метиловый эфир, который получают из жиров и масел растительного и животного происхождения. При этом «полученный эфир отличается хорошей воспламеняемостью, обеспечиваемой высоким цетановым числом. Если для минерального дизтоплива цетановое число 50 – 52, то цетановое число биодизеля… 56 – 58. Это позволяет использовать его в дизельных двигателях без прочих стимулирующих воспламенение веществ. Благодаря такому свойству метиловый эфир, получаемый из растительных масел и жиров, и был назван биодизелем» [16]. Кроме такого качества, у биодизеля имеется и ряд других преимуществ перед традиционным дизельным топливом. Это его практически полная экологическая безопасность (безвредность для окружающей среды), высокая температура воспламенения, более лучшие показатели продуктов сгорания, хорошие смазочные характеристики, увеличение срока службы двигателя и другие.

Перспективы использования биомассы, всех видов биоресурсов для получения жидких и газообразных энергоносителей рассмотрены нами в работе [18]. Они в целом будут, очевидно, носить комплексный характер, включая применение геотермии, а также солнечной, ветровой и других возобновляемых источников энергии.

Литература:

1. *Никитин Б.А.* Инновации и экология. Новые технологии газовой, нефтяной промышленности, энергетики и связи, Юбилейный сборник трудов. Академия технологических наук Российской Федерации, М.,2013, с. 7 - 13.
2. Биологические ресурсы Российской Федерации. Анализ и классификация биоресурсов: http://www.sevin.ru/bioresrus/classification.html.
3. *Рассашко И.Ф., Ковалёва О.В., Крук А.В.* Общая экология, раздел 3 «Прикладная экология», лекция 20 «Биологические ресурсы, их охрана»: http://ekolog.org/books/3/4_7_1.htm.
4. *Щербаков В.Г., Лобанов В.Г., Прудникова Т.Н., Фёдорова С.А.* Биохимия растительного сырья, «Метаболические процессы в растениях. Фотосинтез и его биологическая роль». М., «Колос», 1999, с.216 – 246.
5. *Мазур И.И.* Энергия будущего. М., Изд. центр «Елима», 2006, 823 с.
6. *Исмаилов Э.Ш., Захаров С.Д., Минхаджев Г.М., Пантин В.А., Рабаданов Г.А.* Биотехнологические способы повышения нефтеотдачи. Новые технологии газовой,нефтяной промышленности, энергетики и связи, Том 20, М., 2012, с. 325 – 328.
7. *Исмаилов Э.Ш., Захаров С.Д., Минхаджев Г.М., Пантин В.А., Рабаданов Г.А.* Биотехнологические способы повышения нефтеотдачи. Новые технологии газовой, нефтяной промышленности, энергетики и связи, Юбилейный сборник трудов. Академия технологических наук Российской Федерации, М., 2013, с. 394 – 397.
8. Энергетическое использование биомассы. Введение – Альтернативная энергетика: http://altenergetics.ru/bioenergetika/2-useofbiomass.
9. Экологические новости. Используя для производства электро-энергии биомассу можно обеспечить 20% мировой потребности в энергии: http://ecoportal.su/news.php?id=58194.
10. *Исмаилов Э.Ш.* Новые разработки в биотехнологии. Новые технологии газовой, нефтяной промышленности, энергетики и связи, Том 19, М., 2010, с. 387 – 391.

11. *Исмаилов Э.Ш., Захаров С.Д., Исмаилова Г.Э.* Действие физических полей. Неионизирующие излучения. М., Экономика, 2007, 184 с.
12. *Исмаилов Э.Ш., Захаров С.Д.* Электромагнитные поля в природе, технике и жизни человека. Махачкала, Дагучпедгиз, 1993, 159 с.
13. Биоресурсы – INFRA Technology: http://www.infratechnology.ru/biorsources/.
14. Биотоплива второго поколения: http://www.bioethanol.ru/second_generation/.
15. Биоэтанол – что это?: http://www.bioethanol.ru/bioethanol.
16. Биодизель: http://www.bioethanol.ru/biodiesel/.
17. Правительство подвело итоги развития топливно – энергетического сектора экономики страны: http://www.ltv.ru/news/economic/170785.
18. *Исмаилов Э.Ш., Рабаданов Г.А., Алхасов Б.А., Казимагомедов М.К., Минхаджев Г.М., Пантин В.А.* Перспективы использования биоресурсов для получения жидких и газообразных энергоносителей (принята в печать).

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ УГЛЕРОДА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ МЕГАБАРНОГО ДИАПАЗОНА

Аливердиев А.А.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: aliverdi@mail.ru

Приводятся недавние результаты численного и экспериментального исследования углерода при мегабарных давлениях, полученные в ходе совместных международных исследований.

Введение. Углерод при высоких давлениях представляет интерес для многих областей физики и техники, включая астрофизику, материаловедение, прикладную инженерию и др. Важное явление металлизации жидкого углерода при высоких давлениях теоретически предсказывалось давно, но до сегодняшнего дня все еще существуют трудности с его экспериментальной проверкой. Наиболее принятая на сегодняшний день фазовая диаграмма углерода Грюмбаха и Мартина [1] устанавливает структурное превращение в жидком углероде в металлическую фазу при давлениях порядка 4–10 мегабар.

Давления данного диапазона в лабораторных условиях достигаются посредством динамического ударного сжатия, в частности, с использованием мощных лазерных импульсов. Выброс плазмы с лицевой поверхности мишени в этом случае в соответствии с законом сохранения импульса создает ударную волну, ударное давление в которой (в мегабарах) может быть оценено как [2]:

$$P = 11.6\left(I/10^{14}\right)^{3/4}\lambda^{-1/4}\left(A/2Z\right)^{7/16}\left(Z^{*}t/3.5\right)^{-1/8}, \qquad (1)$$

где I – интенсивность лазерного излучения на мишени в Вт/см^2, λ - длина волны лазерного излучения в микронах, а A, Z, и Z^* соответственно массовое число, атомное число и эффективная степень ионизации материала мишени, t – время в наносекундах. Таким образом, интенсивности лазерного излучения порядка 10^{14} Вт/см^2, которые достаточно легко достигаются в лабораторных условиях, позволяют достичь давлений порядка 10 Мбар.

В докладе приводятся (1) результаты анализа возможной регулярной ошибки в экспериментах по измерению уравнения состояния методом отражений на примере пористого углерода и (2) результаты экспериментального наблюдения скачкообразного изменения отражающей способности углерода при мегабарных давлениях как свидетельство возможной металлизации.

1. Моделирование процессов, имеющих место при использовании метода отражений. После получения качественной ударной волны, дальнейшие измерения могут проводиться по двум основным сценариям: (i) для тестируемого вещества одновременно измеряются две величины или (ii) одновременно измеряется скорость ударной волны для двух материалов (тестируемого и референсного, для которого уравнение состояние вещества считается известным) [2]. Далее, используя соотношения Гюгонио-Ранкина, можно вычислить все остальные величины [3]. Здесь мы рассмотрим второй сценарий, примененный в рамках так называемого метода отражений. Скорости ударной волны вычисляются по временам достижения ею тыльной стороны мишени, которые с пикосекундной точностью фиксируются посредством стрик-камеры.

Целью работы являлось моделирование таких экспериментов, что должно позволить: (i) найти влияние лучистого транспорта, а также профиля лазерного

импульса на возможную регулярную ошибку, (ii) сравнить полученные данные с результатами недавних экспериментов, и (iii) в конечном счете, уточнить табулированное уравнение состояния, в частности, принимая во внимания эксперименты, представленные в [4]. Ряд результатов был опубликован нами в недавних работах [5,6].

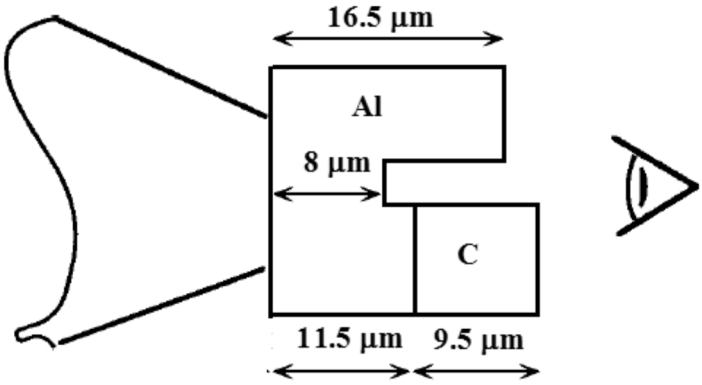


Рис.1. Схема эксперимента

На данном этапе исследований мы сконцентрировались на анализе влияния возможной нестационарности ударной волны на регулярную ошибку в расчетах при интенсивностях лазерного излучения порядка 10^{13}-10^{14} Вт/см^2.

Для реализации модельных экспериментов использовался гидрокод MULTI [7]. Использовались уравнения состояния, взятые в SESAME [8, 9] и уравнение состояния для углерода с уменьшенной плотностью (1.6 г/см^3, как это было сделано в наших недавних экспериментах), рассчитанное по MPQEOS [10].

Анализ полученных результатов показал, что при использовании гаусовского профиля лазерного излучения при интенсивностях лазерного излучения порядка 10^{14} Вт/см^2 и геометрии мишени, использованной в [4], длительность импульса (на уровне половины амплитуды) не более 300 пс. [11]

2. Экспериментальное наблюдение металлизации углерода. Главная цель экспериментов состояла в исследовании отражательной способности углерода при высоких давлениях и температурах, скачек которой может указывать на металлизацию жидкого углерода. Эксперимент проводился на установке GEKKO/HiPER (Институт лазерной инженерии, Университет Осаки). [12,13] Моделирование процессов, протекающих при эксперименте посредством гидрокода MULTI [8] позволило оптимизировать дизайн мишени и соответствующую конкретной мишени энергию лазерного импульса. Данные численного моделирования также использовались в интерпретации экспериментальных данных.

При моделировании использовались уравнения состояния, взятые в SESAME [8, 9] и генерируемые MPQEOS [10]. В дальнейшем предполагается также использование уточненного мультифазного уравнения состояния [14].

Получен ряд новых оригинальных результатов, в частности:

1) проведена оценка возможности использования прозрачных подложек из SiO_2 (низкий порог металлизации не позволил получить положительного результата) и LiF (порог металлизации около 3 Мб дал принципиальную возможность проводить исследования в диапазоне возможной металлизации жидкого углерода);
2) проведен комплексный (с использованием различных экспериментальных и численных техник) анализ результатов, позволяющий судить об адекватности и точности методики;

3) наблюдалась металлизация при давлении 2.6 ± 0.4 Мб и температуре 14 ± 2 тысяч К. [15]

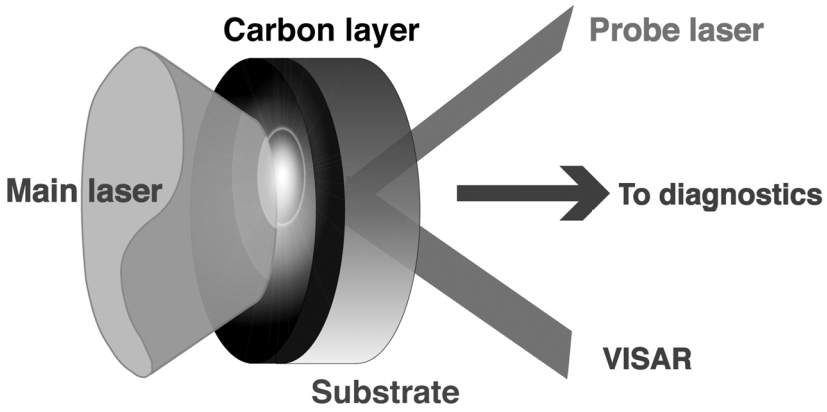


Рис.2. Схема эксперимента

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность профессору Д. Батани и сотрудникам группы лазерной плазмы физического факультета университета Милана-Бикокка (Италия) и Центра мощных лазеров и приложений (CELIA) Университета Бордо 1 (Франция) за многолетнюю совместную работу, некоторые результаты которой приводятся в настоящем докладе (составленном по материалам недавних совместных публикаций [11,15]), а также сотрудникам лаборатории LGM Миланского университета (Италия), Института высоких технологий (ITA, Трапани, Италия) и Института лазерной инженерии (ILE) Университета Осаки (Япония), принявшим участие в подготовке и проведении обсуждаемых экспериментов. Автор также благодарен ESF (SILMI), EU COST и РФФИ (12-01-96500, 12-01-96501 и 11-01-00707) за частичную поддержку его исследований.

Литература:

1. *Grumbach M. P. and Martin R. M.* Phase diagram of carbon at high pressures and temperatures // Phys. Rev. B 54, 1996, P. 15730-15741.
2. *Batani D., Balducci A., Nazarov W., Lower T., Hall T., Koenig M., Faral B., Benuzzi A., and Temporal M.* Use of low-density foams as pressure amplifiers in equation-of-state experiments with laser-driven shock waves, Phys. Rev. E. 63, 046410, 2001.
3. *Зельдович Я.Б. и Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений, Москва, Физматгиз, 1963, 632 с.
4. *Batani D., Strati F., Stabile H., Tomasini M., Lucchini G., Ravasio A., Koenig M., Benuzzi-Mounaix A., Nishimura H., Ochi Y., Ullschmied J., Skala J., Kralikova B., Pfeifer M., Kadlec Ch., Mocek T., Prag A., Hall T., Milani P., Barborini E., & Piseri P.* Data for Carbon at Megabar Pressures // Phys. Rev. Lett. 62, 2004, 065503.
5. *Aliverdiev A., Batani D., Dezulian R. and Vinci T.* Porous carbon EOS: numerical analysis // Radiation Effects and Defects in Solids, 165, 2010, P. 566-572.
6. *Aliverdiev A., Batani D., Dezulian R. and Vinci T.* Carbon equation of state at high pressure: the role of the radiative transport in the impedance mismatch diagnostics // Nukleonika 2011, 56(2), P. 165-169.
7. *Ramis R., Schmattz R., and Meyer-ter-Vehn J.* MULTI – a computer code for one-dimension radiation hydrodynamics // Comput. Phys. Commun., 49, 1988, P. 475-505.

8. *Holian K.S.* (ed.), T-4 Handbook of Material Properties Data Bases, Vol. 1C: Equations of State, LANL Report No. LA-10160-MS UC-34, 1984.
9. SESAME Report on the Los Alamos Equation-of-State Library, Report No. LALP-83-4, T4 Group LANL, Los Alamos, 1983.
10. *Kemp A., and Meyer-ter-Vehn J.* An equation of state code for hot dense matter, based on the QEOS description // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 415, 1998, P. 674-676.
11. *Aliverdiev A., Batani D., Dezulian R.*. Influence of a laser profile in impedance mismatch techniques applied to carbon EOS measurement // High Power Laser Science and Engineering, 2013 (accepted)
12. *Ozaki N., Tanaka K.., Ono T., Shigemori K., Nakai M., Azechi H., Yamanaka T., Wakabayashi K., Yoshida M., Nagao H. & Kondo K.* GEKKO/HIPER-driven shock waves and equation-of-state measurements at ultrahigh pressures // Physics of Plasmas 11, 2004, P. 1600-1608.
13. *Miyanaga N., Nakatsuka M., Azechi H., Shiraga H., Kanabe T., Asahara H., Daido H., Fujita H. & Fujita K.* The GEKKO XII-HIPER (High Intensity Plasma Experimental Research) System Relevant to Ignition Targets. 18th IAEA International Confernece on Fusion Energy. Sorrento, Italy, 2001.
14. *Khishchenko K.V., Fortov V.E. & Lomonosov I.V.,* Multiphase Equation of State for Carbon over Wide of Temperatures and Pressures // International Journal of Thermophysics, 26 (2005)
15. *Paleari S., Batani D., Vinci T., Benocci R., Shigemori K., Hironaka Y., Kadono T., Shiroshita A., Piseri P., Bellucci S., Mangione A., & Aliverdiev A.* A new target design for laser shock-compression studies of carbon reflectivity in the megabar regime // Eur. Phys. J. D 67 (2013) DOI: 10.1140/epjd/e2013-30630-8

ОЦЕНКА ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ОСАДОЧНОЙ ТОЛЩИ

Маммаев О.А.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: o_mammaev@rambler.ru

На примере геотермальных месторождений Дагестана, расположенных вблизи крупных населенных пунктов и промышленных объектов, на основе созданных геолого-физических моделей проведена региональная оценка теплоэнергетического потенциала петротермальных и гидротермальных ресурсов осадочной толщи. Величина потенциальной энергии, заключенной в объеме осадочных пород как в «физическом теле» сечением 1 км^2 и мощностью до 5-5,5 км, составляет до 40-50 млн. ТУТ, а величина гидротермальной энергии пластовых вод без учета упругих запасов – до 10 млн. ТУТ.

В результате роли процессов радиотеплогенерации в осадочной толще за счет распада естественных радиоактивных элементов (урана, тория, калия) установлено, что вклад этих процессов в горных породах до глубины 5 км в образование наблюдаемого на поверхности теплового потока составляет око- ло 10%, или 6-7 мВт/м^2 . Проведенный анализ составляющих теплового потока на основе геолого-физических моделей земной коры для геотермальных месторождений Дагестана показал решающую роль в формировании величины теплового потока глубинных консолидированных слоев земной коры и мантийной составляющей, а также тектономагматической истории развития данного региона.

Главными преимуществами геотермальной энергии при ее комплексном и рациональном использовании в народном хозяйстве являются: практическая неисчерпаемость и возобновляемость, экологическая чистота, доступность и наличие практически повсеместно на Земле.

Под использованием геотермальной энергии до последнего времени, прежде всего, подразумевались освоение природных гидротермальных ресурсов. И большинство исследовательских работ в этой области были направлены на изучение формирования и оценки запасов геотермальных пластовых вод. Однако гидротермальные ресурсы, хотя природные воды очень хорошие теплоносители с большой удельной теплоемкостью, составляют только небольшую часть потенциальной геотермальной энергии земной коры. Под геотермальными ресурсами в настоящее время понимается избыточная по отношению к температуре нейтрального слоя тепловая энергия, заключенная в твердой, жидкой и газообразной составляющих земной коры на глубинах, доступных современной технике бурения и освоения.

Между тем геотермальное тепло, аккумулированное твердыми горными породами земной коры при среднем геотермическом градиенте (3º С на 100 м), плотности 2,7 т/м^3 и теплоемкости 0,25 ккал/кг·град. до глубины 8 км в пределах суши Земли оцениваются примерно $2 \cdot 10^{23}$ ккал (А.Н. Щербань и др., 1974).

Для сравнения тепловой поток со всей поверхности Земли оценивается в $2 \cdot 10^{17}$ ккал/год при среднем значении теплового потока 50 мВт/м^2. А суммарная теплотворная энергия всех мировых запасов угля, нефти, газа и других видов топлива оценивается примерно $4 \cdot 10^{19}$ ккал (И.Д. Дергунов, 1959).

Эти цифры показывают, какое колоссальное количество геотермальной энергии заключено только в верхней части земной коры.

Но на современном уровне развития научно-технической базы и технологии извлечения и утилизации, возможно, только освоить лишь небольшую

часть этого практически неисчерпаемого источника энергии.

Что касается изучения и освоения геотермальных, в частности, гидротермальных ресурсов, то район исследований – Восточное Предкавказье является наиболее изученным и перспективным районом по этим ресурсам. В частности в Дагестане, начиная с 60-х гг., широко применяются гидротермальные ресурсы для горячего водоснабжения и отопления в городах и в населенных пунктах (Махачкала, Кизляр, Избербаш, Терекли-Мектеб, Червленная и др.)

Была проведена с участием автора оценка [4] региональных запасов, ресурсов и теплоэнергетического потенциала термальных вод Восточно-Предкавказского артезианского бассейна по водоносным комплексам.

Использование гидротермальных ресурсов на всей территории Восточного Предкавказья в районах удаленных от промышленных объектов и населенных пунктов, практически, маловероятно, хотя оценка этих ресурсов показывает их значительные масштабы. Поэтому проведенная оценка этих ресурсов скорее имеет прогнозное и теоретическое значение.

Нами в данной работе ставилась задача оценить потенциальную тепловую энергию гидротермальных и петротермальных ресурсов на конкретных геотермальных месторождениях вблизи крупных населенных пунктов и промышленных объектов для последующей их рекомендации для использования и комплексного освоения в народном хозяйстве.

Следует отметить, что работы по оценке и изучению геотермальной энергии, заключенной в горных породах осадочной толщи (петротермальной энергии) по району исследований ранее не проводились. Нами не ставилась задача в данной работе по исследованию технологических вопросов по извлечению и утилизации геотермальной энергии осадочной толщи районов исследований.

Одновременно нами оценивалась и роль процессов радиотеплогенерации за счет распада естественных радиоактивных элементов (урана, тория, калия) в осадочной толще геотермальных месторождений в образовании фиксируемого на поверхности теплового потока.

Для постановки вышеуказанных исследований нами были выбраны наиболее перспективные по оценке специалистов [8] геотермальные месторождения Предгорного и Равнинного Дагестана: Махачкала –Тернаир, Кизляр, Избербаш, Каякент, Берикей, Талги, Тарумовка, пл. Южно-Буйнакская.

В силу относительной однородности геологического строения и литологического состава осадочной толщи района исследований полученные величины оценок геотермальной энергии этих месторождений можно распространить и на другие районы Восточного Предкавказья с известными допущениями.

Для оценки потенциальной тепловой энергии петротермальных и гидротермальных ресурсов геотермальных месторождений нами выбрана простая геолого-физическая модель осадочной толщи с известными теплофизическими параметрами горных пород и литолого-стратиграфическим строением.

Для каждого литолого-стратиграфического слоя потенциальную петротермальную энергию сухой горной породы оценивали по формуле

$$Q_{c.n} = C \cdot t \cdot V_n \cdot \rho \,, \qquad (1)$$

где $Q_{c.n}$ – потенциальная тепловая петротермальная энергия сухой породы в Дж; C – удельная теплоемкость горной породы, $\frac{Дж}{кг \cdot {}^0C}$; V_n – объем горной породы, м^3; ρ – удельная плотность породы, кг/м^3; t – средняя температура пласта.

Объем горной породы определяется по выражению

$$Vn = \frac{100 - Kn}{100} \cdot V, \quad (2)$$

где V – полный объем, занимаемый породой весте с породами; K_n – коэффициент пористости;

Объем для каждого пласта

$$V = a \cdot b \cdot h, \quad (3)$$

где a и b – длина и ширина пласта, м; h – мощность пласта.

Так как, в осадочной толще мы имеем дело с водонасыщенными породами, то отдельно определяли потенциальную тепловую энергию пластовых вод по формуле

$$Q_{п.в.} = C_в \cdot t \cdot V_{пор} \cdot \rho, \quad (4)$$

где $C_в$ – теплоемкость пластовых вод, нами принята равной 4,18 ·10 $\frac{Дж}{кг \cdot {}^0C}$; t – средняя температура пластовой воды, ^{0}C; ρ – удельная плотность воды, нами принята равной 10^3·кг/м^3; $V_{пор}$ – объем пор

$$V_{пор} = \frac{K_п}{100} \cdot V, \quad (5)$$

где V – полный объем породы вместе с порами.

Полную потенциальную петротермальную и гидротермальную энергию заключенную в осадочной толще определяли как суммарную по всем литолого-стратиграфическим слоям по всей расчетной глубине литологической колонки.

Для расчета величины радиотеплогенерации в осадочной толще за счет распада естественных радиоактивных элементов (урана, тория, калия) в горных породах и сравнения результатов с литературными данными здесь нами принята формула (Birch et al., 1968)

$$A = 0{,}133\rho(0{,}73U + 0{,}20Th + 0{,}27K), \quad (6)$$

где A – генерация тепла, мкВт/м^3; ρ – удельная плотность пород, г/см^3; U, Th, K – содержания в горных породах для урана и тория г/т, а для калия в % весовых.

Расчет величины радиотеплогенерации нами производился по методу послойного определения радиотеплогенерации (ПОРТ) согласно [6].

Суммарный вклад процессов радиотеплогенерации в осадочной толще в наблюдаемый на поверхности тепловой поток местности оценивался, просуммировав по каждому литолого-стратиграфическому слою величину радиотеплогенерации $\sum_i^n A_i \cdot h_i$.

Результаты полученных расчетных данных для каждого месторождения, где были поставлены эти исследования, приведены в табл.1. В качестве расчетных ячеек выбирались объемы осадочной толщи геотермальных месторождений площадью сечения 1 км^2 и мощностью до 5 км и более. Для описания геологического строения месторождений обращались к источникам [5, 7].

По результатам проведенных исследований на геотермальных месторождениях Дагестана на основе, созданных геолого-физических моделей, потенциальная петротермальная энергия, заключенная в расчетных ячейках осадочной толщи площадью сечения 1 км^2 и мощностью до 5 км, составляет в среднем величину, эквивалентную 40,0 млн. тонн условного топлива (ТУТ), а гидротермальная энергия -около 10 млн. ТУТ. Необходимо отметить, что приводимые цифры оценивают потенциальную тепловую энергию, заключенную в объеме осадочных пород как в «физическом теле», из которого возможно извлечь только определенную часть, в зависимости от применяемого

технологического метода.

На исследованных геотермальных месторождениях установлено, что доля радиогенной составляющей осадочной толщи мощностью до 5 км в наблюдаемом на поверхности тепловом потоке равняется в среднем 10% или 6-7 мВт/м^2.

Таблица 1**.** Теплоэнергетический потенциал осадочной толщи геотермальных месторождений Дагестана

№ п/п	Название месторождения (мощность изученной осадочной толщи, м)	Петротерм. энергия *Qс.п п* 10^{14}*Дж*	Гидротерм, энергия *Оп.в.* 10^{14}*Дж*	Теп. поток от радиотепло-генерации *q* рад. мВт/м^2	Тепл. поток на местности *q* мВт/м^2
1	Южно-Буйнакская, скв. 1 (4760)	8164,2	3558,8	6,80	73,6
2	Кизлярское месторождение (5000)	10418,0	2717,0	5,79	63,0
3	Кая кентское месторождение (5000)	10849,9	3146,7	6,13	62,0
4	Избербашское месторождение (5000)	11324,0	2464,0	6,33	–
5	Тарумовка (5440)	28657,0*	3349,8	6,82	74,0

* - коэффициент теплоемкости для горных пород принят как для водонасыщенных.

Таким образом, проведенные нами оценки потенциальных геотермальных ресурсов на конкретных месторождениях Дагестана показывают, что этот вид источников возобновляемой энергии альтернативной традиционным углеводородным источникам, имеет колоссальные практически неисчерпаемые запасы. Задача с их комплексным освоением заключается только в выработке современных геотехнологических, экологически рациональных приемов и технических решений с использованием таких средств, к примеру, как тепловые насосы и других современных технических решений.

Литература:

1. *Huttrer G.W.* The status of word geothermal power generation, 1995-2000//Proc. Of the Word geothermal congr., 2000. Hyushu-Tohoku, Japan, May 28 – June 10. Tohoku, 2000. Vol. 1. P. 23-27.
2. *Lund J.W., Freeston D.H.* Word-wide direct uses of geothermal energy, 2000//Jbid. P. 1-21.
3. *Мавpицкий Б.Ф.* Термальные воды складчатых и платформенных областей СССР. М., Наука, 1971. 242 с.
4. *Курбанов М.К.* Геотермальные и гидроминеральные ресурсы Восточного Кавказа и Предкавказья. М., Наука, 2001. 260 с.
5. *Мирзоев Д.А., Шарафутдинов Ф.Г.* Геология месторождений нефти и газа Дагестана. Махачкала, Дагкнигоиздат, 1986. 317с.
6. *Боганик Н.С.* Радиогенное тепло земной коры Русской платформы и ее складчатого обрамления. М., Наука, 1975. 160 с.
7. Геология нефтегазовых месторождения Дагестана и прилегающей акватории Каспийского моря. Шарафутдинов Ф.Г., Мирзоев ДА., Алиев Р.М. и др. Махачкала, Дагкнигоиздат, 2001. 298 с.
8. Проблемы геотермальной энергетики Дагестана. Гаджиев А.Г., Курбанов М.К., Суетнов В.В. и др. М., Недра, 1980. 280 с.
9. *Маммаев О.А.* Подземные воды Восточного Предкавказья (формирование, гидрогеохимия и процессы радиотеплогенерации). Махачкала, ДНЦ РАН, 2006. 280с.

К ВОПРОСУ О ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Ахмедов Г.Я.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия, 367030, пр-т И. Шамиля 39 а; e-mail: ganapi@mail.ru

Использование средне – и высокопотенциальных геотермальных вод часто сопровождается нарушением карбонатно-кальциевого равновесия в них и образованием твердой фазы карбоната кальция на поверхности энергетического оборудования. В статье рассмотрены различные варианты геотермальных систем, позволяющие эксплуатировать энергетическое оборудование в режиме без солеотложения в условиях декарбонизации геотермальных вод и максимальной утилизации сопутствующих горючих газов.
Ключевые слова: геотермальная вода, карбонат кальция, декарбонизация, утилизация, сопутствующие горючие газы.

При эксплуатации геотермальных энергетических систем, содержащих теплообменники, дегазаторы, расширители ГеоТЭС, отстойники, а также оборудование для транспортировки теплоты, в большинстве случаев, необходимо учитывать условия, возникающие в процессе декарбонизации геотермальных вод.

Процесс декарбонизации, то есть удаление из воды свободного диоксида углерода CO_2 осуществляется одновременно с выходом геотермальной воды на поверхность Земли из-за снижения общего давления в наземном оборудовании. Декарбонизацию, как правило, рекомендуют проводить с целью снижения кислотности раствора воды, позволяющего в некоторой степени снизить коррозию оборудования, а также увеличить дебит скважины вследствие снижения общего давления в устье скважины. Одновременно происходит и выход горючих газов (метан CH_4, водород H_2, сероводород H_2S). При этом необходимо полезно использовать также и механический потенциал геотермальной воды (перепад давления, а также работа, совершаемая при образовании пара).

Однако снижение общего давления в оборудовании геотермальных систем может произойти и до уровня, при котором возможно нарушение карбонатно-кальциевого равновесия в растворе геотермальной воды, что нередко приводит к отложениям твердой фазы карбоната кальция на поверхности энергетического оборудования. Особенно остро ощущается проблема нарушения карбонатно-кальциевого равновесия в растворе высокопотенциальных геотермальных вод (при температуре воды более 100 ^oC). Чтобы избежать этот процесс, в оборудовании геотермальных систем приходится держать высокое давление. К примеру, для месторождения Каясула 3 (Ставропольский край) при температуре 151 ^oC и при давлении ниже 2 МПа идут отложения карбоната кальция, на Тарумовской площади (Республика Дагестан) при температуре воды 175 ^oC отложения твердой фазы карбоната кальция идут при давлении ниже 10 МПа. В связи с этим при расчете рабочих параметров оборудования энергетических систем необходимо учитывать эти особенности и согласовать возможность защиты оборудования энергетических систем от карбонатных отложений при декарбонизации геотермальной воды и одновременной утилизации горючих газов.

Эксплуатация оборудования геотермальных систем может происходить в двух вариантах: при неизбежном процессе декарбонизации геотермальных вод в ходе естественного снижения общего давления в системе и при принудительной

декарбонизации геотермальной воды при ее подготовке к использованию. Эффективность работы геотермальных систем по этим вариантам, в первую очередь, определяется значениями давления в устье скважины и газового фактора с учетом процентного содержания в воде горючих газов. В первом случае, как наиболее часто имеющем место на практике, необходимо учитывать равновесные параметры давления P и температуры t используемой геотермальной воды, при которых она не растворяет и не выделяет твердую фазу карбоната кальция [1]. С точки зрения энергетической эффективности использования источников геотермальных вод немаловажную роль играет и утилизация содержащихся в них горючих газов. Газосодержание ГС определяется как сумма газового фактора ГФ (спонтанная часть) и газонасыщенности ГН (растворенная часть) геотермальной воды сопутствующими газами

$$ГС = ГФ / 22{,}4 + ГН \quad \text{(моль/л)} \qquad (1)$$

Согласно закону Дальтона давление спонтанного газа состоит из суммы парциальных давлений P_i отдельных газов и давления насыщенных паров воды при данных условиях (давления P и температуры t)

$$P = \sum_{i=1}^{n} P_i + P_{H_2O} \qquad (2)$$

Концентрация растворенного газа i – того компонента (газонасыщенность) определяем согласно закону Генри

$$ГН_i = K_i \cdot P_i, \qquad (3)$$

где K_i и P_i - соответственно, константа Генри и парциальное давление i – того компонента газа.

Если мольную долю i – того компонента газа обозначить через α_i, то газосодержание его в воде можно представить в виде

$$ГС_i = ГФ\alpha_i / 22{,}4 + K_i \cdot \alpha_i (P - P_{H2O}) \qquad (4)$$

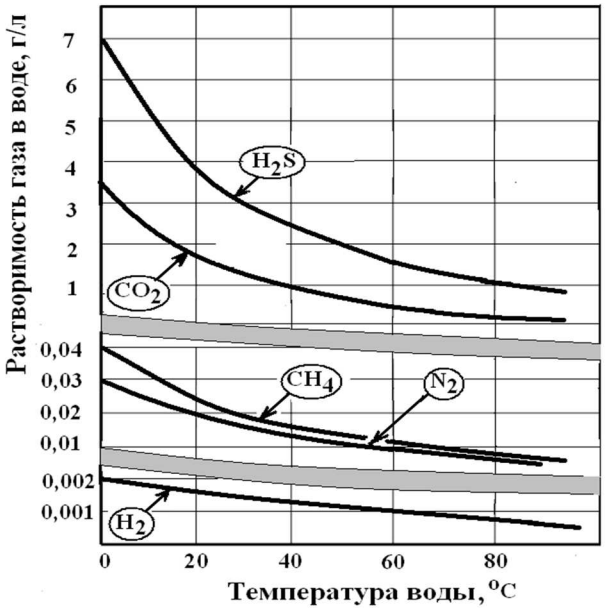


Рис.1. Растворимость некоторых газов в воде при давлении 0,1 МПа

Используя свойство неодинаковой растворимости различных газов в воде можно обеспечить разделение их по мере уменьшения общего давления в геотермальных системах (рис.1). Решение этой задачи требует нахождения

зависимости парциального давления отдельного газа, соответственно, и растворимости его в воде от общего давления в системе согласно закону Генри. При этом предполагается, что изменение парциальных давлений компонентов пропорционально изменению общего давления. Для геотермальных вод в связи с их минерализованностью при решении данной задачи необходимо вносить соответствующие поправки согласно закону Сеченова (растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается).

Надо отметить, что если растворение газа в жидкости связано с процессами диссоциации молекул растворенного газа (CO_2, H_2S), то закон Генри при расчетах можно использовать при невысоких давлениях. При высоких давлениях (более 0,3 – 0,5 МПа) закон Генри следует применять с учетом связи между отдельными компонентами и выражением их через общую концентрацию в растворе, что уже сложным образом связано с давлением газа над раствором. То же самое относится и к неодинаковому изменению растворимости различных газов с ростом общего давления. Это различие определяется взаимным влиянием растворенных газов в воде. При низких давлениях взаимное влияние отдельных компонентов смеси газов невелико. В этом случае закон Генри можно применить для каждого газа в отдельности [2].

С учетом приведенных выше допущений (при невысоких давлениях газов над раствором воды) расчет зависимости парциального давления отдельного газа от общего давления в системе можно выполнить по следующей схеме.

Пусть имеем смесь газов из **n** компонентов. Все они занимают один и тот же объем **V**. Для ***i*** - го компонента количество молей в единице объема будет ν_i / V. Тогда общее количество молей смеси газов в 1 м^3

$$\frac{\nu}{V} = \frac{(\sum_{i=1}^{n} \nu_i)}{V} \qquad (5)$$

При контакте этой смеси с пластовой водой часть ее растворится согласно закону Генри

$$\frac{\Delta \nu_i}{V} = K_i \cdot P_i \qquad (6)$$

где $\mathbf{K_i}$ – константа Генри для ***i*** - го компонента газа, моль/(м^3·Па).

Уравнение Клапейрона-Менделеева для ***i*** - го компонента газа в газовой среде будет

$$P_i \cdot V = (\nu_i - K_i \cdot P_i \cdot V) RT \qquad (7)$$

Из уравнения (7) получим выражение для объема, занимаемого ***i*** - компонентом газа в газовой смеси

$$V = (\nu_i \cdot RT / (P_i + K_i \cdot P_i \cdot RT) \qquad (8)$$

Приравнивая друг другу выражения (8) для разных компонентов газа, получим систему уравнений соответственно количеству компонентов газа

$$(\nu_i \cdot RT / (P_i + K_i \cdot P_i \cdot RT) = (\nu_{i+1} \cdot RT / (P_{i+1} + K_{i+1} \cdot P_{i+1} \cdot RT) \qquad (9)$$

Решая систему этих уравнений с учетом закона Дальтона (2), можно определить зависимость парциальных давлений компонентов газовой смеси от общего давления для воды конкретной скважины. Такая зависимость дает возможность не только оценки стабильности геотермальной воды, но также и

оценки возможности утилизации горючих газов при тех или иных параметрах давления и температуры геотермальной воды. Зная мольную долю α_i газового компонента при определенной температуре воды, можно по уравнению (4) найти газосодержание его в данной воде при известном значении общего давления в системе.

На рис.2 представлена проектная схема энергетической системы по выработке электрической и тепловой энергии при использовании среднепотенциальных геотермальных вод (до 100 - 110 ^{o}C). Путем ступенчатого снижения общего давления в дегазаторе 3 и сепараторе 4 можно утилизировать малорастворимые в воде водород H_2 и метан CH_4, как наиболее часто встречающиеся компоненты газовой смеси в геотермальной воде. В тоже время в этих устройствах давление и температуру воды необходимо поддерживать на уровне не ниже равновесной линии насыщения ее карбонатом кальция [1, 3, 4]. В связи с этим удаление из воды компонентов газовой смеси происходит частично. Во избежание выпадения из раствора геотермальной воды твердой фазы карбоната кальция аналогичное состояние раствора данной воды необходимо поддерживать и в теплообменниках отопления 7 и горячего водоснабжения 8.

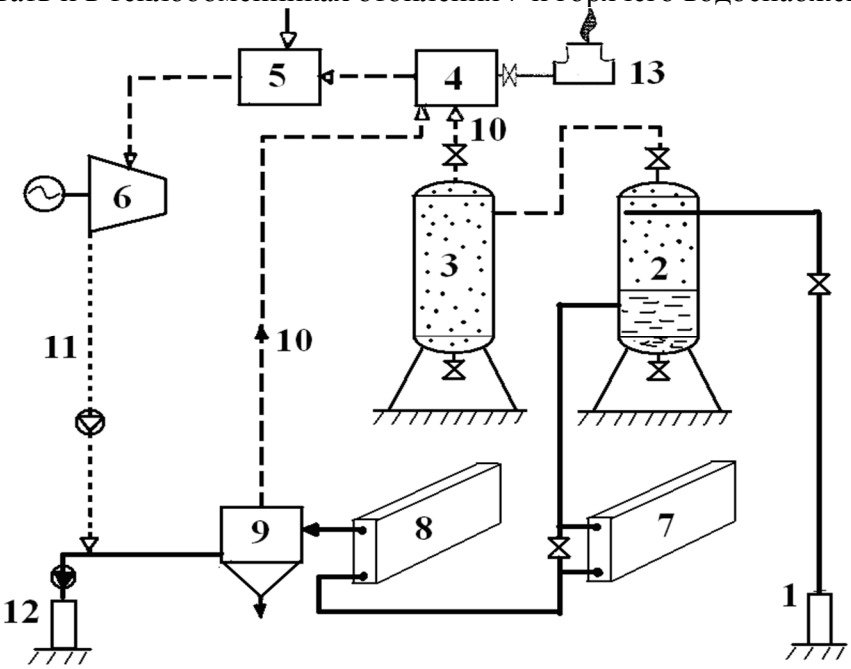


Рис.2. Проектная схема энергетической системы по выработке электрической и тепловой энергии при использовании среднепотенциальных геотермальных вод: 1, 12 - добычная и нагнетательная скважины; 2 - дегазатор; 3 – сепаратор; 4 – сборная емкость для горючих газов; 5, 6 – компрессор и газовая турбина: 7, 8 –теплообменники отопления и горячего водоснабжения; 9 – емкость для отстоя отработанной воды и дополнительного сбора горючего газа, 10 – линии подачи горючего газа в сборную емкость; 11 - линия подачи углекислого газа в отработанную геотермальную воду перед закачкой ее обратно в пласт

После выхода геотермальной воды из теплообменников ее необходимо очистить от грубодисперсной твердой фазы отстоем в емкости 9 и растворить в ней твердые частицы карбоната кальция углекислым газом из газовой турбины 6 перед закачкой обратно в пласт. Как показано на рис. 2, после емкости 9 перед скважиной закачки углекислый газ подводится насосом принудительно.

В связи с необходимостью поддерживать высокое давление в дегазаторе 2 и сепараторе 3 во избежание нарушения карбонатно-кальциевого равновесия в растворе геотермальной воды полностью утилизировать попутные горючие газы в этих устройствах не удается. По мере снижения давления до, примерно, 0,1 МПа

на выходе из теплообменников 7 и 8 в емкости 9 можно утилизировать и оставшийся горючий газ. Сравнение растворимости газов при разных температурах (см. рис.1) и с учетом растворимости газов пропорционально давлению согласно закону Генри, можно сделать вывод о возможности дополнительного отбора горючих газов в емкости 9 при давлении 0,1 МПа и температуре воды примерно, 35 - 40 ^{o}C.

В последнее время в геотермальной энергетике возрос интерес к выработке электрической энергии в комбинированной геотермальной энергетической установке с бинарной ГеоЭС. Такие установки с использованием низкокипящих теплоносителей эффективно работают на источниках среднепотенциальных геотермальных вод (до 100 – 110 ^{o}C) [5]. На рис.3 дается схема такой установки, работающей на изобутане в качестве теплоносителя бинарной ГЭС. Опасность отложений имеет место в дегазаторе 2, в отстойнике 3 и в теплообменниках 11 и 12.

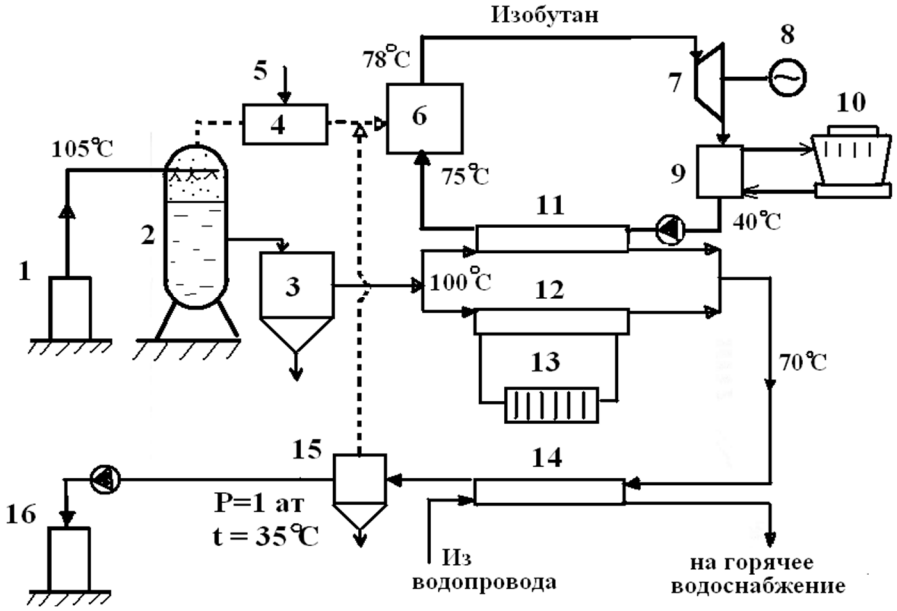


Рис.3. Комбинированная геотермальная энергетическая установка с бинарной ГеоЭС: 1, 16 - добычная и нагнетательная скважины; 2 дегазатор; 3 – отстойник; 4 – компрессор; 5 – подвод газа из магистрального газопровода; 6 – теплообменник – расширитель изобутана; 7, 8 – турбина и электрогенератор; 9, 10 – конденсатор и градирня;11 – теплообменник в системе циркуляции изобутана; 12 и 14 – теплообменники отопления и горячего водоснабжения; 13 - отопительная система;15 – емкость для отстоя отработанной воды и съема оставшегося горючего газа

Декарбонизацию можно осуществить путем снижения в этих устройствах давления до значения, соответствующего равновесному значению, при данной температуре. Утилизацию горючих газов можно осуществить в два этапа: при температуре 100 – 105 ^{o}C и давлении не ниже равновесного значения и перед закачкой отработанной воды при снижении давления до 0,1 МПа в емкости 15. Для геотермальных скважин месторождений Кизляр (г. Кизляр) и Тернаир (г. Махачкала) при давлении над раствором геотермальных вод в 0,1 МПа равновесие наступает при температуре, примерно, 70 - 75 ^{o}C.

На рис.4 представлена схема эффективного использования среднепотенциальных геотермальных вод для выработки электрической и тепловой энергии на примере геотермальной терморасределительной станции, планирующей внедрить на геотермальных скважинах г. Кизляра [6]. Для вод скважин г. Кизляра при температуре воды 104 ^{o}C равновесное давление около 0,4 МПа. Для исключения отложения карбоната кальция в оборудовании

термораспределительной станции необходимо придерживаться этих параметров. С уменьшением температуры равновесное значение общего давления снижается. К примеру, при температуре воды 90 ^{o}C (перед теплообменником отопления, см. рис.4) равновесное давление снижается до 0,2 – 0,25 МПа. Опасность образования твердой фазы карбоната кальция возрастает при нагревании этой воды в котельной более 104 ^{o}C. В данном случае (115 ^{o}C воды, как показано на рис. 4) общее давление в системе необходимо поднять до 0,6 - 0,7 МПа.

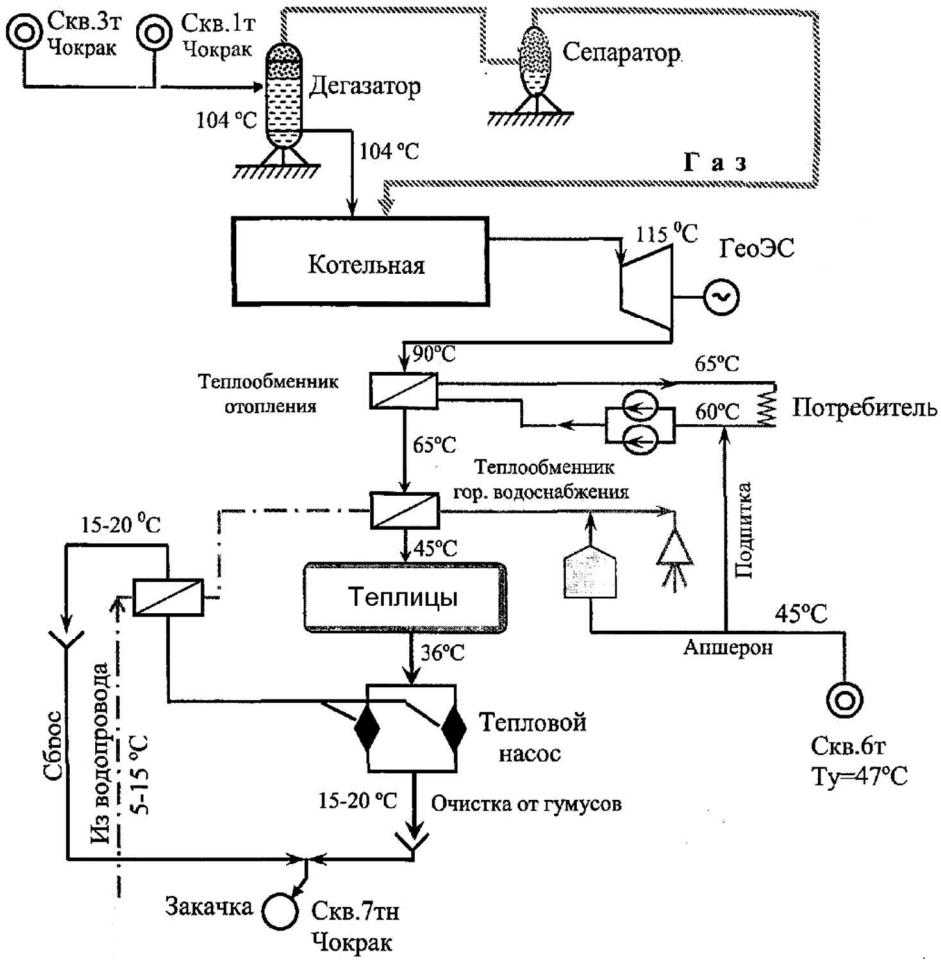


Рис.4. Проект геотермальной термораспределительной станции в г. Кизляре

Второй вариант – это принудительная декарбонизация геотермальной воды с использованием затравочных кристаллов [7, 8, 9]. Здесь идет подготовка геотермальной воды для подачи к потребителю (рис.5). В данном случае имеется возможность произвести более глубокую декарбонизацию геотермальных вод и, одновременно, более эффективно утилизировать горючие газы (рис.1).

После стабилизационной обработки воду можно подавать насосом к потребителю. В этом случае мы теряем небольшую часть теплового потенциала воды и полностью ее потенциальную энергию за счет снятия избыточного давления (см. рис.5).

Расчет выхода метана из геотермальной воды горизонта чокрак на скважинах г. Кизляра показывает, что в этом случае выход метана в 1,3 раза больше, чем при первом варианте эксплуатации энергетического оборудования с сохранением равновесных параметров воды (по рис. 2, 3 и 4). Исходя из данных, полученных Пятигорским НИИ курортологии и физиотерапии [6], по анализу газового состава во втором варианте на одной скважине при дебите 2000 м^3/сут

можно получить, ориентировочно, около 1000 м^3 метана в сутки.

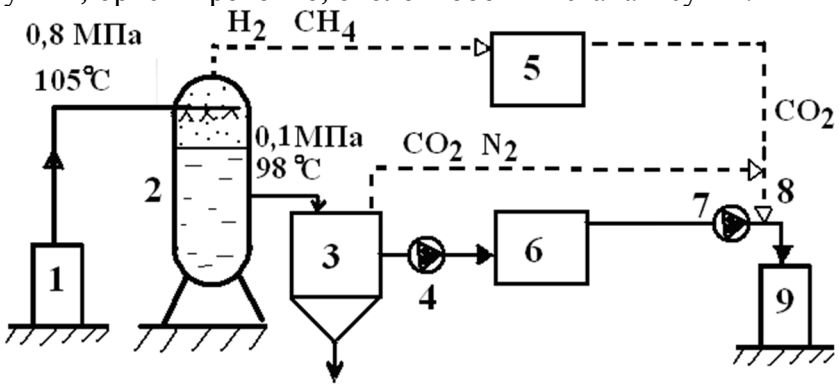


Рис.5. Схема энергоустановки с глубокой декарбонизацией геотермальной воды: 1 и 9 –добычная и нагнетательная скважины; 2 и 3- дегазатор и отстойник; 4 и 7 – насосы; 5 и 6 – потребители газа и тепла геотермальной воды; 8 – линия подачи CO_2 в скважину

Литература:

1. *Ахмедов Г.Я.* Проблемы солеотложения при использовании геотермальных вод для горячего тепловодоснабжения//Промышленная энергетика.- 2009.- № 9.- С. 50-54.
2. *Намиот А.Ю.* Растворимость газов в воде: Справочное пособие. - М.: Недра, 1991. – 167 с.
3. Пат. 91384 РФ, МПК F03G 7/00. Геотермальная установка /Ахмедов Г.Я. Опубл. 10.02.2010. Бюл. № 4.- 2 с.
4. Пат. 2406944 РФ, МПК F24J 3/08. Геотермальное устройство /Ахмедов Г.Я. Опубл. 20.12.2010. Бюл. № 35.- 4 с.
5. *Алхасов А.Б.* Геотермальная энергетика: Проблемы, ресурсы, технологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.- 276 с.
6. Инвестиционные проекты (Использование тепла Земли). Предложения для сотрудничества.- Махачкала: ОАО ТЭК «Геотермнефтегаз», Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, 2005. –Вып. 1.- 135 с.
7. *Ахмедов Р.Б., Новиков Б.Е., Ахмедов Г.Я.* Стабилизационная обработка геотермальной воды путем ввода затравочных частиц //Промышленная энергетика.- 1985.- №10.- С. 61-64.
8. *Ахмедов Р.Б., Новиков Б.Е., Ахмедов Г.Я.* Исследование метода предотвращения отложений солей в геотермальных системах путем рециркуляции затравочных частиц //Промышленная энергетика.- 1986.- №11.- С. 41-43.
9. А.с. 1327918, МКИ В О1 Д 21/24, 3/02. Устройство для очистки жидкости /Ахмедов Р.Б., Новиков Б.Е., Ахмедов Г.Я., Ромм Ф.А. Опубл. 1987. Бюл.№ 29.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ АККУМУЛЯТОРОВ ТЕПЛА, ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗРАБОТОК НОВЫХ МЕТОДОВ И УСТРОЙСТВ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ

Бабаев Б.Д.

ФГБОУ ВПО Дагестанский государственный университет;
Махачкала, Россия; 367025, ул. Магомеда Гаджиева 43а; e-mail: bdbabaev@yandex.ru

В статье выполнен обзор состояния вопроса теплового аккумулирования в мире, основных исследовательских разработок по созданию, освоению и эксплуатации теплоаккумулирующих систем в энергетике на основе возобновляемых источников энергии. Приведены сравнительные характеристики различных типов аккумуляторов тепла. Показаны перспективные направления разработок новых методов и устройств для аккумулирования тепловой энергии.

Актуальность. Важными проблемами, решаемыми в настоящее время, являются поиск альтернативных источников тепловой энергии, а также экономное генерирование теплоты известными устройствами [1 - 15].

Одним из возможных мероприятий, которое позволяет в различных областях народного хозяйства более эффективно использовать тепловую энергию является аккумулирование тепла посредством применения разных теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) и аккумуляторов тепла (АТ) различных конструкций [1 – 5, 10,11, 16 - 19].

Энергетические установки (ЭУ) на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ) должны обеспечивать непрерывную выработку энергии при изменяющейся интенсивности генерации энергии возобновляющимися источниками, в том числе и при их отсутствии.

Включение в энергосистему аккумулирующих установок повышает надежность и стабильность энергоснабжения потребителей, дает возможность регулирования режима работы ЭУ без жесткой зависимости от режима потребления энергии.

Сравнительные характеристики различных типов аккумуляторов тепла. Разработка АТ для ЭУ ВИЭ должна производиться в зависимости от их назначения. При этом должны учитываться факторы, определяющие выбор метода и способа аккумулирования энергии.

Выбор метода и способа аккумулирования тепла зависит от типа ЭУ, ее назначения и режимных условий работы, от технологических характеристик и стоимостных показателей теплоаккумулирующей системы (ТАС).

Стоимость ТАС зависит от:

- капитальных затрат на АТ и ТАМ используемые для накопления энергии, на оборудование, обеспечивающее подвод и отвод тепла от АТ (в том числе теплообменники, насосы, трубопроводы, арматура, контрольно-измерительная аппаратура и автоматические устройства, а также другие приспособления, обслуживающие и обеспечивающие работу ТАС);
- величин потерь энергии (саморазряда);
- температуры теплопотребителя;
- схемы соединения АТ (через теплообменник или напрямую, при котором ТАМ является и теплоносителем);
- вида технологии накопления (за счет теплоемкости, фазовых переходов или

обратимых химических реакций);

- режима работы АТ — в режиме постоянной нагрузки (в базисе графика нагрузки) или при переменной нагрузке (в пиковом режиме).

Общая стоимость ТАС в солнечных энергетических установках (СЭУ) по ряду проектов составляет от 5 до 15-20% от капиталовложений в СЭУ [20].

Важной характеристикой ТАС является удельная энергоемкость, которая зависит от свойств ТАМ. При высокой удельной энергоемкости уменьшается емкость АТ, а при несложной технологии его изготовления дешевле обходится и сооружение ТАС.

На сегодняшний день известно большое многообразие видов и конструкций тепловых аккумуляторов, обусловленное широким спектром задач и областей применения аккумуляторов тепла [4, 13, 21]. Множество методов и способов аккумулирования приводят к различным техническим и конструктивным решениям [1, 4, 10, 17, 22, 23].

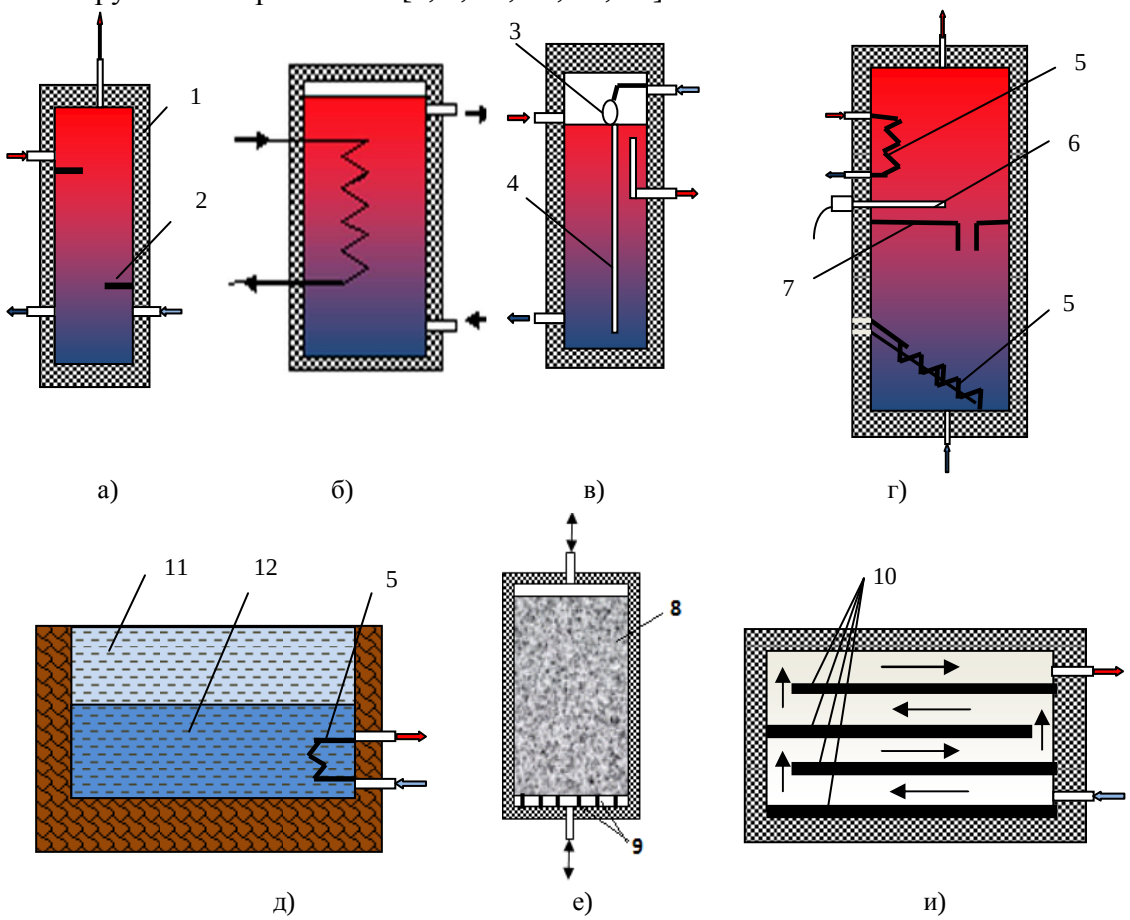


Рис.1. Баки – аккумуляторы и типы АТ емкостного типа: а – бак с подводом холодной воды снизу и внутренними перегородками; б – бак с подводом теплоты через теплообменник; в – бак с поплавковым клапаном и трубой для подвода холодной воды в нижнюю часть бака; г – секционированный бак с электронагревателем; д) бак с твердым ТАМ; е - канальный; и – солнечный пруд; 1 – теплоизолированный корпус; 2 – перегородка; 3 – поплавковый клапан; 4 – опускная труба; 5 – теплообменники; 6 – электронагреватель; 7 – перегородка секционная; 8 – твердый ТАМ (гравий, щебень и т.д); 9 – опоры; 10 – ТАМ; 11 – вода с увеличивающей книзу концентрацией; 12 – слой горячего раствора

Можно выделить следующие основные виды тепловых аккумуляторов [4, 10, 17]:

- жидкостные аккумуляторы тепла;
- тепловые аккумуляторы с твердым ТАМ;

- тепловые аккумуляторы с жидким и твердым ТАМ (гравийный с маслом);
- паровые аккумуляторы тепла;
- тепловые аккумуляторы с электронагревательным элементом;
- подземные тепловые аккумуляторы (ПТА);
- тепловые аккумуляторы с плавящимся ТАМ;
- термохимические аккумуляторы.

Наиболее отработанными из известных тепловых аккумуляторов являются АТ за счет теплоемкости – баки с водой и с твердым ТАМ (см. рис. 1) [4, 10, 17, 22, 23].

Как правило, используется стальной вертикальный бак высотой в 3 – 5 раз больше его диаметра для обеспечения температурного расслоения воды. Для снижения тепловых потерь бака применяется теплоизоляции из стекловаты. Внутренняя поверхность бака, контактирующая с водопроводной водой защищена от коррозии. В баке могут быть предусмотрены горизонтальные перегородки (рис. 1, а и *г),* которые разделяют бак на секции с различными уровнями температуры воды по высоте. Это повышает эффективность аккумулирования теплоты и циркуляции теплоносителя. Могут содержать поплавковый клапан для подвода холодной воды (рис. 1, в) и труба для ее поступления в нижнюю часть бака, теплообменник в двухконтурной системе для подвода теплоты (рис. 1, б и *г),* электронагреватель и теплообменник для отвода теплоты в систему отопления (рис. 1, г).

В крупномасштабных системах аккумулирования теплоты достаточно успешно используют железобетонные и стальные резервуары вместимостью до 100 тыс. $м^3$, в которых горячая вода может сохранять при температуре 80 – 95^0С до 8 тыс. ГДж теплоты [23], и так называемые «солнечные пруды», например, в Майамисбурге (штат Огайо), с градиентом концентрации NaCl от 0% наверху до 18,5% на глубине 1,5 м [3] (см. рис. 1, д). Они достаточно просты в эксплуатации, но требуют больших капиталовложений. Целесообразно их использование совместно с тепловыми насосами, в этом случае их теплоаккумулирующая способность может удвоиться за счет более глубокого (до 5 ^{0}С) охлаждения воды.

Часто в АТ с твердым ТАМ используют гравий, щебень, феолит (железная руда), морская галька и т.д. (рис. 1, е). Эти материалы, в основном, состоят из окиси кремния, удельная теплоемкость которого несколько превышает 1 кДж/(кг·К)**.** Такие аккумуляторы могут применяться до температур в несколько сот градусов; в качестве теплоносителя служит воздух, масло или инертные газы. В процессе зарядки горячий воздух продувается через слой аккумулирующего материала, нагревая его, а в процессе разрядки воздух или другой газ прокачивается в обратном направлении и отбирает эту теплоту. Достоинством таких аккумуляторов также являются их простота и дешевизна [23 - 25].

В АТ с жидкими или твердыми ТАМ могут быть использованы электронагревательные элементы (рис. 1, г). Широко применяется в системах электротеплоснабжения канальные ТА (см. рис. 1, и) [4, 10, 17, 26 - 29]. Теплоаккумулирующий материал (шамот, огнеупорный кирпич и т.п.) нагревается в периоды минимального потребления электроэнергии. Пропуская холодный воздух через ТАМ можно производить обогрев помещений. Аккумуляторы данного типа производятся за рубежом серийно для индивидуальных и малосемейных домов [17].

Особым типом канального ТА с твердым ТАМ являются тепловые графитовые аккумуляторы, используемые в качестве источника энергии в автономных энергоустановках [17]. Температура их нагрева может достигать 3500

К, что обеспечивает хорошие массогабаритные характеристики установки.

В пассивных системах солнечного теплоснабжения в качестве АТ используются сами материалы ограждающих конструкций и замкнутые пространства пристроек, чердаков и подвалов с ТАМ – воздухом или гравием.

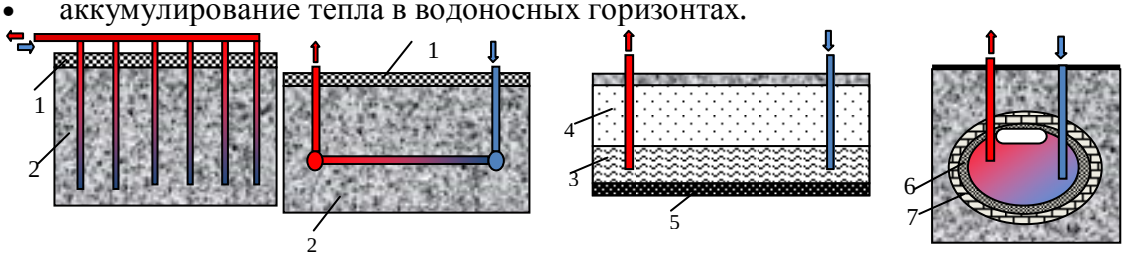
Тепловые аккумуляторы с жидким и твердым ТАМ – это АТ с двухагентным принципом аккумулирования, где используется, например, песчано-гравийная смесь совместно с кремнийорганическим маслом [20].

В паровых АТ применение воды или других жидких материалов при более высоких температурах требует использования сосудов под давлением, что существенно усложняет и удорожает конструкцию [17].

Для сезонного аккумулирования теплоты перспективно использование подземных водоемов, грунта, скальной породы и других природных образований.

Аккумулирование энергии в подземных тепловых аккумуляторах (ПТА) разрабатывается на основе следующих способов:

- глубокие скважины с закачкой воды;
- глубинные скважины с барботированным слоем жидкости;
- теплообменная твердая засыпка, вода или система концентрических труб, продуваемых воздухом, в изолированной подземной полости;
- аккумулирование тепла в водоносных горизонтах.



а) б) в) г)

Рис.2. Подземные АТ. а, б — подземный с вертикальными и горизонтальными каналами; в — в водоносном горизонте; г – использование подземных пустот; 1 - теплоизоляция; 2 — ТАМ; 3 - индуктор; 4 — водоносный слой; 5 — водонепроницаемый слой; 6 – теплоизоляция; 6 – кирп. кладка

Примерами таких сезонных хранилищ теплоты, использующие теплоемкость грунта (глина, галечно-песчаная смесь), представляющие собой системы горизонтальных или вертикальных каналов в грунте, выполненных из металлических или пластмассовых труб (см. рис. 2, а, б, в), являются системы, действующие в Нидерландах (Гроненген), Швеции (Санклей, Куллавик), Швейцарии (Вальруз), Австрии (Крансбиттен). Себестоимость энергии в них составило 0,03 – 0, 08 долл. США/кВт.ч [17, 30].

Сезонный ПТА емкостью 100 тыс. м^3, построенный на глубине 30 м в Швеции, имел кольцевую форму, его высота 30 м, наружный и внутренний диаметры, соответственно, 75 и 35 м. Общая поверхность коллекторов 4,2 тыс. м^2. Летом и осенью в ПТА поступает нагретая вода до 90°С, а забирается из него с температурой 65 - 70°С. Среднегодовой КПД составил 30% [20]. Стоимость тепла от данного ПТА была эквивалентна стоимости тепла от теплосети. В этой стране разрабатывается проект ПТА объемом 700 тыс. м^3 [20].

При использовании горных выработок или полостей в качестве ПТА должны быть изучены вопросы воздействия теплоносителя в зависимости от давления и температура на приконтурные зоны, экологии, выявлены условия возникновения разрушения слагающих массивов, потери устойчивости при термоциклировании.

Необходимо изыскивать новые решения создания эффективных ПТА. Одним из таких решений является ПТА, выполненный в виде подземной полости,

облицованной кирпичной кладкой, в которую помешается резервуар из резины или из пластмассы (рис.2,г). Между ними и стенками полости образуется пространство, заполняемое пенопластом для теплоизоляции [20].

В последние годы интенсивно ведутся работы во многих странах мира по разработке технологии аккумулирования энергии на основе фазопереходных теплоаккумулирующих материалов (ФТАМ), которая рассматривается как перспективное направление создания эффективных ТАС. При данном способе аккумулирования используется скрытая теплота плавления, поэтому увеличивается энергоемкость ТА [26, 31 - 35].

В результате успешного применения энергоустановок с использованием ТАС на основе ФТАМ, особенно в Великобритании и ФРГ, в последние годы активно начались работы по изучению, созданию и внедрению ТАС на основе фазопереходных материалов в США, Японии, Франции. Проведены многочисленные исследования АТ для обоснования технологических и экономических условий их эксплуатации [20]. Экспериментальные установки включают двухступенчатый с горячим, паровым и холодным баками, одно- и двухагентный принципы аккумулирования, а в качестве ТАМ использованы кремнийорганическое масло, песчано-гравийная смесь совместно с маслом, масло с расплавом соли ($NaNO_3$ + $NaNO_2$ + KNO_3), жидкий Na, вода под давлением с расплавом соли, расплавы солей KCl-LiCl и KF-LiF. Диапазон рабочих температур в них составляет от 210 ^{0}C до 827 ^{0}C [20]. Полученный по итогам экспериментальных исследований материал может быть использован при разработке ТАС в ряде ЭУ на основе ВИЭ.

В настоящее время исследован широкий спектр веществ, обеспечивающих температуру аккумуляции от 0 до 1400 ^{0}C [9, 36 - 41].

Использование фазовых переходов гидратов солей для аккумулирования энергии в пределах температур 30 – 60 ^{0}C осложняется рядом физико-химических процессов - переохлаждение, неравновесное плавление, низкая теплопроводность и отложения вещества на поверхности теплообмена. Устранение этих недостатков осуществляется введением химических добавок, созданием динамического процесса за счет вращения цилиндра, заполненного гидратом соли.

При рабочих температурах от 500 ^{0}C до 1600 ^{0}C применяются, как правило, соединения и сплавы щелочных и щелочноземельных металлов [4, 10, 17, 40 - 42]. Существенным недостатком применения соединений металлов принято считать низкий коэффициент теплопроводности, коррозионную активность, изменение объема при плавлении. Для защиты от химической коррозии, очевидно, необходимо подобрать конструкционные материалы или ингибиторы коррозии, обеспечивающие заданный срок службы теплового аккумулятора [10].

Хорошо зарекомендовали себя в качестве плавящих ФТАМ органические вещества, которые менее коррозионно-активные, не разрушают корпуса, обеспечивают высокую энергоемкость ТА, имеют хорошие технико-экономические показатели. К недостаткам органических ФТАМ следует отнести то, что в процессе работы происходит снижение теплоты плавления, а при сравнительно низком коэффициенте теплопроводности органических ФТАМ требуется создание и применение развитых поверхностей теплообмена [22, 23].

Для реализации плавящих ФТАМ разработаны устройства, в которых исключены частично перечисленные недостатки [4, 10, 13, 17, 21]. Основными типами ТА с ФТАМ являются: капсульный; кожухотрубный; со скребковым удалением ФТАМ; с ультразвуковым удалением ФТАМ; с прямым контактом и

прокачкой ФТАМ; с испарительно-конвективным переносом тепла (см.рис.3) [17].

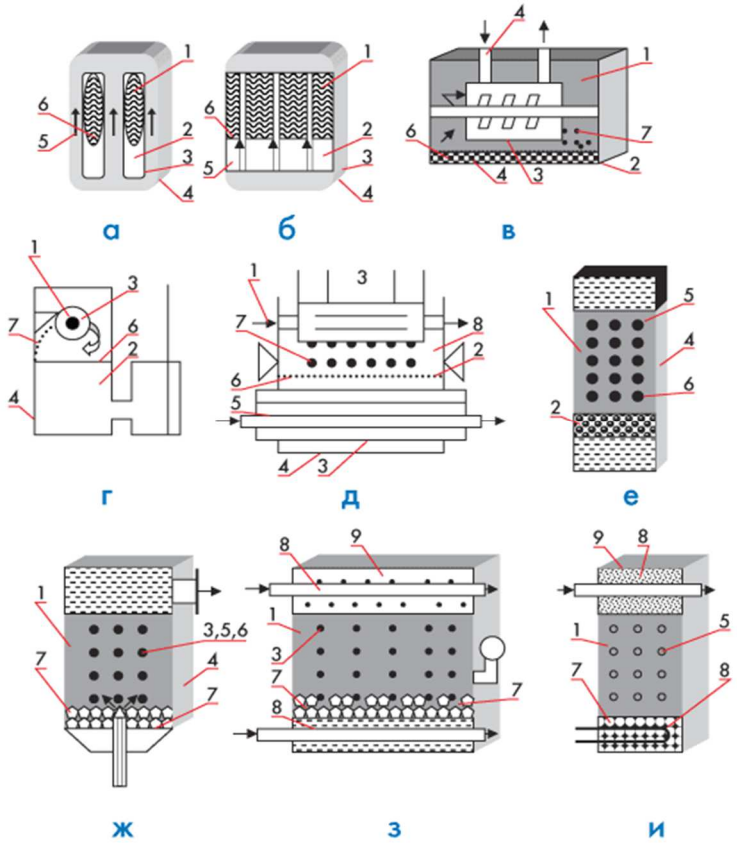


Рис.3. Основные типы АТ с ФТАМ (*рис. перепечатан из [17]*): а – капсульный; б – кожухотрубный; в, г – со скребковым удалением ТАМ; д – с ультразвуковым удалением ТАМ; е, ж – с прямым контактом и прокачкой ТАМ; з, и – с испарительно-конвективным переносом тепла; 1 – жидкий ТАМ; 2 – твердый ТАМ; 3 – поверхность теплообмена; 4 – корпус теплового аккумулятора; 5 – теплоноситель; 6 – граница раздела фаз; 7 – частицы твердого ТАМ; 8 – промежуточный теплообменник; 9 – паровое и жидкостное пространства для теплоносителя

Размещение ФТАМ в капсулах [17] обеспечивает высокую надежность конструкции, позволяет создавать развитую поверхность теплообмена, компенсировать (при использовании гибких капсул из эластичного материала) изменение объема в процессе фазовых переходов. Однако вследствие низкой теплопроводности ФТАМ необходимо большое число капсул малого размера, что приводит к большой трудоемкости изготовления ТА, недостаточно рациональному использованию объема (для цилиндрических капсул), малой жесткости конструкции (для плоских капсул). Из-за этого целесообразно применение капсулъных ТА в случаях теплосъема малых тепловых потоков с теплообменной поверхности [12, 17].

Размещение ФТАМ в межтрубном пространстве кожухотрубного теплообменника обеспечивает рациональное использование внутреннего объема ТА и применение традиционных технологий изготовления теплообменных аппаратов. Однако при такой конструкции затруднено обеспечение свободного расширения ФТАМ, вследствие чего понижена надежность аккумулятора в целом [17, 43, 44].

Лучшим вариантом теплообменной поверхности является ее полное отсутствие, т.е. непосредственный контакт теплоаккумулирующего материала и теплоносителя [43]. Очевидно, что в этом случае необходимо подбирать как теплоаккумулирующие материалы, так и теплоносители по признакам, обеспечивающим работоспособность конструкций.

В ряде отечественных и зарубежных работ [45 - 48] для повышения теплопроводности применяются высокотемпературные инклюзивы (ВИ) разных форм, которые снижают время фазовых переходов, а значит увеличивает плотность теплового потока и сокращает время зарядки и разрядки тепловых аккумуляторов (см. рис. 4) [49].

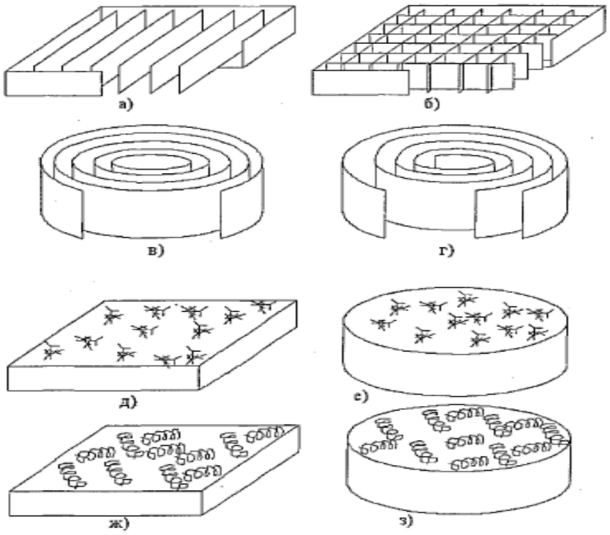


Рис.4. Форма инклюзивов в плоском элементе теплового аккумулятора: а) - плоские прямоугольные пластины; б) - плоские прямоугольные пластины в форме решетки; в) пластины в форме концентрических цилиндров; г) пластины в форме спирали; д), е) - колючкообразные элементы; ж), з) -спиралевидные элементы

Особенно перспективны ТА, совмещенными с теплоутилизатором на основе тепловых труб [17, 21, 43, 44]. Их отличает в конструктивном отношении простота. Они включают резервуар (подземный или надземный), заполненный зернистой массой. Равномерно в массиве аккумулятора распределены бесфитильные тепловые трубы. Часть тепловых труб (конденсаторы) помещены в коллектор с нагреваемой средой, а другая часть (испарители) – в газоход (рис.5) [17].

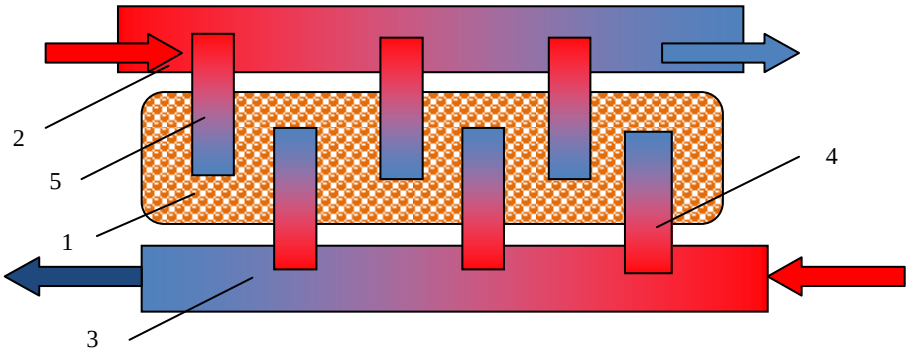


Рис.5. Конструкция теплового аккумулятора с тепловыми трубами: 1 - ТА с зернистой матрицей; 2 - коллектор с нагреваемой средой; 3 -коллектор-газоход с греющей средой; 4, 5 - соответственно, подводящие и отводящие теплоту тепловые трубы

Однако в связи с широким диапазоном температурного потенциала тепла, потребляемого в разных производствах, возникает дальнейшая необходимость в подборе соответствующих ФТАМ. Несмотря на большое многообразие химических соединений и смесей, обладающих скрытой теплотой, большая часть из них исключается по соображениям безопасности с точки зрения токсичности,

коррозионности, а также пожаро- и взрывоопасности, экономичности и из-за несоответствия физических, химических и тепловых свойств.

Поэтому ведутся поиски и создание новых композиций солевых смесей с целью возможности их использования в качестве ФТАМ в ТАС.

Уделяется большое внимание в последние годы на термохимические аккумуляторы теплоты (ТХАТ).

Использование термохимического аккумулятора теплоты (ТХАТ) основывается на принципе использования теплового эффекта возникающего в результате обратимой химической реакции в неравновесном состоянии [9, 50]. Термохимические циклы дают принципиальную возможность превратить в химический потенциал и обратно тепловую, механическую, световую или электрическую виды энергии [51].

Важным преимуществом химических способов аккумулирования тепловой энергии по сравнению с обычными заключаются в том, что запасенная энергия может храниться достаточно длительное время без применения тепловой изоляции, облегчены проблемы транспорта энергии на значительные расстояния без теплопотерь в окружающую среду. Это делает перспективными химические методы аккумулирования тепловой энергии [9, 17, 50 - 54].

Химические реагенты и реакции для химического аккумулятора теплоты должны удовлетворять следующим требованиям:

- дешевизна и доступность;
- высокая объемная плотность запасаемой энергии;
- по возможности протекание реакции без применения катализатора;
- быть химически инертными по отношению к конструкционным материалам теплового аккумулятора;
- легкость в осуществлении управления за ходом химической реакции с помощью температуры или давления;
- большое количество термохимических циклов;
- иметь большую и развитую внешнюю поверхность для интенсификации протекания химической реакции.

Важнейшим направлением в области теплового аккумулирования является изучение и проектирование ТХАТ с зернистым теплоаккумулирующим материалом [9, 17, 33, 38].

Предлагаются ТХАТ, основанные на реакциях гидрогенизации циклогексана, на тепловом эффекте химической реакции гидратация - дегидратация гидратных солей многовалентных металлов (алюминия, бериллия, магния, железа, кальция и цинка), на использовании абсорбционных свойств газов, обратимых реакций получения водорода и гидрата.

Продолжается поиск новых решений на основе обратимых химических реакций, позволяющих преодолеть ряд трудностей и недостатков, присущих термохимическим АТ (выделение и хранение газов, низкая теплота конденсации газов, высокая стоимость сосудов для хранения неконденсируемых газов и др.). Однако рассмотренные решения свидетельствуют о перспективности таких АТ для их использования не только в солнечной энергетике.

Перспективные направления разработок методов и устройств для аккумулирования тепловой энергии. Анализ состояния развития ТАС в составе ЭУ определил не только область их применения, но и пути их совершенствования. ТАС обладают относительно высоким КПД (70% для непрямых систем и более 90% для прямых, когда ТАМ одновременно является и теплоносителем и отсутствует теплообменник в контуре ТАС) [20].

Перспективным направлением усовершенствования ТАС является совершенствование конструкции теплоемкостных АТ, и решение одной из непростых задач - поиск недорогих ФТАМ и ТХАТ.

Высокий КПД ТАС обеспечивается за счет использования в качестве теплоносителя, проходящего через теплоприемник, таких веществ, как натрий или расплав соли, которые одновременно служат как ФТАМ.

Успешно разрабатываются АТ на базе солей. Их достоинства: недороги, обладают высокой плотностью запасаемой энергии и работают при достаточно высоких температурах. Компания Martin Marietta разрабатывает ТАС на основе расплава нитратов, причем горячая соль (566 ^{0}C) храниться в облицованном огнеупорном материалом баке с внутренней теплоизоляцией, а холодная соль (288 ^{0}C) - в баке из углеродистой стали, которая также защищена внутренней теплоизоляцией. Внутренняя облицовка выполнена из непроницаемых для жидкости вафельных мембран, аналогичных используемым для хранения сжиженного природного газа [20].

При этом необходимо иметь в виду, что сочетание жидкого расплава с гравием исключает деградацию солевой системы при длительной совместной работе и дает хорошие результаты [20].

Компании Boeing и Sanders Assoc. (США) завершили разработку АТ с использованием пористой керамической матрицы в качестве ТАМ, через которую для отвода и подвода тепла прокачивается воздух. ТАМ удерживается в пористой керамической матрице за счет капиллярных сил. Эксперименты подтверждают, что в таких матрицах при температуре 700°C удерживается до 65% расплава солей (щелочных карбонатов). Керамический материал (оксид алюминия или магния) хранится в баке под давлением и нагревается до 816 ^{0}C [20].

Для параболоидных концентраторов разрабатываются АТ с ФТАМ, расположенным внутри стенок теплоприемника, действующие по принципу накопления скрытой теплоты с последующим ее использованием в двигателях с циклами Ренкина, Брайтона, Стирлинга, которые монтируются совместно с АТ на концентраторах и выполняются в виде интегральной конструкции приемник – аккумулятор [20].

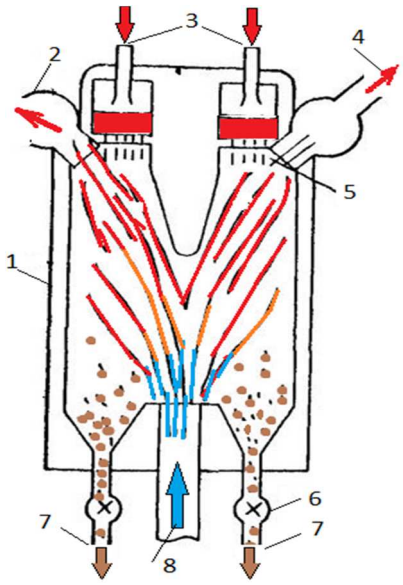


Рис.6. Высокотемпературный теплообменник с прямым контактом: 1 - теплоизолированная стенка; 2 - канал горячего газа; 3 - подача расплава под давлением; 4 - выход горячего газа; 5 - перегородка с форсунками; 6 - дроссель давления; 7 - выход твердых шариков в дополнительную емкость; 8 - вход холодного газа

Теплообменники в ТА с ФТАМ выполняются из дорогих сплавов для зашиты их от высокотемпературной коррозии, поэтому для ЭУ на основе ВИЭ необходимо изыскивать новые виды теплообменников.

Под научным руководством NASA в США разрабатывается и исследуется высокотемпературный теплообменник с прямым контактом между ТАМ и теплоносителем (рис. 6).

В ней тугоплавкие шарики из сложных оксидов (40% SiO_2, 20% MgO, 35% CaO и 5% Al_2O_3) подают в солнечный теплоприемник, где они плавятся и затем перекачиваются в емкость АТ. При отборе тепла расплав подается в теплообменник высокого давления. В нем расплав распыляется в поток рабочего газа под высоким давлением и отдает ему тепло, а сам затвердевает. Нагретый газ поступает в турбину, а твердый расплав в виде шариков остается на дне теплообменника. Эта система экономически обоснована, но некоторые ее базовые принципы еще нуждаются в проработке и подтверждении работоспособности.

Одним из перспективным направлением разработок новых ТАС является разработка метода или устройства аккумулирования (сохранения) летней жары на зиму, а зимнего холода на лето, так как тратиться большое количество энергии не только на отопление, но и на кондиционирование в летний период времени.

В последние годы активно ведутся также исследования по изучению процессов и тепловых эффектов обратимых химических реакций и возможности создания термохимических АТ. Рассматриваются перспективы использования таких АТ в ЭУ на основе ВИЭ.

Выводы:

1. В мире проводится большая работа по отработке различных технологий теплового аккумулирования и разработке способов хранения накопленной энергии. Наибольшие успехи достигнуты в освоении теплоемкостных АТ.
2. В области освоения технологии аккумулирования тепла проведенный анализ показал, что необходимы эффективные способы передачи тепла от теплоприемника к потребителю энергии через этап ее хранения в ТАМ.
3. Имеются трудности в освоении технологии аккумулирования тепла на основе фазовых переходов и обратимых химических реакций.
4. Для аккумулирования тепла высокого потенциала в интервале 250 - 1000°С заслуживают внимания АТ в первую очередь на основе фторидов и карбонатов лития, натрия, кальция и магния, гидрооксида кальция и магния, сульфатов железа и серного ангидрида.
5. В области термохимических АТ имеются существенные трудности, но их высокая энергоемкость позволяет продолжить экспериментальные работы особенно с использованием обратимых химических реакций солей щелочных и щелочноземельных металлов.
6. Научно-технический прогресс в области создания ЭУ на основе ВИЭ связан с дальнейшими исследованиями в целях совершенствования тепловых технологических схем, выбором эффективных теплоносителей, в том числе для систем теплового аккумулирования.

Литература:

1. *Попель О.С., Фортов В.Е.* Энергетика в современном мире: Научное издание, Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. -168 с.
2. Основы солнечной теплоэнергетики. Пер с англ.: Учебно-справочное руководство / Дж. Даффи, У. А. Бекман - Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2013. - 888 с.
3. *Соренсен Б.* Преобразование, передача и аккумулирование энергии: Учебно-

справочное руководство /Б. Соренсен. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. 296 с.

4. *Бекман Г., Гилли П.* Тепловое аккумулирование энергии: Пер. с англ. -М.: Мир, 1987. - 272 с.
5. *Богун В.А., Глущенко Л.Ф.* Об аккумулировании тепловой энергии на промышленном предприятии // Промышленная энергетика. – 1988. №4. - С.17-18.
6. Более чем достаточно? Оптимистический взгляд на будущее энергетики мира. / Под ред. Р.Кларка; пер. с англ. -М: Энергоатомиздат, 1984. -216с.
7. *Братенков В.Н., Хаванов П.В., Вескер Л.Я.* Теплоснабжение малых населенных пунктов. -М.: Стройиздат, 1988. -223с.
8. *Валов М.И., Казанджан Б.И.* Использование солнечной энергии в системах теплоснабжения. - М.: Стройиздат, 1988. - 223с.
9. *Жогин Д.Ю.* Химические методы аккумулирования тепла на электростанциях и их перспективы. // Аккумулирование энергии и пути повышения эффективности работы электростанций и экономии энергии: Материалы всесоюзного совещания 1985 г. - 4.2. Аккумулирующие энергоустановки, тепловые процессы и теплоаккумулирующие материалы. -М.: изд. ЭНИНа, 1986. - С.75-80.
10. *Левенберг В.Д., Ткач М.Р., Гольстрем В.А.* Аккумулирование тепла. Киев: Техника, 1991. - С. 49-74.
11. *Мартинэ Ж., Пёб Ж.* Системы термодинамического преобразования солнечной энергии. // В кн.: Солнечная энергетика; пер. с англ. и франц. под ред. д-ров техн. наук Ю. Н. Малевского и М. М. Колтуна. - М,: Мир, 1970.- С.30.
12. *Резницкий Л.А.* Тепловые аккумуляторы. - М.: Энергоатомиздат, 1996.-91с.
13. *Григорьев В.А.* Разработка аккумуляторов теплоты с зернистым теплоносителем и методы их расчета на основе математического моделирования. Воронеж: Дис. ... кан. техн. наук 05.23.03 .-М.: РГБ, 2003, 147с.
14. *Чистяков К.Н., Груздинский М.М., Ливчак В.И., и др.* Повышение эффективности работы систем горячего водоснабжения. -М.: Стройиздат, 1988. -314с.
15. *Этьеван, Пёб, Виалорон, Аллар, Боннин, Фарабо*. Проблемы теплового аккумулирования. / В кн.: Солнечная энергетика; пер. с англ. и франц. под ред. д-ров техн. наук Ю. Н. Малевского и М. М. Колтуна - М.: Мир, 1970.— С.138-153.
16. *Алексеев Г.Н.* Общая теплотехника: Учебное пособие. - М: Высшая школа, 1980.-552с.
17. *Сотникова О.А., Турбин В.С., Григорьев В.А.* Аккумуляторы теплоты теплогенерирующих установок систем теплоснабжения: Журнал «АВОК». - М.: -2003,№5.-С.40-44.
18. Proceeding of the International Conference on Subsurface Heat Storage in Theory and Practice (Stockholm, June 6-8, 1983). Stockholm: Swedish Council for Building Research. 1983.
19. Thermal Energy Storage (Lectures of Course Held at the Joint Research Centre, Ispra, June 1-5, 1981) (Berghi, G.$_S$ ed.). Dordrecht-Boston-London: D. Reidel. 1982.
20. www.gigavat.com/ses_optic 4.php#
21. *Турбин В.С.* Эффективность аккумулирования тепловой энергии уходящих

топочных газов котлов и печей в теплоутилизагорах с зернистой матрицей//Изв. ВУЗов. Энергетика, №5-6, 1997.- С. 60-65.

22. *Бабаев Б.Д., Данилин В.Н.* Энергоаккумулирующие установки. Учебное пособие. Махачкала: ИПЦ ДГУ. 2002. С99 с.
23. *Харченко Н.В.* Индивидуальные солнечные установки. М.: Энергоатомиздат. 1991. 208 с.
24. *Григорьев В.А.* Исследование режимов работы химических аккумуляторов теплоты // Материалы 55-56 научн.-техн. конф. Воронеж, гос. архит. -строит, университет. - Воронеж, 2001. - С. 146-147.
25. *Мелькумов В.Н., Турбин В.С.* Тепло - и массообменные процессы в зернистых аккумулирующих насадках // В сб. научных трудов «Теплообмен в энергетических установках и повышение эффективности их работы». - Воронеж: ВПИ, 1995.-С.90-95.
26. *Аллонкль Р.* Исследование теплового аккумулятора со скрытой теплотой в периодическом режиме. Применение к материалу, заключенному в оболочку// Revue Generale de Themuque, fevrier. - 1983-т.22, №254. - С.161-167 (пер. с фр.).
27. *Ахмедов Р.Б.* Актуальные проблемы снижения неравномерности производства и потребления энергии // Тез. докл. на Всесоюзном совещании "Акку-мулирование энергаи и пути повышения эффективности работы электростанций и экономии энергии". -М.: 1983. - С. 3 – 4.
28. Stiebel Eltron Elektro - Feststoff - Sentralspeicher fur alle Warmwasser-Heizsystem // Stibel Eltron GmbH. - 1985. -2 s.
29. *Zarzychi G.*//Journ. Phys. Radium. - 1957. 18, 65 A.
30. *Ададуров Е.А.* Повышение эффективности использования аккумуляторов теплоты с возобновляемыми источниками энергии. Краснодарь: Дис. ... канд. техн. наук 05.14. 08 .-М. РГБ, 200 5. 173 с.
31. *Врине Е.* Исследование установки, работающей в периодическом режиме, для аккумулирования тепла скрытой теплотой // Revue Generale de Ther-nuque, fevrier.-1983-т.22,№254-С. 183-188 (пер.с фр.).
32. *Грибков В.М., Тэн И.А.* Методика исследования тепловых характеристик в модели аккумулятора фазового перехода. / В сб. «Аккумулирование энергии и пути повышения эффективности работы электростанций и экономии энергии». Материалы Всес. научн.-техн. совещания. -М., 1986, ч.1-ая. -187с.
33. Диаграммы плавкости солевых систем. / Справочник. Под. ред. Посыпайко В. И., Алексеевой Е. А, - М.: Металлургия, 1979. - Ч. 3. - 204с. Двойные системы с общим катионом.
34. *Лукашов Ю.М., Токарь Б.З., Котенко Э.В.* Исследование характеристик теплового аккумулятора на фазовом переходе //Теплоэнергетика: Межвузовский сб., ВПИ, Воронеж. - 1993г.
35. *Лукашов Ю.М., Токарь Б.З., Котенко Э.В.* Тепловой расчет аккумуляторов теплоты на фазовом переходе // В сб. докладов 4 съезда АВОК. -М.: 1995. - С.178-192.
36. *Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г.* Теплофизические свойства многокомпонентных систем. – М.: Химия, 1984. - 112с.
37. *Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г., Посыпайко В.И., Гвирцман В.Н., Кузенков С.С.* Алгоритм нахождения солевых составов с наибольшим теплосодержанием. // Докл. АН СССР. - 1979. -Т.249, №6. -С. 1391 -1395.
38. *Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н.* Химическая термодинамика. -М.: Металлургия, 1973. - 256 с.

39. *Манасыпов Р.Р., Лихтенштейн Э.Л.* Математическое и физическое моделирование процессов теплообмена в аккумуляторе фазового перехода // Изв. ВУЗов. Строительство и архитектура. - 1988.-№8.- С. 88-92.
40. *Мозговой А.Г., Шпильрайн Э.Э., Дибиров М.А., Бочков М.М., Левина Л.Н., Кенисарин М.М.* Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов. Кристаллогидраты. -М.: ИВТАН АН СССР, 1990.-№2(82)-105 с.
41. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета). / Справочник. - Л.: Химия, 1987. - 192 с.
42. *Naumann R., Emons H.H.* Salzhydrate als latentwarmespeichermaterialen // Sitzungsberichte der AdW der DDR. - N 3. -1986.-S. 31-44.
43. *Турбин В.С., Курносов А.Т.* Бесфитильные тепловые трубы. - Воронеж: ВГУ, 1987.-112с.
44. Heat Transfer and Thermal Energy Transport Working group *C.ll* Proc. NATO Conference of Thermal Energy Storage held at Tzerberry. 1-3 March.-1976.-P.34-71.
45. *Быстров В.П., Ливчак А.В.* Теплоаккумуляторы с использованием фазового перехода// Вопросы экономии теплоэнергетических ресурсов в системах вентиляции и теплоснабжения. Сб. науч. трудов. М.: Изд. ЦНИИЭПЙО, 1984. С.75-90.
46. *Колесников Б.П., Каневич Е.И.* Прогнозирование свойств гетерогенных теплоаккумулирующих материалов с фазовым переходом. Краснодар: Кубан. гос. технол. ун-т. 1994, Деп. в ВИНИТИ, № 26005-Б94.
47. *Abhat A.* Low temperature latent heat thermal energy storage. Thermal energy storage, Lect. Course, Ispra, June, 1981. P. 33-91.
48. *Zegers P.* Overwiew of the thermal storage work within the energi R& D Programme of the European community. Thermal energy storage, Lect. Course, Ispra, June, 1981. P. 101-113.
49. *Шишкин Н.Д.* Комбинирование и эффективное использование источников тепловой энергии в автономных теплоэнергетических комплексах: включая возобновляемые источники. Дис. ... д-ра техн. наук 01.04.14 .-М.: РГБ, 2005, 312с.
50. *Жогин Д.Ю.* Гелиотехника, №4,1982, С.16-20.
51. *Кутателадзе С.С.* Основы теории теплообмена. – Новосибирск: Побережнюк М.М., Кудря С.А., Минченков Т.Г. Аккумулирование тепла низкоплавкими расплавами // Гелиотехника. - 1984, №3, С.22-24.
52. *Побережнюк М.М., Кудря С.А., Минченков Т.Г.* Аккумулирование тепла низкоплавкими расплавами // Гелиотехника. - 1984, №3, с.22-24.
53. *Такахаси Есио*. Разработка специальных материалов - ключ к решению проблемы аккумулирования скрытой тепловой энергии // Нахонно кагаку то гидзюцу. 1982. С. 61-67.
54. *Dibirov M., Mozgovoy A., Popel O.* // The Heliograph. - 1988. № 4-P.38-43.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И КРИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ н-ПРОПАНОЛА

Базаев Э.А., Базаев А.Р.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: emilbazaev@gmail.com

По новым экспериментальным данным о p,ρ,T-зависимостях н-пропанола в однофазной (газовой, жидкой), двухфазной и околокритической области определены его параметры точек фазовых превращений жидкость ⇆ пар p_s,ρ_s,T_s и критической точки $p_к$,$\rho_к$,$T_к$. Установлено, что степенные функции вида $\rho_{ж,п} = \rho_к\left(1 \pm B_0\tau^{\beta_0} + B_1\tau^{\beta_1} \pm B_2\tau^{\beta_2}\right)$ и $(\rho_ж - \rho_п)/2\rho_к = B_0\tau^{\beta_0} + B_2\tau^{\beta_2}$ описывают зависимость приведенной плотности $\omega = \left(\rho_{ж,п} - \rho_к\right)/\rho_к$ от приведенной температуры $\tau = (T_к - T)/T_к$ в исследованной двухфазной области и окрестности критической точки с погрешностью менее 1%.

Для исследования фазовых превращений и критических свойств двойной системы (плановое задание на 2013 г.), состоящей из н-пропанола (температура кипения 370.35 К) и н-пентана (температура кипения 309.22 К) нужны достоверные данные о p,ρ,T-зависимости последних в широком диапазоне параметров, полученные на одной и той же экспериментальной установке и одним и тем же методом (в данной работе методом пьезометра постоянного объема).

Термические свойства (p,ρ,T-зависимости) н-пентана исследованы в широком диапазоне параметров и известны параметры его фазовых превращений и критической точки [1]. Полученные нами выборочные p,ρ,T-данные н-пентана методом пьезометра постоянного объема хорошо согласуются с данными [1] (рис.1).

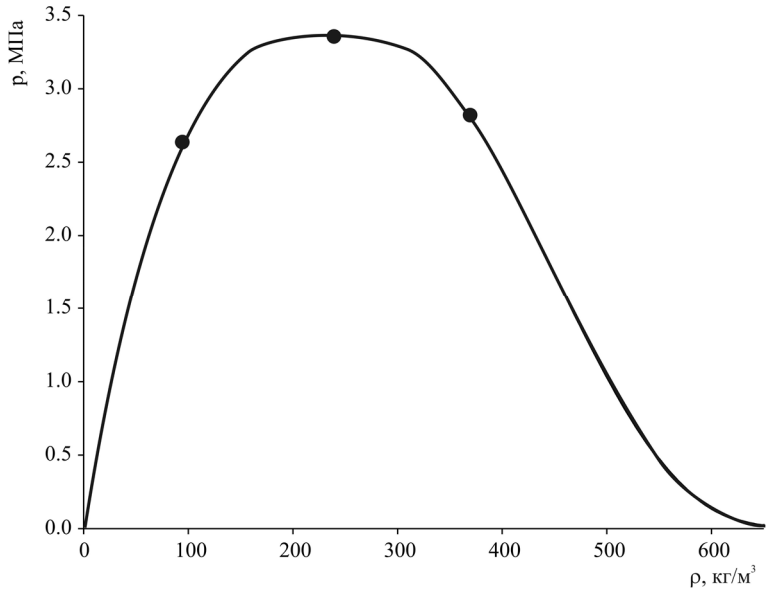


Рис.1. Зависимость давления насыщенного пара н-пентана от плотности вдоль кривой сосуществования фаз: линия – по данным NIST [1], точки – эксперимент

Исследования p,ρ,T-зависимости н-пропанола ограниченны несколькими работами [2-4]. В [2] приводятся p,ρ,T-данные н-пропанола на линии насыщения в диапазоне температур 258.15-536.85 К, давлений 0.1-5.1 МПа и плотности 0.1-0.82 кг/м^3, относящиеся к 40-50 годам прошлого века. Автором работы [3] исследована

p,ρ,T-зависимость н-пропанола в диапазоне температур 289.87-620.52 К, но неприводит данных о фазовых превращениях. Следует отметить, что при температурах выше 543.15 К в н-пропаноле наблюдаются химические реакции, т.е. молекулы термически разлагаются [5], вследствие чего давление в системе изотермически растет. О деструкции молекул спирта при высоких температурах автор работы [3] ничего не говорит. Наши ранние p,ρ,T-данные н-пропанола для 16 изохор [4] были получены до усовершенствования установки.

Следовательно, для проверки известных данных о фазовых превращениях н-пропанола и расширения диапазона исследований необходимо проведение новых p,ρ,T-измерений на усовершенствованной установке.

Цель данной работы – получение новых прецизионных экспериментальных данных о параметрах фазовых превращений и критической точки н-пропанола путем проведения p,ρ,T-измерений в двухфазной, однофазной (жидкой, паровой), околокритической и сверхкритической области.

Диапазон параметров выполненных p,ρ,T-измерений н-пропанола иллюстрирует рис.2. В табл.1 приведены параметры точек фазовых превращений (переходов) p_s,ρ_s,T_s и критической точки (выделены жирным шрифтом). На рис. 3,4 представлены проекции термодинамической поверхности p,ρ,T на p,ρ-плоскости и ρ,T-плоскости.

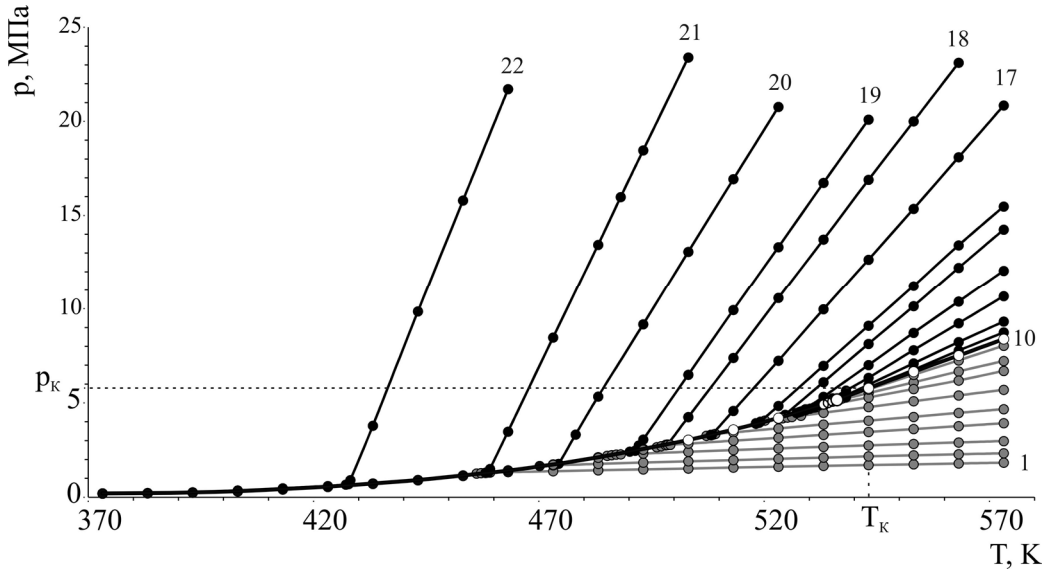


Рис.2. Изохоры зависимости давления н-пропанола от температуры. 1-9 – паровая фаза; 10 – критическая изохора; 11-22 – жидкая фаза

Таблица 1. Экспериментальные значения параметров точек фазовых превращений p_s,ρ_s,T_s и критической точки $p_к$,$\rho_к$,$T_к$ (жирный шрифт) н-пропанола

T_s, К	p_s, МПа	ρ_s, кг/м^3	T_s, К	p_s, МПа	ρ_s, кг/м^3
427.75	0.699	658.121	536.15	5.164	294.900
458.75	1.313	611.919	**536.15**	**5.170**	**273.231**
474.35	1.770	580.933	536.15	5.147	251.896
491.35	2.468	545.283	536.15	5.122	197.665
498.55	2.798	528.553	531.15	4.737	150.202
508.35	3.298	500.378	520.15	4.068	111.402
518.85	3.948	462.634	508.15	3.354	80.014

523.15	4.239	446.231	498.55	2.771	61.699
528.75	4.598	416.203	486.15	2.248	46.830
533.15	4.984	383.561	471.15	1.670	33.881
536.15	5.177	345.121	459.15	1.300	25.813

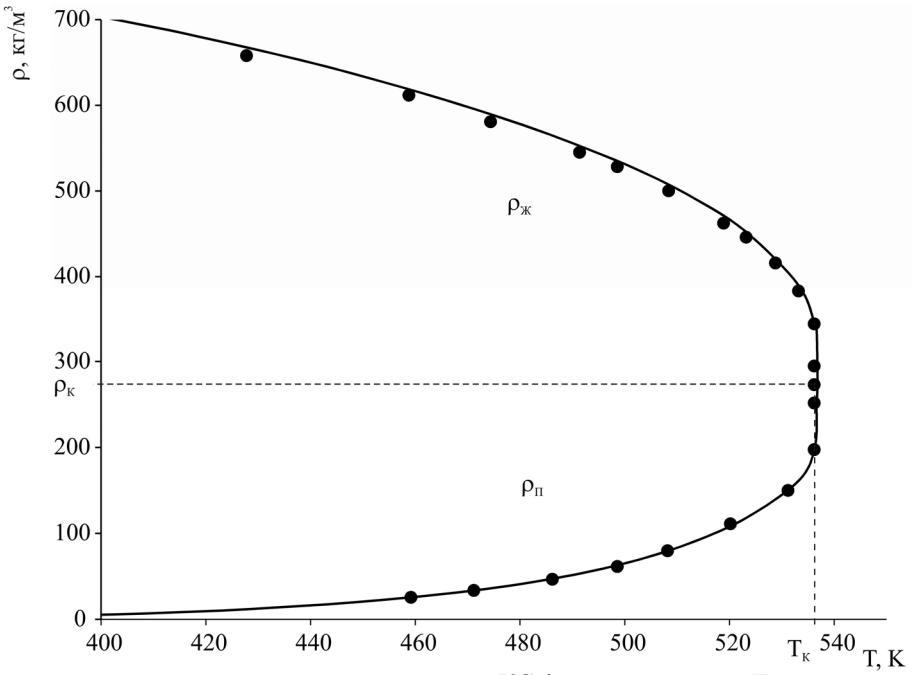


Рис.3. Зависимость плотности от температуры вдоль КС фаз н-пропанола. Линия – данные работы [2], точки – эксперимент

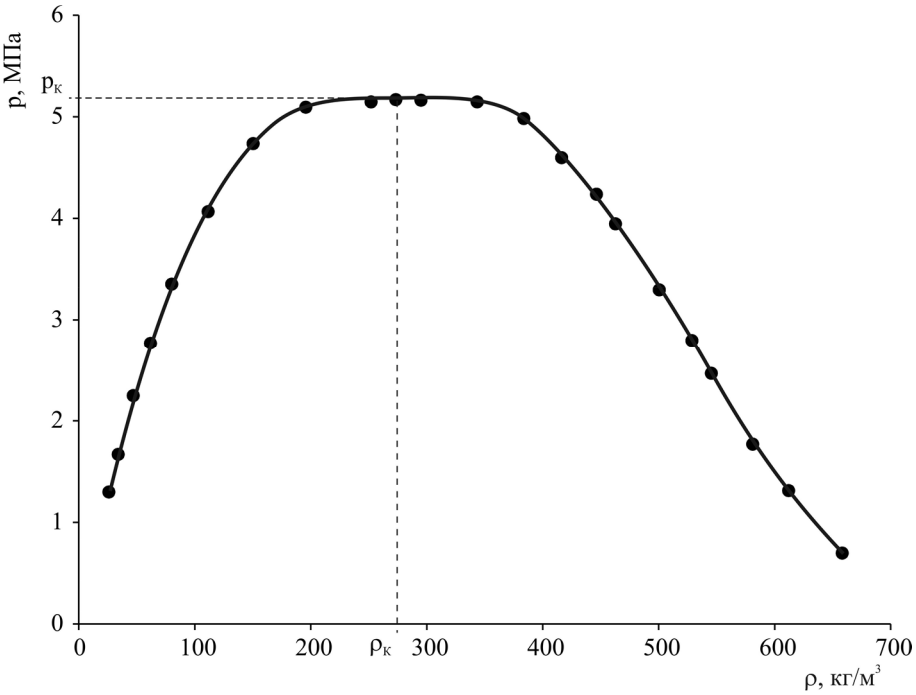


Рис.4. Зависимость давления от плотности н-пропанола вдоль КС фаз

Как известно [6], температурную зависимость плотности жидкостей и жидких растворов вдоль кривой сосуществования фаз (КС) и в окрестности критической точки (КТ) описывают степенные функции с нецелочисленными показателями степени – критическими показателями:

$$\omega = B_i\,\tau^{\beta_i} \qquad (1)$$

Здесь: $\tau = (T_к - T)/T_к$, – приведенное отклонение температуры от критического значения $T_к$; $\omega = (\rho_ж - \rho_к)/\rho_к$ и $\omega = (\rho_к - \rho_п)/\rho_к$ – приведенное отклонение плотности (жидкой $\rho_ж$ и паровой $\rho_п$ фаз соответственно) от критического значения $\rho_к$ (параметр порядка); β_i=β_0,β_1,β_2… – критические показатели; B_i=B_0,B_1,B_2… – коэффициенты.

Существует множество вариантов уравнения (1), отличающиеся выражениями для параметра порядка ω и числом членов разложения в его правой части, но с близкими значениями β_0 (0.3–0.5), полученными для жидких систем на основе различных теоретических модельных представлений и экспериментально [6-13]. Так же известно, что величина критических показателей зависит от размерности пространства и числа компонентов параметра порядка [14].

Для описания экспериментальных данных p_s,ρ_s,T_s-зависимости вдоль КС в интервале температур 459.15–536.15 К и симметричной ее части (τ=0–0.01) в данной работе использованы уравнения [7]:

$$\rho_{ж,п} = \rho_к\left(1 \pm B_0\tau^{\beta_0} + B_1\tau^{\beta_1} \pm B_2\tau^{\beta_2} + \cdots\right) \qquad (2)$$

$$(\rho_ж - \rho_п)/2\rho_к = B_0\tau^{\beta_0} + B_2\tau^{\beta_2} + B_4\tau^{\beta_4} + \cdots. \qquad (3)$$

Здесь: β_0–критический показатель, определяющий форму КС при приближении температуры к критической $T \to T_к$; β_i–учитывают отклонения формы КС от симметрии относительно КТ; B_i –коэффициенты.

При обработке экспериментальных данных по уравнениям (2) и (3) величину β_i меняли в интервале 0.3–0.5, а параметр B_i использовался как подгоночный. Они описывают адекватно данные для н-пропанола при β_0=0.365 и B_0=1.821 с погрешностью менее 1% (рис.5).

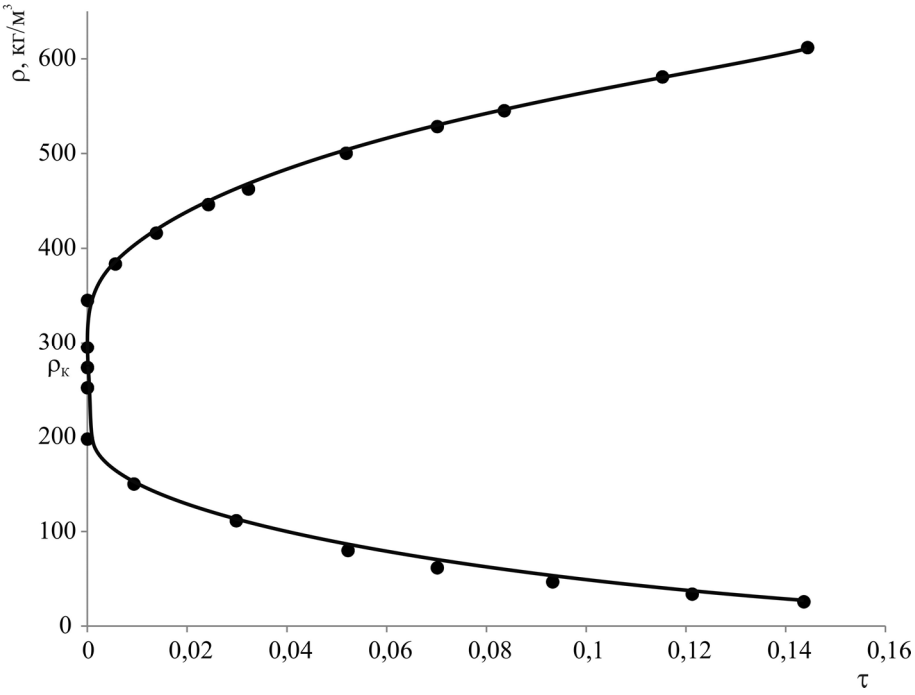


Рис.5. Зависимость плотности жидкой и паровой фаз от приведенного отклонения температуры τ н-пропанола во всем исследованном интервале. Сплошная линия – расчет по уравнению (2), точки – эксперимент

Литература:

1. Национальный институт стандартов и технологий США (NIST): http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/

2. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
3. *Голубев И.Ф., Васильковская Т.Н., Золин В.С.* Экспериментальное исследование плотности алифатических спиртов в широком диапазоне температур и давлений. // ИФЖ. 1980. Т.38. С. 399-401.
4. *Базаев Э.А., Базаев А.Р., Абдурашидова А.А.* Экспериментальное исследование критического состояния водных растворов алифатических спиртов // ТВТ. 2009. Т 47, №2, С.215-220.
5. *Джаппаров Т.А., Базаев А.Р.* Исследование термической стабильности водных растворов алифатических спиртов // Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т.19, №6, С.793-798.
6. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 419с.
7. *Шиманский Ю.И., Шиманская Е.Т.* // ЖФХ. 1996. Т.70. №3. С.443.
8. *Шиманская Е.Т., Шиманский Ю.И.* // ЖФХ. 1992. Т.66. №4. С.1054.
9. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. –М.: Наука, 1987. 271 с.
10. *Alekhin A.D.* // Journal of Molecular Liquids. 2005. V.120. P.43.
11. *Новиков И.И.* // Докл. АН СССР. 1994.Т.335. №3. С.308.
12. *Шелудяк Ю.Е., Рабинович В.А.* // ТВТ. 1993.Т.31. №6. С.915.
13. *Поташинский А.З., Покровский* В.Л. Флуктационная теория фазовых переходов М.: Наука. 1982. 382 с.

ФОРМУЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ВЯЗКОСТИ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ

Магомедов У.Б.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр. И.Шамиля, 39-а; e-mail: m_umahan@rambler.ru

Представлена обобщённая формула для получения данных о теплопроводности водных растворов солей вблизи линии насыщения, в интервалах температур 273–473 К, давлений 0,1–10 МПа и концентраций 0–25 % масс. и формулы для вязкости и теплопроводности при высоких параметрах состояния. Получены новые данные.

Информация о теплофизических свойствах воды и водных растворов неорганических веществ необходима в расчётах: при конструировании теплообменных аппаратов для геотермальной энергетики; для эффективного воздействия при добыче и эксплуатации подземных геотермальных вод; при выщелачивании ценных компонентов из рудного сырья; при создании оптимальных установок для выращивания кристаллов.

На основе имеющегося и вновь полученного материала разработаны новые обобщённые формулы, которые позволяют прогнозировать кинетические свойства воды и водных растворов солей в неисследованных областях при различных параметрах состояния.

Для водных растворов бинарных и многокомпонентных неорганических веществ Ридель [2, 3] предложил формулу для определения коэффициента теплопроводности водных растворов солей, кислот и щелочей при температуре 293 К

$$\lambda^{P}_{(N,T=293)} = \lambda^{B}_{(T=293)} + 1.163\sum_{i} a_i N_i \,, \qquad (1)$$

1.163 – коэффициент перевода единицы измерения теплопроводности из ккал/(м · ч · град) в Вт/(м · К). Характерные коэффициенты (a_i) приведены в [2, 3], а здесь они представлены в табл.1.

Отметим, что $N=10\rho c/\mu$ [3], где N – концентрация электролита, моль/м^3 раствора; ρ – плотность раствора, кг/м^3; c – концентрация раствора, масс. %; μ – молярная масса вещества, кг/моль. Данные о плотности растворов различных водно-солевых систем и молярные массы приведены в [4], а a_i – коэффициенты, характерные для каждого иона в табл.1.

Таблица 1. Доли a_i – увеличения коэффициента теплопроводности раствора вследствие увеличения концентрации иона i на 1 моль/л, которые определены Риделем на основе найденных экспериментально значений теплопроводности водных растворов электролитов (T = 293 К, принято a_i для $_{Na}{}^{+}$ = 0.0000) [2, 3]

Анион	a_i	Катион	a_i
OH^-	+ 0.0180 [3*]	H^+	– 0.0078
F^-	+ 0.0018 [**]	Li^+	– 0.0030 [**]
Cl^-	– 0.0047	Na^+	0.0000
Br –	– 0.0150	K^+	– 0.0065
I^-	– 0.0236	NH_4^+	– 0.0100 [4*]
NO_2^-	– 0.0040	Mg^{2+}	– 0.0080

NO_3^-	– 0.0060	Ca^{2+}	– 0.0005
ClO_3^-	– 0.0122 *	Sr^{2+}	– 0.0034
ClO_4^-	– 0.0150 *	Ba^{2+}	– 0.0066
BrO_3^-	– 0.0122 *	Ag^+	– 0.0090 *
CO_3^{2-}	– 0.0065 3*	Cu^{2+}	– 0.0140 4*
SiO_3^{2-}	– 0.0080 *	Zn^{2+}	– 0.0140 4*
SO_3^{2-}	– 0.0020 *	Pb^{2+}	– 0.0080 4*
SO_4^{2-}	+ 0.0010	Co^{2+}	– 0.0100 *
$S_2O_3^{2-}$	– 0.0070 3*	Al^{3+}	– 0.0280 *
CrO_4^{2-}	+ 0.0010 *	Th^{4+}	– 0.0375 *
$Cr_2O_7^{2-}$	– 0.0137 *		

Примечания: * – значение a_i определено на основе экспериментальных данных только по одному раствору и не вполне надёжно; ** – возможны отклонения в области высоких концентраций; 3*– можно применять к концентрациям ниже 1 моль/л; 4* – значение ненадёжное (мало экспериментальных данных).

В работе [5] рассмотрена формула для расчёта теплопроводности водных растворов солей кислот и щелочей при температурах 293–373

$$\frac{\lambda^{B}_{(T)}}{\lambda^{B}_{(T=293)}} = \frac{\lambda^{Э}_{(N,T)}}{\lambda^{Э}_{(N,T=293)}}, \qquad (2)$$

Проведённые нами исследования показали, что формулу (2) можно представить как (3) и (4), если использовать значения теплопроводности воды и водных растворов электролитов вблизи линии насыщения при температурах 293–473 К, если вместо $\lambda^{Э}_{(N,T=293)}$ в формулу (3) подставить значение формулы (2), то получим формулу (4) – для расчёта теплопроводности водных растворов солей вблизи линии насыщения в интервалах температур 293–473 К и давлений 0.1–2 МПа.

$$\frac{\lambda^{B}_{(P_s,T)}}{\lambda^{B}_{(T=293)}} = \frac{\lambda^{Э}_{(P_s,N,T)}}{\lambda^{Э}_{(N,T=293)}} \qquad (3)$$

$$\lambda^{Э}_{(P_S,N,T)} = \frac{\lambda^{B}_{(P_S,T)}}{\lambda^{B}_{(T=293)}} \times (\lambda^{B}_{(T=293)} + 1.163\sum_i a_i N_i) = \lambda^{B}_{(P_S,T)}[1.000 + 1.938\sum_i a_i N_i] \qquad (4)$$

Отклонение расчётных значений теплопроводности водных растворов солей вблизи линии насыщения по формуле (4) от экспериментальных данных [5–7] составило менее 1.3 %, а от данных по формуле (1) при температуре 293 К менее 1 %.

Установлено приближённое равенство одноимённых отношений теплофизических величин вблизи линии насыщения для воды и водных растворов солей при одинаковых температурах – в условиях при $P_s \le P \le 10$ МПа, $333 \le T \le 473$ К и $0 \le c \le 25$ % (масс.)

$$\frac{\lambda(P \le 10, T)}{\lambda(Ps, T)} \approx \frac{\eta(P \le 10, T)}{\eta(Ps, T)} \approx \frac{\lambda(P \le 10, T, c \le 25)}{\lambda(Ps, T, c \le 25)} \approx \frac{\eta(P \le 10, T, c \le 25)}{\eta(Ps, T, c \le 25)} \qquad (5)$$

Численные значения одноимённых отношений теплофизических величин вблизи линии насыщения при одинаковых температурах можно принять как равные (разброс составляет менее 0,4 %) – по теплопроводности для интервалов температур 273–473 К и по вязкости для интервалов температур 333–473 К.

Равенством можно пользоваться при наличии достоверных данных о динамической вязкости водных растворов солей на изобарах $P_s \le P \le 10$ МПа при температурах $333 \le T \le 473$ К и концентрациях $0 \le c \le 25$ масс. %, но с ростом давления и температуры – равенство нарушается.

Таблица 2. Отношения одноимённых теплофизических величин вблизи линии насыщения

T К	$\frac{\lambda(P=10,T)}{\lambda(Ps,T)}$	$\frac{\eta(P=10,T)}{\eta(Ps,T)}$	$\frac{\lambda(P=10,T,c=20\%)}{\lambda(Ps,T,c=20\%)}$	$\frac{\eta(P=10,T,c=20\%)}{\eta(Ps,T,c=20\%)}$
273.15	1.007	0.987	1.007	0.987
293.15	1.008	0.996	1.008	0.996
313.15	1.008	1.001	1.008	1.001
333.15	1.008	1.005	1.008	1.005
353.15	1.008	1.007	1.008	1.007
373.15	1.009	1.009	1.009	1.009
393.15	1.009	1.011	1.009	1.011
413.15	1.010	1.012	1.010	1.012
433.15	1.011	1.013	1.011	1.013
453.15	1.012	1.014	1.012	1.015
473.15	1.013	1.015	1.013	1.016
523.15	1.012	1.016		
573.15	1.007	1.007		

Примечания: 1). В расчётах таблицы 2 использованы данные вблизи линии насыщения по теплопроводности воды из [1], а при P=10 МПа – табл. 3, или значения по формуле (1). 2). Данные динамической вязкости воды вблизи линии насыщения при P=10 МПа использованы – [8]. 3). Данные теплопроводности системы NaCl + H_2O вблизи линии насыщения при c=20 % и P=10 МПа – [20]. 4). Данные динамической вязкости системы KF + H_2O вблизи линии насыщения при c=20 % и P= 10 МПа – [10].

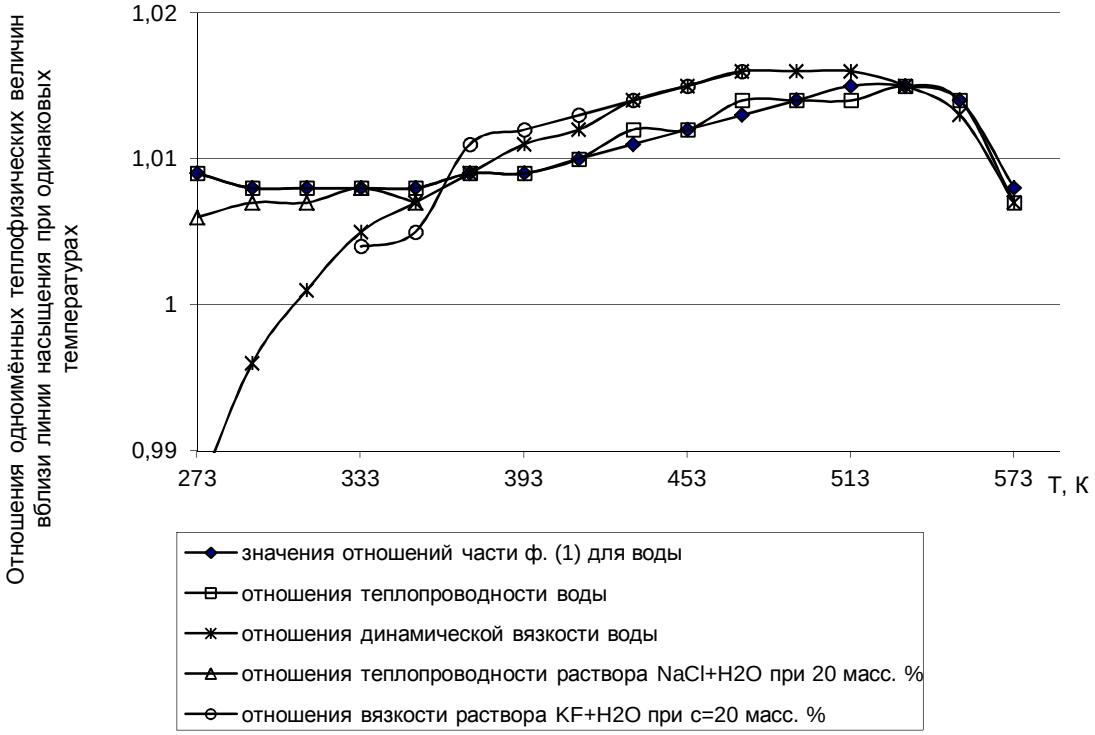


Рис.1. Отношения одноимённых теплофизических величин

На основе анализа данных теплопроводности табл.3 и плотности [22] обычной воды получено уравнение, которое связывает коэффициент

теплопроводности воды с плотностью при высоких давлениях и температурах до 473 К

$$\lambda(P,T) = \lambda(P_s,T)\left[1.700\frac{\rho(P,T)}{\rho(P_s,T)} - 0.7000\right] \qquad (6)$$

При составлении табл.3 по формуле (6) использованы значения теплопроводности воды вблизи линии насыщения из [1] и данные плотности воды [22].

Таблица 3. Значения теплопроводности воды по формуле (6)

T	Теплопроводность воды $\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м · К), при P, МПа					
К	P_s	20	40	60	80	100
273.15	565	574	584	592	601	609
293.15	601	610	619	627	636	644
313.15	631	640	649	658	666	674
333.15	652	662	670	679	688	696
353.15	669	679	689	698	707	716
373.15	679	690	701	710	720	729
393.15	685	697	708	719	729	738
413.15	686	699	711	723	734	744
433.15	682	696	710	722	735	745
453.15	674	690	705	718	731	743
473.15	663	680	697	713	727	740

Важное преимущество такого метода обобщения – то, что плотность исследуемого вещества находится с более высокой точностью и представляет собой менее трудоёмкую задачу, чем определение коэффициента теплопроводности.

Расчётные значения теплопроводности по формуле (6) согласуются с Международными данными [1] и с рекомендуемыми справочными данными [21] – 1 %.

Таблица 4. Плотность воды на линии насыщения [13]

t, ^{0}C	T, К	P, МПа	ρ', кг/м^3	ρ'', кг/м^3
0	273.15	0.0006	999.800	0.005
20	293.15	0.0023	998.203	0.017
40	313.15	0.0074	992.162	0.051
60	333.15	0.0200	983.187	0.138
80	353.15	0.0474	971.817	0.294
100	373.15	0.1014	958.313	0.598
120	393.15	0.1987	943.129	1.122
140	413.15	0.3615	926.097	1.966
160	433.15	0.6181	907.441	3.259
180	453.15	1.0026	886.997	5.158
200	473.15	1.5547	864.678	7.860
220	493.15	2.3193	840.195	11.614
240	513.15	3.3467	813.339	16.748
260	533.15	4.6921	783.638	23.708
280	553.15	6.4165	750.300	33.167
300	573.15	8.5877	712.149	46.168
320	593.15	11.284	667.067	64.599
340	613.15	14.600	610.687	92.764
360	633.15	18.667	527.844	143.968
365	638.15	19.822	496.130	166.500
370	643.15	21.043	450.045	202.143
373.95	**647.1**	**22.064**	**321.956**	**321.958**

Таблица 5. Значения $\left(1.700\frac{\rho(P,T)}{\rho(P_s,T)}-0.7000\right)$ – часть формулы (6)

T	Давление, МПа					
K	P_s	20	40	60	80	100
273.15	1,000	1.017	1.033	1.048	1.063	1.077
293.15	1.000	1.015	1.030	1.044	1.058	1.071
313.15	1.000	1.014	1.029	1.043	1.056	1.068
333.15	1.000	1.015	1.028	1.042	1.056	1.068
353.15	1.000	1.015	1.030	1.044	1.057	1.070
373.15	1.000	1.016	1.032	1.046	1.060	1.074
393.15	1.000	1.017	1.034	1.049	1.064	1.078
413.15	1.000	1.019	1.037	1.054	1.070	1.085
433.15	1.000	1.021	1.041	1.059	1.077	1.093
453.15	1.000	1.023	1.046	1.066	1.085	1.103
473.15	1.000	1.026	1.052	1.075	1.096	1.116

Примечания: 1. *P*s –давление на линии насыщения чистой воды, которое при температуре 473 К достигает 1.555 МПа, а вблизи линии насыщения (при эксперименте по теплопроводности) оно должно быть около 2 МПа; 2. При составлении табл. 5 использованы данные плотности воды [21].

На основе анализа данных плотности [21], теплопроводности чистой воды табл. 3 и экспериментальных данных теплопроводности водных растворов солей различных авторов [5–20] представлена новая обобщенная формула, с помощью которой можно получить значения теплопроводности минерализованных вод в интервалах температур 273–473 К, давлений 0,1–100 МПа и концентраций 0–25 масс. %

$$\lambda(P,T,c)=\lambda(P_s,T,c)\left[\left(1{,}700\frac{\rho(P,T)}{\rho(P_s,T)}-0{,}7000\right)-2{,}500\times10^{-8}PTc\right], \qquad (7)$$

а для чистой воды (c = 0) формула (7) примет вид формулы (6)

где $\lambda(P,T,c)$ – коэффициент теплопроводности раствора при давлении P (МПа), температуре T (К) и концентрации c (масс. %); $\lambda(P_s,T,c)$ – теплопроводность раствора вблизи линии насыщения при T и c; $\lambda(P,T)$, $\rho(P,T)$–теплопроводность и плотность воды при P и T; $\lambda(P_s,T)$, $\rho(P_s,T)$–теплопроводность и плотность воды вблизи линии насыщения при P_s и T, P_s–давление на линии насыщения; c % масс.; где c_i – концентрация i-й системы.

$$\eta_{(P,T,c)}=\eta_{(P_s,T,c)}\left[\left(1{,}700\frac{\rho^{в}(P,T)}{\rho^{в}(P_s,T)}-0{,}7000\right)-2{,}500\times10^{-8}PTc\right]+1{,}600\times10^{-4}\frac{P^{p}T^{p}}{P_1T_1}, \qquad (8)$$

а для чистой воды c=0 формула (8) примет вид формулы (9)

$$\eta_{(P,T)}=\eta_{(P_s,T)}\left(1{,}700\frac{\rho^{в}(P,T)}{\rho^{в}(P_s,T)}-0{,}7000\right)+1{,}600\times10^{-4}\frac{P^{в}T^{в}}{P_1T_1}, \qquad (9)$$

Выводы:

1. Исходя из формулы Риделя и разработанной нами равенства одноимённых отношений, представлена обобщённая формула, которая позволяет получать значения теплопроводности водных растворов солей вблизи линии насыщения в интервалах температур 273 –473 К, давлений 0.1–10 МПа и концентраций 0–25 % масс.
2. На основе анализа справочных данных теплопроводности и плотности обычной воды получено уравнение, которое связывает коэффициент теплопроводности воды с плотностью при высоких давлениях и температурах до 473 К.

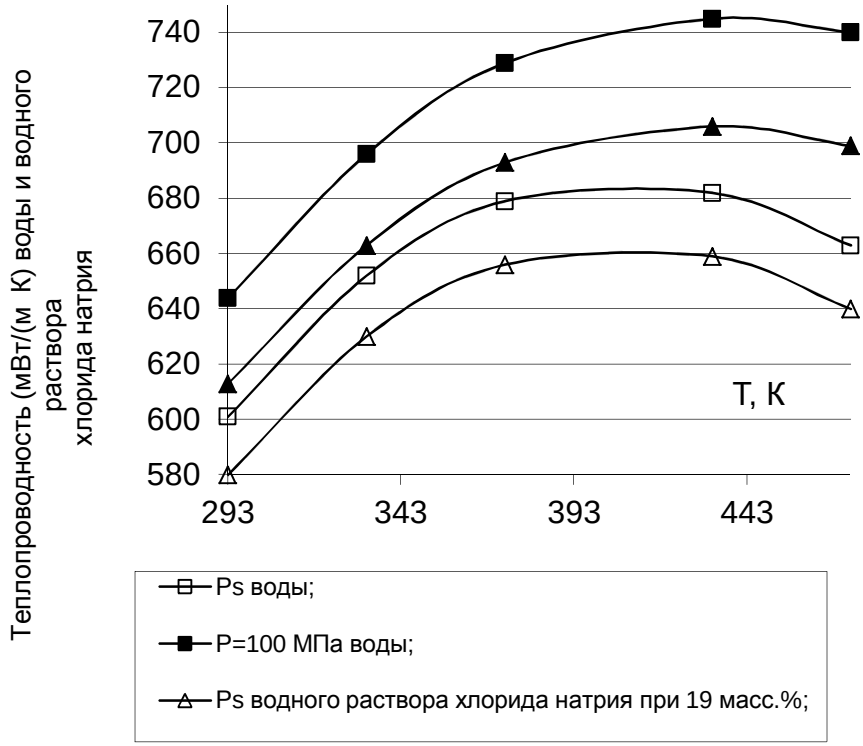


Рис.2. Изобары теплопроводности воды и водного раствора хлорида натрия при высоких параметрах состояния

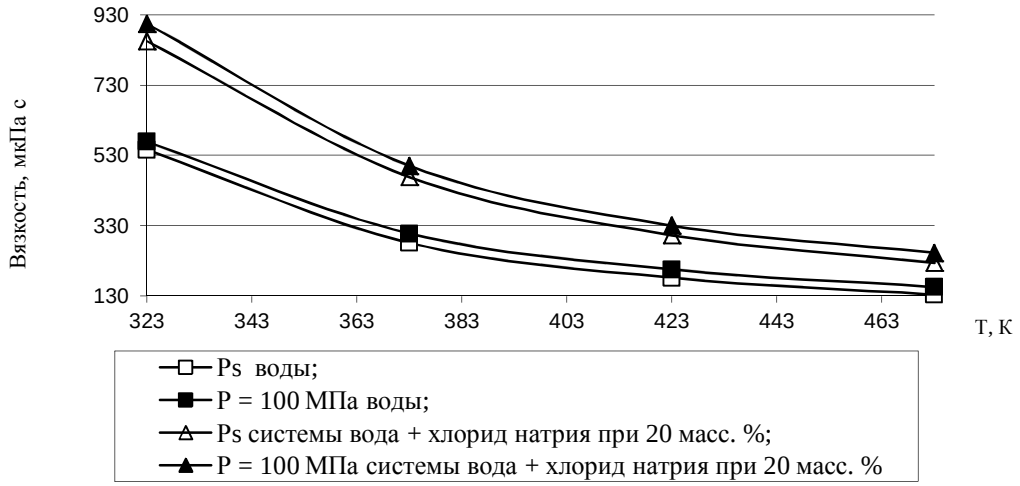


Рис.3. Изобары вязкости воды и системы H_2O+NaCl при высоких параметрах состояния

Таблица 6.

Т К	**Вязкость воды и водных растворов системы Ca(NO3)2 +H2O при Р, МПа**						
	2	**20**	**40**	**60**	**80**	**100**	
348,15	421,5	428,6	435,4	442,1	448,,4	454,4	5% раст
473,15	151,2	156.4	161,4	165,9	170,2	174,4	5% раст
348,15	594,5	603,0	611,0	619,0	625,7	632,6	20% рас
473,15	220,1	226,0	232,1	237,1	242,0	246,,7	20% рас
348,15	377,9	384.7	391,4	397,7	403,8	409,8	0 % вода
473,15	134,4	139,2	144,1	148,5	152,6	156,6	0 % вода

3. Получены значения $\left(1.700\frac{\rho(P,T)}{\rho(P_s,T)}-0.7000\right)$ части формулы (6).
4. Представлена обобщённая формула для получения данных по теплопроводности водных растворов солей в интервалах давлений 0,1 –100 МПа, температур 273 –473 К и концентраций 0–25 % масс.
5. Представлена обобщённая формула для получения данных по вязкости водных растворов солей в интервалах давлений 0,1 –100 МПа, температур 333 –473 К и концентраций 0–25 % масс.
6. Установлено, что изотермы теплопроводности и вязкости водных растворов солей представляют почти параллельные линии с осью давления, которые незначительно растут с ростом давления – (при росте давления от 0,1 до 100 МПа).
7. После того как удалось установить параллельность линий изотерм теплопроводности и вязкости, нам удалось представить совершенно новые идентичные обобщённые формулы, которые позволяют получать расчётные значения теплопроводности и вязкости водно-солевых систем.
8. Нам удалось определить зависимость физико-химических свойств растворённых солей на теплопроводность и вязкость.

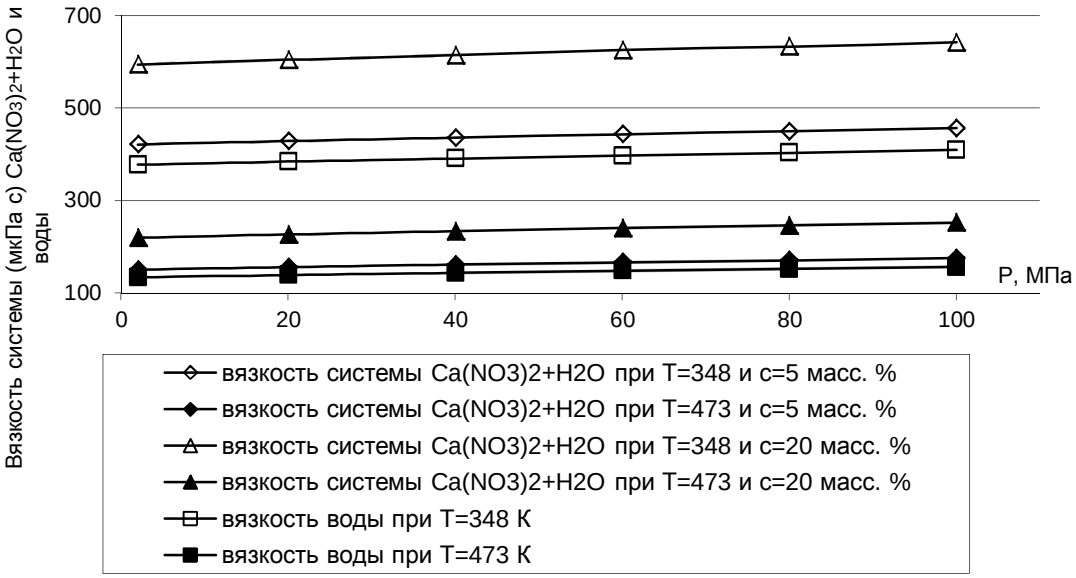


Рис.4. Изотермы вязкости воды и системы $Ca(NO_3)_2 + H_2O$

Литература:

1. Международные таблицы и уравнения для теплопроводности воды и водяного пара. Спр. // Теплоэнергетика. 1980. № 4. С. 70–74.
2. *Riedel L.* Wärmeleitfähigkeit von wäßrigen Lösungen starker Elektrolute // Chem. Ing. Techn. 1951. № 3. S. 59–64.
3. *Riedel L.* Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Natron-und Kalilauge verschiedener Konzentration und Temperatur // Chem. Ing. Techn. 1950. № 3. S. 54–56
4. *Гороновский И.Т, Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Пятое издание / Под общрей редакцией академика АН УССР А.Т. Пилипенко. Киев.: Наукова думка, 1987. 830 с.
5. *Варгафтик Н.Б., Осминин Ю.П.* Теплопроводность водных растворов солей, кислот и щелочей // Теплоэнергетика. 1956. № 7. С. 11–16.
6. *Бретшнайдер С.* Свойства газов и жидкостей / Перевод с польского. Под ред. Романкова П.Г. М. – Л.: Химия, 1966. 540 с.

7. *Капустинский А.Ф., Рузавин И.И.* Теплопроводность . водных растворов электролитов // Журнал физической химии.1955. Т. 29. № 12. С. 2222.
8. *Александров А.А., Григорьев Б.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: Справочник. М.: Издательство МЭИ. 1999. 168с.
9. *Ахундов Т.С., Гусейнов А.Г., Ишханов Ю.Б., Ахундов Р.Т.* Вязкость водных растворов хлористого натрия // Изв. вузов. Нефть и газ. 1990. № 7. С.65–68.
10. *Гусейнов А.Г., Искендеров А.И., Таиров А.Д., Ахундов Р.Т.* Вязкость водных растворов фтористых натрия и калия // Изв. вузов. Нефть и газ. 1990. № 11. С.63–65.
11. *Abdulagatov I.M., Zeinalova A.B. and Azizov N.D.* Viscosity of aqueous $Ni(NO_3)_2$ solutions at temperatures from (297 to 475) K and at pressures up to 30 MPa and concentration between (0.050 and 2.246) mol kg^{-1} // Journal of Chemical Thermodynamics. 2006. 38. 179–189.
12. *Abdulagatov I.M., Azizov N.D.* Viscosity of aqueous calcium chloride solutions at high temperatures and high pressures // Fluid Phase Equilibria. 2006. 240. 204–219.
13. *Azizov N.D.* Bulk Properties of the Aqueous Solutions of Barium Chloride // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2003. 76, No. 2. P. 450.
14. *Abdulagatov I.M., Azizov N.D.* Viscosity of aqueous LiI solutions at 293–523 K and 0.1–40 MPa // Thermochim. Asta. 2005. 439. 8–20.
15. *Abdulagatov I.M., Zeinalova A.B. and Azizov N.D.* Viscosity of the aqueous Ca $(NO_3)_2$ solutions at temperatures 298 to 573 K and at pressures up to 40 MPa // J. Chem. Eng. Data. 2004. 49. 1444–1450.
16. *Abdulagatov I.M., Zeinalova A.B. and Azizov N.D.* Experimental viscosity B-coefficients of aqueous LiCl solutions. Jornal of Molecular Liquids. 2006.126. 75-88.
17. *Abdulagatov I.M., Zeinalova A.B. and Azizov N.D.* Viscosity of aqueous Na_2SO_4 solutions at temperatures from (298 to 573) K and at pressures up to 40 MPa // Fluid Phase Equilibria. 2005. 227. 57–70.
18. *Зейналова А. Б., Искендеров А. И., Таиров А. Д., Ахундов Т. С.* Динамическая вязкость азотнокислого кальция // Изв. вузов. Нефть и газ. 1991. № 1. С.53.
19. *Abdulagatov I. M. and Azizov N. D.* Viscosity for Aqueous Li_2SO_4 Solutions at Temperatures from 298 to 575 K and Pressures up to 30 MPa // J. Chem. Eng. Data. 2003. Vol. 48, No. 6. Pp1549–1556.
20. *Эльдаров В.С.* Теплопроводность водных растворов натриевых солей // Журнал физической химии. 1986. Т. 60. № 3. С.603–605.
21. *Александров А.А., Григорьев Б.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: Справочник. М.: Изд-во МЭИ. 1999. 168с.
22. *Александров А.А.* Скелетная таблица удельного объема воды и водяного пара. Справочный материал // Теплоэнергетика. 1987. № 3. С.71–77.
23. *Амирханов Х.И., Адамов А.П., Магомедов У.Б.* Экспериментальное исследование теплопроводности простой и тяжелой воды при температурах 25–350 ^{0}C и давлениях 0.1–245.3 МН/м^2 // Инженерно-физический журнал. 1975. Т. 29. № 5. С.825–832.
24. *Амирханов Х.И., Адамов А.П., Магомедов У.Б.* – Деп. Таблицы рекомендуемых справочных данных. Вода. Теплопроводность воды в диапазоне температур 25–200 ^{0}C и давлении 100–400 МПа / Всесоюзный научно-исследовательский центр по материалам и веществам Госстандарта СССР. М.: 1987. 10 с. – Деп. Во ВНИИКИ 10.06.87, № 370-кк. 87.
25. *Магомедов У.Б.* Теплопроводность водных растворов солей при высоких давлениях, температурах и концентрациях // Теплофизика высоких

температур. 1993. Т. 31. № 3. С.504–507.
26. *Abdulagatov I.M., Magomedov U.B.* Thermal Conductivity of Aqueous Solutions of NaCl and KCl at High Pressures // Inter. J.Thermophys. 1994. V.15. № 3. P.401–413.
27. *Магомедов У.Б.* Динамическая вязкость водных растворов электролитов и ее зависимость от плотности и теплопроводности // Теплофизика высоких температур. 1999. Т. 37. № 3. С.398–403.
28. *Магомедов У.Б.* Теплопроводность бинарных и многокомпонентных водных растворов неорганических веществ при высоких параметрах состояния // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39. № 2. С.241.
29. *Magomedov U. B., Alkhasov A. B.* Thermal Conductivity of Aqueous Solutions of Salts for High Parameters of State // Thermophysics and Aeromechanics, 2006, Vol. 13, No. 4. P.585–590.
30. *Магомедов У.Б., Магомедов М.М-Ш.* Динамическая вязкость водных растворов солей при высоких давлениях, температурах и концентрациях // Естественные и технические науки. 2009. № 4(42). С.23–26.
31. *Алхасов А.Б., Магомедов М. М-Ш., Магомедов У.Б.* Вязкость воды и водных растворов солей // Естественные и технические науки. 2009. № 6(44). С.59–63.
32. *Алхасов А.Б., Магомедов М.М-Ш., Магомедов У.Б.* Теплопроводность водных растворов солей вблизи линии насыщения // Естественные и технические науки. 2010. № 4(48). С.29–32.
33. *Магомедов М.М-Ш., Магомедов У.Б.* Теплопроводность воды и водных растворов солей // Естественные и технические науки. 2011. № 3(53). С.54.
34. *Магомедов У.Б., Алхасов А.Б.* Текучесть водных растворов солей // Естественные и технические науки. 2013, №1. С.44–47.
35. *Алхасов А.Б., Магомедов У.Б., Алиев М.М., Магомедов М.М–Ш.* Текучесть водных растворов солей лития // Естественные и технические науки. 2013, 2. С.53–56.

СПЕКТР ЗНАЧЕНИЙ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОМАССОПЕРЕНОСА В ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ КАК ОТРАЖЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ВОЗРОЖДЁННЫХ ВОД ПРИ ЭПИГЕНЕЗЕ (НА ПРИМЕРЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА)

Алхасов А.Б., Гусейнов А.А.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И. Шамиля, 39а; e-mail: guseinov_abdulla@mail.ru

Представлены результаты интерпретации результатов исследования ионной электропроводности глинистого минерала монгтмориллонита, являющегося слоистым силикатом, содержащим в кристаллической решётке гидроксилы ОН и молекулы воды H_2O в межслоевом пространстве, в плане формирования возрождённых вод. Показано, что спектр значений энергии активации электропроводности отражает различные температурные стадии выделения воды из неэквивалентных кристаллографических позиций минерала.

Экспериментальные исследования различного вида минералов и горных пород показывают, что их электропроводность является одним из наиболее чувствительных индикаторов влияния температурного воздействия и происходящих при этом физико-химических процессов. Глубинные зоны земной коры и верхней мантии повышенной электропроводности являются также зонами повышенных температур, и наоборот. Это даёт принципиальную возможность оценивать абсолютные температуры, исходя из данных об удельной проводимости и руководствуясь некоторой петрологической моделью. В качестве примера рассмотрим изменение электропроводности в разрезе земной коры, как информативного параметра распределения температуры с глубиной. Вертикальное распределение электропроводности пород геосфер Земли определяется рядом факторов, главными из которых являются удельная электропроводность геологической среды, температура, флюидный режим и т.д. При рассмотрении “сухих” моделей на первое место выступает стандартный геоэлектрический разрез, который предполагает плавное увеличение электропроводности с глубиной. Мы сопоставили результаты наших лабораторных исследований биотитов с зависимостью удельной электропроводности земной коры, построенной авторами [1] с использованием стандартного разреза и платформенной геотермы (рис. 1). Для наглядности картины приведены соответствующие температурам в земной коре глубины. Распределение температуры с глубиной соответствует данным [2].

Значения электропроводности при температурах порядка 1000 °С, полученные для большинства образцов исследованных биотитов, составляет примерно 10^{-4} $Ом^{-1}см^{-1}$. Этот параметр соответствуют условиям, близким к нижней границе литосферы, где температура близка к солидусу. Согласно [1], это значение электропроводности является важным электрическим репером границы между литосферой и астеносферой.

Хотя интервалу изменения температуры от 400 до 1000 °С стандартного разреза соответствует перепад давления в 3×10^9 Па, или в 30 кбар, характер изменения удельной электропроводности биотитов, измеренный при нормальном давлении, такой же. Этот результат согласуется с выводами авторов [1] относительно лерцолитов, который подтверждает предположение о слабом влиянии давления на электропроводность кристаллического вещества литосферы.

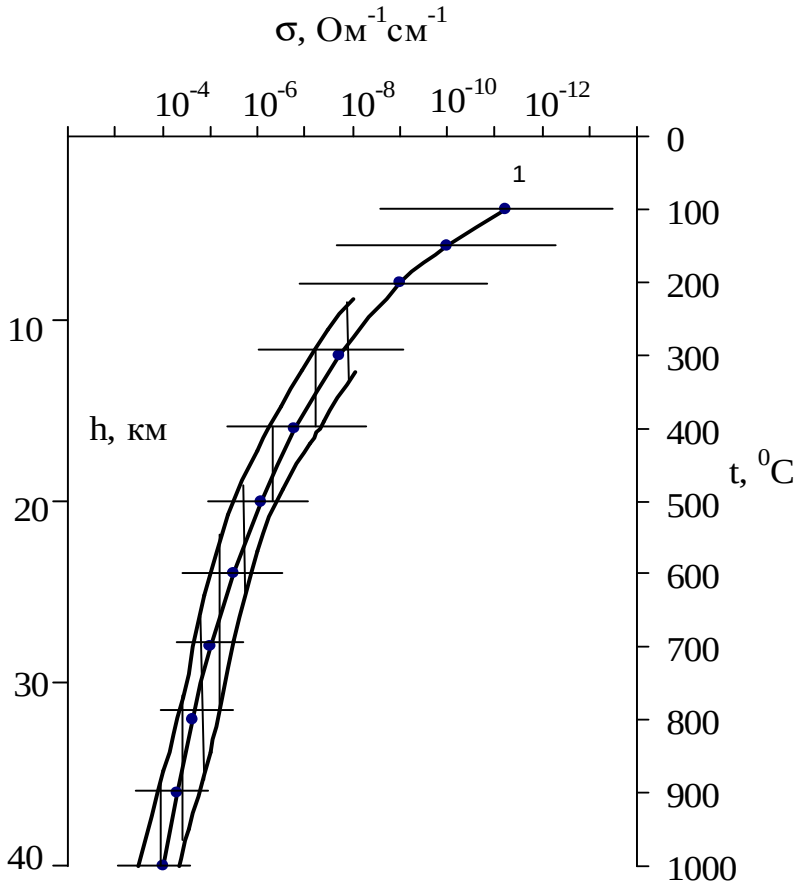


Рис.1. Сопоставление данных по электропроводности биотитов с зависимостью электропроводности кристаллического вещества литосферы, построенной авторами [1] с помощью стандартного геоэлектрического разреза

Ясно, что приведённый материал, рассматривающий “сухую” модель земной коры, наиболее информативен при решении проблем освоения петротермальной энергетики.

Как отмечено выше, электропроводность является также чутким индикатором происходящих в минералах и горных породах при тепловой активации физико-химических процессов, поэтому результаты таких исследований крайне важны с точки зрения получения кинетических параметров этих превращений при температурном воздействии, так как основные процессы преобразовании минерального вещества Земли происходят посредством диффузионного механизма, а в основе ионной электропроводности минералов и диффузии в них лежат одни и те же элементарные процессы.

Для детализации этой обобщённой картины проводят исследования электропроводности различного вида минералов и горных пород. Большое значение в этом плане имеет изучение слоистых силикатов, содержащих в своей структуре гидроксил OH^-, которые распространены как во всём разрезе земной коры, так и в мантии. О большом значении слоистых силикатов для наружной оболочки Земли свидетельствует следующее. Как показывают исследования фундаментальной характеристики минерального вещества – распределения их по сингониям [3], минеральный мир литосферы Земли является низкосимметричным, главным образом моноклинным, что обусловлено наличием в ней значительного

количества минералов, содержащих гидроксил OH^-, или гидроксил OH^- в сочетании с молекулами H_2O; низкую симметрию водных минералов можно объяснить структурной асимметричностью входящих в них групп OH^- и H_2O [4]. Такое широкое распространение содержащих OH^- и H_2O минералов (согласно[5] 58% от общего числа 3844 видов) связано главным образом с наличием гидросферы, кислородсодержащей атмосферы и живых организмов [4].

В этом плане нами исследован монтмориллонит, широко распространённый в осадочных породах как аутигенный и терригенный глинистый минерал, относящийся к слоистым силикатам. Монтмориллонит является трехслойным минералом, в его кристаллической решетке на два тетраэдрических кремнекислородных слоя приходится один алюмо-кислородно-гидроксильный слой. Состав этих слоев вследствие изоморфных замещений не постоянен. Результирующий отрицательный заряд слоев компенсируется обменными катионами K, Na, H, Ca и др., расположенными между этими слоями. Монтмориллониты характеризуются большим содержанием межслоевой воды, благодаря чему межплоскостное пространство по мере гидратации увеличивается, поэтому эти минералы, в отличие от слюд и каолинитов, обладают способностью набухать при смачивании. Число молекулярных слоев воды может меняться от одного до четырех и более, без особого порядка в их взаимном расположении. Таким образом, кристаллическая решетка монтмориллонита является подвижной. Состав монтмориллонита отображается формулой: $(Al, Mg)_2[Si_4O_{10}](OH)_2nH_2O$.

Для геотермальной энергетики монтмориллонит представляет интерес как один из главных источников происхождения подземных вод [6]. При постседиментационных преобразованиях монтмориллонита на глубинах 2 км и более протекают процессы разрушения гидроксила OH^- и выделения межслоевой воды, что приводит к образованию так называемых возрождённых вод.

Результаты исследования удельной электропроводности σ двух образцов монтмориллонита Леваши и Уллу-Чай (из осадочных месторождений Дагестана) в зависимости от абсолютной температуры T в интервале 100-1000 °C в виде функций $\lg \sigma = f(1/T)$ приведены на рис. 2. Полученные графики представляют собой семейство прямых, проявляющих изломы при характерных температурах. Прямолинейный характер зависимостей $\lg \sigma = f(1/T)$ на каждом из температурных участков свидетельствует о выполнении экспоненциального закона зависимости удельной ионной электропроводности от температуры

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_0 / kT),$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_0 – энергия активации электропроводности, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Наблюдается спектр значений энергии активации электропроводности в монтмориллонитах в исследуемом интервале температур. Для всех исследованных образцов минерала прослеживаются общие закономерности в изменении зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$, а именно наличие трех основных температурных областей I, II и III, характерных, для ионной проводимости кристаллов, согласно общей схеме 3 на рис.2 [7]. Такое разделение обусловлено различными механизмами взаимодействия дефектов кристаллической решётки минералов, анализ этих механизмов в монтмориллонитах является предметом отдельного рассмотрения. Интересующие нас процессы выделения воды из монтмориллонитов соответствуют, главным образом, температурной области III.

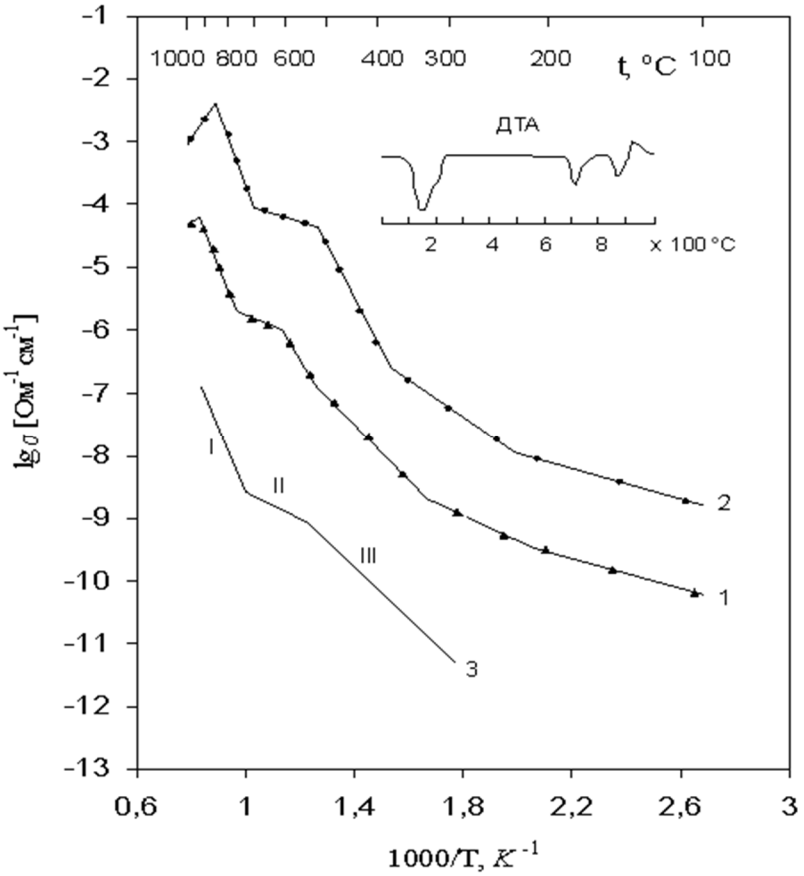


Рис.2. Зависимость электропроводности монтмориллонитов от температуры:
1 – Леваши; 2– Уллу-Чай; 3 – общая схема. ДТА – термограмма (дифференциальный термический анализ) образца Уллу-Чай

Проанализируем изменение зависимости lg σ = f(1/T) для монтмориллонитов последовательно по мере повышения температуры на примере образца Леваши. В низкотемпературной области III до температур порядка 210 °C наблюдается участок с минимальной энергией активации E_0 = 0,24 эВ, далее следует излом, после которого следует участок электропроводности с энергией активации E_0 = 0,50 эВ. Анализ результатов исследования межслоевой воды в монтмориллонитах различными методами анализа показывает [8, 9], что межслоевая вода находится в двух состояниях, которым соответствуют энергии активационных барьеров 0,25 эВ и 0,56 эВ. Отсюда можно заключить, что на первом этапе, примерно до 210 °C, электропроводность взаимосвязана с процессом выделения межслоевой воды из первого энергетического состояния. При достижении температуры 210 °C начинается выделение воды из второго состояния, на этом участке осуществляется проводимость с E = 0,50 эВ.

На рис.2 также приведена полученная нами термограмма ДТА (дифференциальный термический анализ) образца Уллу-Чай, типичная для монтмориллонитов, на которой наблюдаются три эндотермических и один экзотермический эффекты, которые, согласно [10], имеют следующие характеристики: 1) с максимумом при 150 °C (поэтапное выделение слабосвязанной межпакетной воды), 2) при 730 °C (выделение гидроксильной воды), 3) при 870°C (окончательное разложение безводного монтмориллонита), и 4) экзотермический эффект при 920°C, соответствующий температуре кристаллизации шпинели.

На термограмме ДТА монтмориллонита (рис. 2) процессы постадийного выделения воды из структуры минерала проявляются в виде одного интегрального эндотермического эффекта в интервале 120-250 °С. Наблюдаемое на графиках электропроводности в этом интервале температур возрастание энергии активации электропроводности при этих процессах от 0,24 эВ до 0,50 эВ можно объяснить сужением межслоевого пространства в минералах в результате, как показано в [8], выхода воды из структуры при термическом воздействии.

Процесс дальнейшего выхода из межслоевого промежутка молекул воды, координирующих обменные катионы, и удаление поверхностных гидроксильных групп ОН в виде воды [8] отражаются на графике $\lg \sigma = f(1/T)$ как следующий излом после 330 °С. Определенная из экспериментальных результатов энергия активации электропроводности возрастает при этом до 0.86 эВ. Это скорей всего обусловлено тем, что в связи с выходом воды при нагревании монтмориллонитов до 500 °С базальное межплоскостное расстояние уменьшается, согласно данным [9], примерно до 9.6-10 Å, в зависимости от природы межслоевого катиона. Уменьшение межатомных расстояний при этом должно привести к возрастанию энергии решётки и к возрастанию энергии активации. Наиболее значительно этот процесс протекает в монтмориллоните Уллу-чай, в котором энергия активации проводимости на рассматриваемом интервале температур возрастает до величины 1.90 эВ.

При температуре 560 °С на графике монтмориллонита Леваши следует небольшой излом, который, скорее всего, обусловлен происходящим, согласно [8], образованием внутри вакантных октаэдров трехэтажного слюдяного слоя новых молекул H_2O за счет соединения двух, находящихся в транс-вершинах вакантного октаэдра групп ОН, и выхода этой воды из структуры.

Здесь необходимо отметить следующее: если в слюдах изломы в области проводимости III обусловлены процессом дегидроксилации, связанного с выделением атомов водорода [11], то в монтмориллоните имеет место выход молекулярной воды, а не водорода. Действительно, в результате исследований установлено, что определённое количество водорода выделяются при нагревании биотитов и флогопитов в вакууме при температурах, соответствующих области III при электропроводности [11], чего не наблюдается для монтмориллонитов.

Все отмеченные выше особенности изменения электропроводности происходят и в образце Уллу-Чай, при этом наблюдаемые вариации величин энергии активации и температур характерных изломов на линиях электропроводности обусловлены индивидуальными кристаллохимическими особенностями образца минерала.

Таким образом, характер изменения зависимости электропроводности монтмориллонитов от температуры полностью отражает все происходящие в минерале при тепловой активации физико-химические процессы, в результате которых происходит выделение воды из минерала, что является основой формирования возрождённых вод.

Вопросом преобразования глинистых минералов при катагенезе и выделения воды при этом занимались многие исследователи. На основании экспериментальных данных и материалов геологических исследований Н.И. Хитаров и В.А. Пугин показали, что преобразование монтмориллонита в гидрослюду с выделением межслоевой воды может иметь место в широком диапазоне глубин в зависимости от геотермических условий [12]. Разработанная этими авторами и дополненная А.А. Карцевым [13] схема возможного сохранения и преобразования монтмориллонита в зависимости от геотермического градиента

приведена на рис.3.

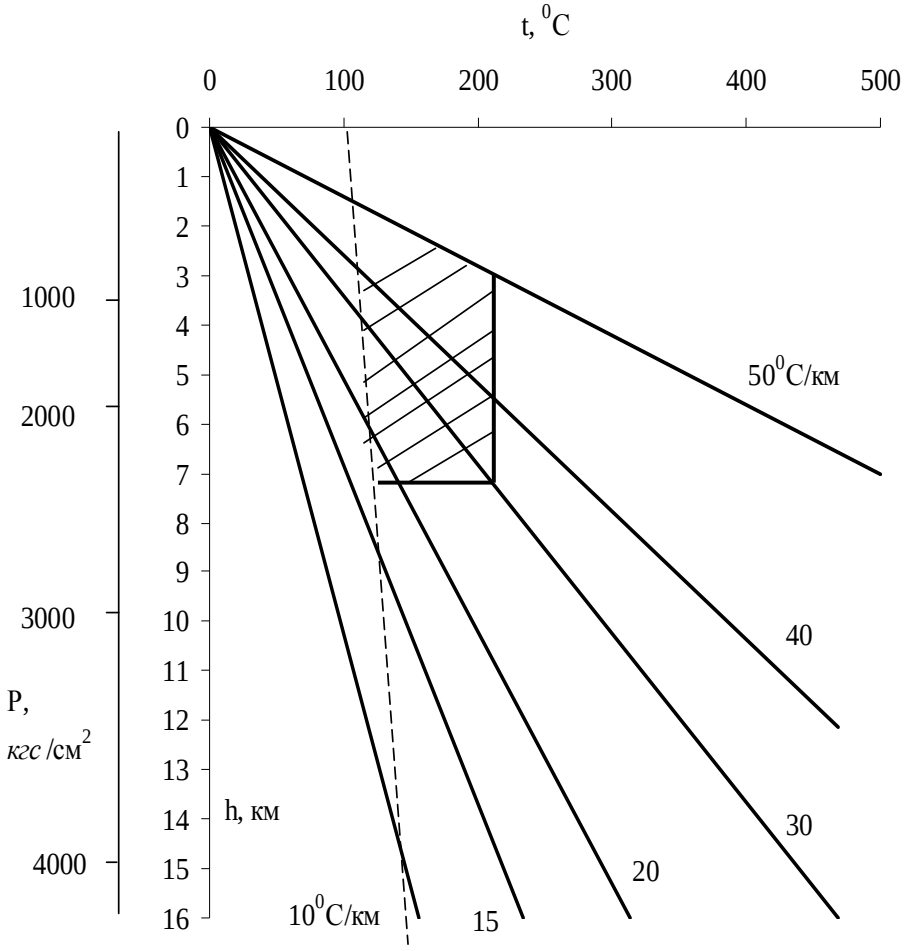


Рис.3. Схема зональности превращения монтмориллонита в гидрослюду по данным [12, 13]. Штриховая линия – граница зон устойчивости гидрослюды и монтмориллонита. Заштрихованная область – поле гидрослюдизации монтмориллонита в осадочных бассейнах

Зафиксированное нами по данным электропроводности выделение воды из монтмориллонита в температурной области 200-300 °С в могут происходить в достаточно широком диапазоне геотермических градиентов. Высокотемпературные стадии выделения воды могут иметь место, согласно рис. 3, в областях с достаточно высоким геотермическим градиентом. Необходимо отметить, что количество возрождённой воды, выделяющейся при дегидратации монтмориллонитов, может на порядок превышать объём воды в смежных с глинами коллекторах [6, 13].

Литература:

1. *Ваньян Л.Л., Шиловский П.П.* Глубинная электропроводность океанов и континентов. М.: Наука. 1983. 88 с.
2. *Моисеенко У.И., Смыслов А.А.* Температура земных недр. Л.: Недра. 1986. 186с.
3. *Юшкин Н.П., Шафроновский И.И., Янулов К.П.* Законы симметрии в минералогии. Л.: Наука. 1987. 335 с.
4. *Чесноков Б.В.* Моноклинность минерального мира литосферы земли– следствие наличия в его составе «водных» минералов // Доклады АН. 2000. т. 370. № 6. С.801-802.

5. *Флейшер М.* Словарь минеральных видов. М.: Мир. 1990. 204с.
6. *Алхасов А.Б.* Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2008. 376 с.
7. *Лидьярд А.* Ионная проводимость кристаллов. М.: Изд-во иностр. литературы. 1962. 220 с.
8. *Malhotra V. M., Ogloza A.A.* FTIR spectra of hydroxyls and dehydroxylation kinetics mechanism in montmorillonite // Phys. and Chem. Miner. 1989. v. 16. № 4. P. 386-393.
9. *Калиниченко А.М., Литовченко А.С., Матяш И.В., Польшин И.В., Иваницкий В.П.* Особенности кристаллохимии слоистых алюмосиликатов по данным радиоспектроскопии. Киев: Наукова думка. 1973. 108с.
10. *Лазаренко Е.К.* Курс минералогии. М.: Высшая школа. 1963. 560 с.
11. *Гусейнов А.А.* Взаимосвязь термических процессов окисления железа и дегидроксилации с ионной проводимостью в железо-магнезиальных слюдах // Геохимия. 1999. № 1. С. 95-98.
12. *Хитаров Н.И., Пугин В.А.* Монтмориллонит в условиях повышенных температур и давлений // Геохимия. 1966. № 7. С. 790-795.
13. *Карцев А.А.* Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М.: Недра. 1972.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МКС В ЦИФРОВОМ ФОРМАТЕ

Дибиров Я.А.[1], Искендеров Э.Г.[1], Алиев М.М.[2]

[1]*Филиал ФГБУН Объединенный Институт высоких температур РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр. Шамиля, 39а, e-mail:jakhya@yandex.ru*

[2]*ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т Шамиля, 39а.*

С целью существенного упрощения классического варианта функциональной схемы установки дифференциально-термического анализа предложена принципиально новая схема установки термического анализа с применением аналогово-цифрового преобразователя (АЦП) отечественного производства, подключенная к персональному компьютеру. Для непрерывной записи термограммы в реальном времени разработана специальная программа «График ДТА 1.0», являющаяся оболочкой к программному обеспечению, поставляемому с АЦП. Данная установка позволяет получить высокоточные результаты экспериментальных данных в цифровом формате и дает возможность полностью автоматизировать их сбор и обработку.

Построение диаграмм состояний многокомпонентных систем (МКС), без которого невозможно получение новых композитных материалов с заданными свойствами, является в настоящее время исключительно важной и трудоемкой областью материаловедения. Основой инструментального обеспечения исследований МКС с целью получения картины их диаграмм состояний являются разные методы термического анализа, основанные на измерении какого-либо параметра системы как функции температуры или на определении количества выделенного или поглощенного в результате фазовых переходов, полиморфизма и реакций тепла [1 ÷ 3]. Из методов термического анализа сегодня широкое применение получил именно дифференциально-термический анализ (ДТА), который удобен для изучения структурных изменений, происходящих в веществах при повышенных температурах, когда другие методы мало пригодны [4].

Трудоемкость эксперимента на установках ДТА в классическом варианте в немалой степени обусловлена недостаточно высокой разрешающей способностью и большой инерционностью серийно выпускаемой аппаратуры. Одним из путей решения данной проблемы является применение современных аналогово-цифровых преобразователей (АЦП) в установках ДТА для усиления термоэдс, а также регистрации и автоматизированной обработки полученных данных и выдачи их в цифровом формате на экран персонального компьютера (ПК) в виде непрерывной записи разности температур анализируемого образца и эталона. Применение АЦП в установках ДТА позволяет не только существенно упростить функциональную схему традиционного варианта ДТА заменой ряда приборов и аппаратуры блоков управления и регистрации одним малогабаритным АЦП, но и повысить точность получаемых результатов экспериментальных данных [4]. Кроме того, подключение установки к ПК дает возможность полностью автоматизировать сбор данных экспериментов и их обработку.

Описание установки. Установка ДТА с применением АЦП и рабочей температурой до 1100 °С собрана в лаборатории № 302 филиала Объединенного института высоких температур РАН в Махачкале. Предлагаемая установка ДТА (рис. 1) состоит из силовой части, термоблока и АЦП, подключенного к ПК.

Сегодня на рынке предложен огромный выбор АЦП с различными

техническими параметрами отечественного и зарубежного производства. Из предложенного выбора, учитывая наличие необходимых для установки ДТА технических характеристик, и по стоимости для нашей установки был выбран аналогово-цифровой преобразователь *ЛА-2USB-14*, выпускаемый отечественным производителем ЗАО «РУДНЕВ-ШИЛЯЕВ». К положительным особенностям данного АЦП можно отнести и то, что он не требует внешнего питания, а также у него есть возможность подсоединения к любому компьютеру, имеющему интерфейс USB.

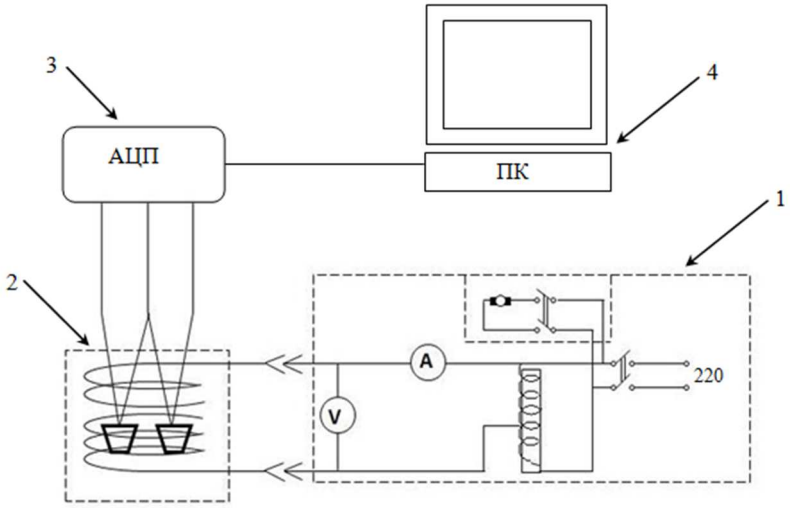


Рис.1. Функциональная схема установки ДТА с цифровой обработкой данных для температурного диапазона 50 ÷ 1100 ^{o}C. 1 – силовая часть; 2 – термоблок; 3 – аналогово-цифровой преобразователь *ЛА-2USB-14*; 4 – персональный компьютер

Подключение установки ДТА и подготовка к работе. Для подключения установки к персональному компьютеру и преобразования аналогового сигнала в цифровую форму использовался аналогово-цифровой анализатор *ЛА-2USB-14*. Обмен данными аналогово-цифрового преобразования между ПК и АЦП осуществляется через интерфейс USB.

После включения питания ПК с подключенным преобразователем необходимо выждать не менее 10 минут для выравнивания температуры в шахтной печи и получения достоверных результатов измерений. Для работы на установке ДТА нами разработана специальная программа *«График ДТА 1.0»*, написанная на языке Python версии 2.6, являющаяся оболочкой к программному обеспечению (ПО), поставляемому с *ЛА-2USB-14* ЗАО «РУДНЕВ-ШИЛЯЕВ», так как идущее с платой АЦП ПО не подходит для непрерывной записи разности температур в реальном времени.

Описание интерфейса программы установки ДТА. При запуске программы «*График ДТА 1.0*» открывается окно штатной программы «ADClab» с настройками.

Запуск записи термограммы осуществляется нажатием на кнопку «Старт». Программа *«График ДТА 1.0»* позволяет одновременно выводить на экран и в файл ПК информацию с термической, и дифференциальной термопар с заданным интервалом между отдельными точками измерения от долей секунд до нескольких секунд. Точки, обозначенные красным цветом, показывают показания дифференциальной записи термограммы, зеленым – температурной. Показания температурной термопары на экране монитора автоматически сдвигаются для того, чтобы температурная запись всегда находилась в зоне видимости исследователя. Через каждые три секунды слева от края окна программы

показывается температура в градусах Цельсия в печи (рис. 2). Через каждые три точки дифференциальной записи на экране фиксируется информация о номере текущей точки, температуре в градусах Цельсия и значении термоэдс термопары при данной температуре в милливольтах (рис. 2).

Калибровка термопар по реперным веществам. Перед проведением термического анализа исследуемых веществ необходимо провести калибровку термопар установки ДТА. Калибровка проводится для исправления отклонений в результатах, связанных с разбросом параметров термопар и их деградацией, вызванных конструктивными особенностями термоблока и разными условиями проведения эксперимента.

Тщательное проведение калибровки термопар по реперным веществам с точно определенными константами при соблюдении обычных условий проведения исследований позволяет обеспечивать высокую точность показаний термической записи термограммы. При калибровке термопар записывали кривые нагревания и охлаждения ряда веществ, рекомендованных в [1] и равномерно расположенных по всему интервалу рабочей температуры предлагаемой установки ДТА.

Результаты полученных значений термоэдс, соответствующих температурам плавления реперных веществ, для калибровки термопар по термическим константам [5 ÷ 7] приведены в табл. 1.

Таблица 1.Теплофизические константы реперных веществ и значения термоэдс для калибровки термопар установки ДТА

№	Реперное вещество	Темп-ра плавл., ^{0}C	Термоэдс, мВ	Энтальпия плавл., Дж/г
1	$LiNO_3$	253,0±0,5	1,904	370
2	$NaNO_3$	306,5±0,5	2,378	177
3	KNO_3	334,5±0,2	2,589	97
4	$PbCl_2$	495±3	3,944	86
5	Эвт. 45%KCl+55%Na_2SO_4 (масс. %)	517±3	4,211	
6	LiCl	610±2	5,118	466
7	Эвт. 30,5%NaCl+69,5% Na_2SO_4 (масс. %)	627±3	5,375	
8	KBr	734±1	6.641	214
9	KCl	771±1	7,067	353
10	NaCl	801±1	7,336	482
11	NaF	996±1	9,324	797
12	K_2SO_4	1069±3	10,035	211

По данным табл.1 была построена реперная кривая зависимости температуры термической термопары от термоэдс. Значения промежуточных между реперными веществами температур и соответствующие им величин термоэдс получены полиномиальной интерполяцией, где узлами интерполяции являлись значения термоэдс и соответствующие им значения температур по табл. 1. Полученная зависимость термоэдс от значения температуры по всему интервалу рабочей температуры заложена в программу *«График ДТА 1.0»*. Для каждой точки измерения на экран ПК автоматически выводится информация о значениях ее температуры и соответствующей термоэдс.

Проведение исследований по температуре. В качестве примера исследований по температуре на предлагаемой установке ДТА приведена запись термограммы кристаллизации расплава хлорида натрия (рис.2). Для этого

предварительно высушенную соль массой 0,3 г помещали в тигель, установленный на дифференциальной термопаре, и печь равномерно нагревалась до температуры 830 ^{o}C. За достижением заданной температуры можно проследить по записи температурной термопары термограммы нагрева на экране монитора ПК, для чего запускается запись термограммы нажатием на кнопку «Старт» программы *«График ДТА 1.0»*. Убедиться в том, что вся масса исследуемого вещества полностью расплавилась, можно и по появлению и завершению эндотермического пика на дифференциальной записи термограммы. После этого печь отключается, а запись термограммы не прерывается.

Процесс плавления и кристаллизации в цифровом формате записи термограммы имеет свои особенности. Как видно из рисунка, в начале и конце экзотермического пика на дифференциальной записи термограммы охлаждения, соответствующего кристаллизации хлорида натрия, проявляются отдельные маленькие полупики. На наш взгляд, это объясняется тем, что начало первого маленького полупика (точка 348, рис. 2) соответствует теоретической температуре кристаллизации (T_s), т.е. температуре, при которой значения свободных энергий жидкой и твердой фаз вещества имеют одно и то же значение ($F_ж = F_{тв}$). При этой температуре равновероятно существование вещества как в жидком, так и твердом состояниях. Фактическая кристаллизация начинается только тогда, когда этот процесс термодинамически выгоден системе, т.е. при условии $\Delta F = F_ж - F_{тв}$, для чего необходимо некоторое переохлаждение (точка 351, рис. 2), характеризуемое степенью переохлаждения: $\Delta T = T_ж - T_{кр}$ [8]. В нашем случае $\Delta T = 799 – 798 = 1$ ^{o}C. Этим же объясняется и маленький полупик в конце кристаллизации (от точки 376 до точки 381, рис. 2).

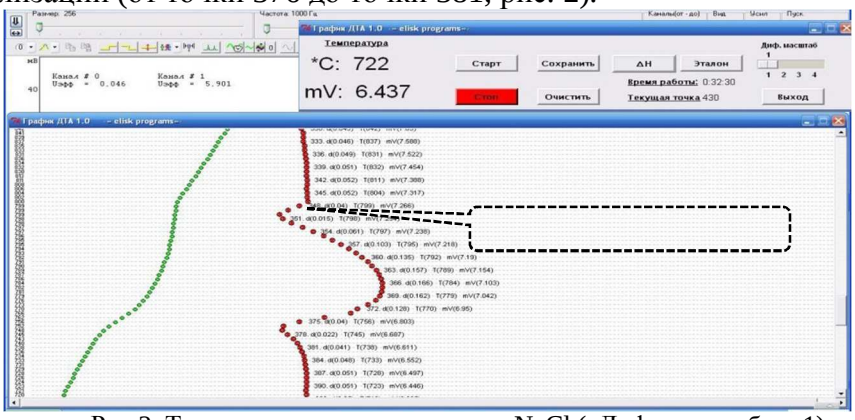


Рис.2. Термограмма кристаллизации NaCl («Диф. масштаб» = 1)

Подобно тому, как при затвердевании необходимо переохлаждение до фактической температуры кристаллизации, так и при плавлении происходит перегрев до достижения реальной температуры плавления.

Картина дифференциальной записи на термограммах кристаллизации как чистых индивидуальных веществ, так и их фаз в различных смесях идентичны.

Из вышеизложенного следует, что применение АЦП в установках ДТА позволяет с высокой точностью описывать реальные процессы, протекающие как при плавлении, так и при кристаллизации индивидуальных веществ и их смесей.

Кроме того, хотелось бы отметить, что программа *«График ДТА 1.0»* позволяет при необходимости увеличить «чувствительность» записи термограммы при помощи шкалы дифференциального масштаба (окошко «Диф. масштаб» в правом верхнем углу блока управления рис. 3). Шкала «Диф. масштаб» дает возможность увеличить геометрические размеры расстояний по горизонтали между каждой точкой умножением на указанные снизу окошка

«Диф. масштаб» значения (рис. 3).

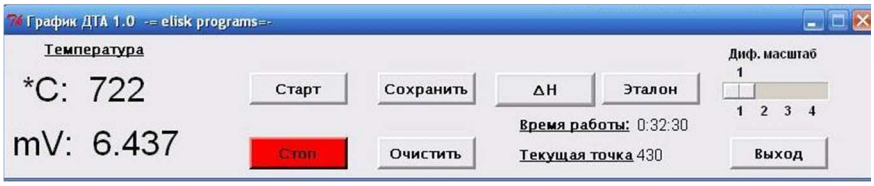


Рис. 3. Панель управления при дифференциальном масштабе, равном 1

Определение энтальпии фазовых переходов. Программа *«График ДТА 1.0»*, позволяет автоматически вычислять площади пиков эвтектических смесей исследуемых и эталонных веществ и соотнесения их с таблицей энтальпии фазовых переходов реперных (эталонных) веществ (табл. 1) для получения достоверных значений энтальпий фазовых переходов исследуемых смесей в соответствии с правилами проведения количественного ДТА. Расчет площади пиков программой производится по четырем точкам, выставляемым по пику таким образом, что образующийся произвольный четырехугольник, вершинами которого являются эти точки, и пик термограммы были максимально равновеликими фигурами. В программу заложена формула определения площади произвольного четырехугольника с заданными координатами вершин.

Для более точного определения площади пика термограммы необходимо иметь точное уравнение кривой пика. При таком подходе определение площади становится технически усложненной задачей даже для исследователя, владеющим основами высшей математики, т.к. почти каждый отдельный пик описывается своим отдельным (не присущим другим пикам) сложным математическим уравнением.

Определение энтальпии фазовых переходов исследуемого состава определяется по формуле [9], которая позволяет учитывать поправку на разность температур фазовых переходов эталона и образца:

$$\Delta H_{обр} = (\Delta H_{эт} \cdot S_{обр} \cdot (1+0{,}00052\Delta T)) / S_{эт},$$

где, $S_{обр}$ и $S_{эт}$, $\Delta H_{обр}$ и $\Delta H_{эт}$, ΔT – соответственно площади пиков (в пикселях), энтальпии плавления (кДж/кг) и разность температур плавления (^oC) образца и эталона.

В качестве примера определения теплоты плавления образца на предлагаемой установке приведем определение энтальпии плавления хлорида натрия. В качестве эталона возьмем соль бромида калия. Для этого расплавляем обе соли одинаковой навески и при одинаковых условиях. На полученном пике кристаллизации дифференциальной записи термограммы охлаждения эталона нажатием на кнопку «Выбор точек» выставляем вручную две точки на основании и две точки около вершины пика (эти точки обозначены желтым цветом на рис. 4). Нажатием на кнопку «Получить площадь» автоматически в окошке «Площадь» (в правом верхнем углу) выставляется значение площади четырехугольника в пикселах. Далее вводим в окошке «Состав» химическую формулу эталона (KBr) и в окошке ΔH – значение энтальпии плавления бромида калия по табл. (214,4 кДж/кг). Нажатием кнопки «Сохранить» вся это информация сохраняется в памяти программы.

После этого, точно как и для эталона, около пика дифференциальной записи термограммы охлаждения исследуемого состава (NaCl) выставляем вручную четыре точки для определения площади полученного четырехугольника (рис. 5). Затем с окошка выбора состава, где приведены все реперные вещества из табл. 1, выбираем подходящее по температуре эталонное вещество (KBr), после

чего нажатием на кнопку «Расчет ΔH» на экран выводится информация о теплоте плавления образца (в кДж/кг).

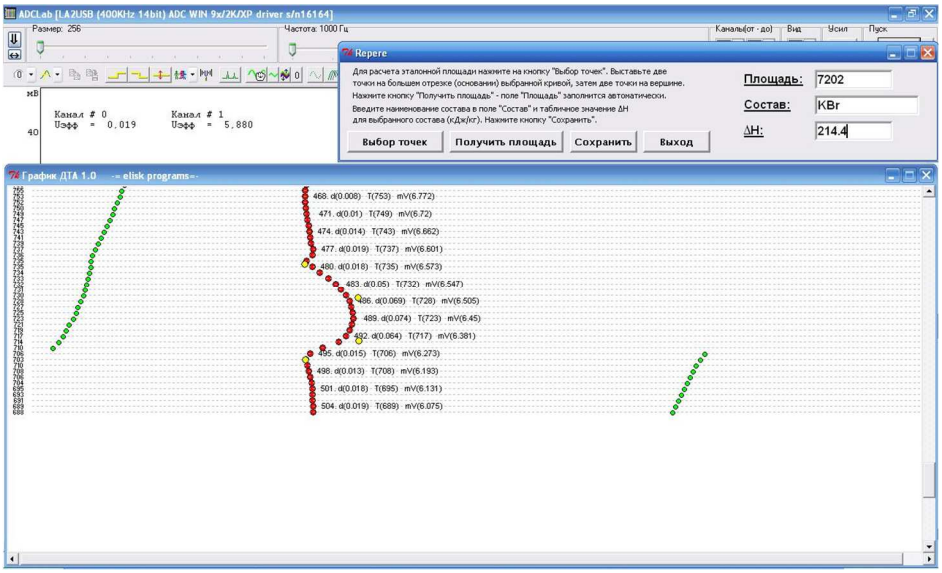


Рис. 4. Термограмма эталонного вещества при количественном ДТА

Разность между полученным нами значением теплоты плавления NaCl (486 кДж/кг, рис. 5) и его справочным значением (ΔH_{NaCl} = 482 кДж/кг, табл. 1) составляет менее 1%.

Вывод данных установки ДТА в графическом формате. Полученные в цифровом формате результаты термического анализа удобно представлять в различных документах в виде графического файла. Для этого на рабочем столе создается ярлык Screen_OCR папки, где сохраняются текстовые файлы с данными графика (текущая точка, температура в градусах Цельсия, термоэдс в милливольтах). При нажатии на кнопку «Сохранить» сохраняется любой фрагмент снимка, выбранного в программе термограммы.

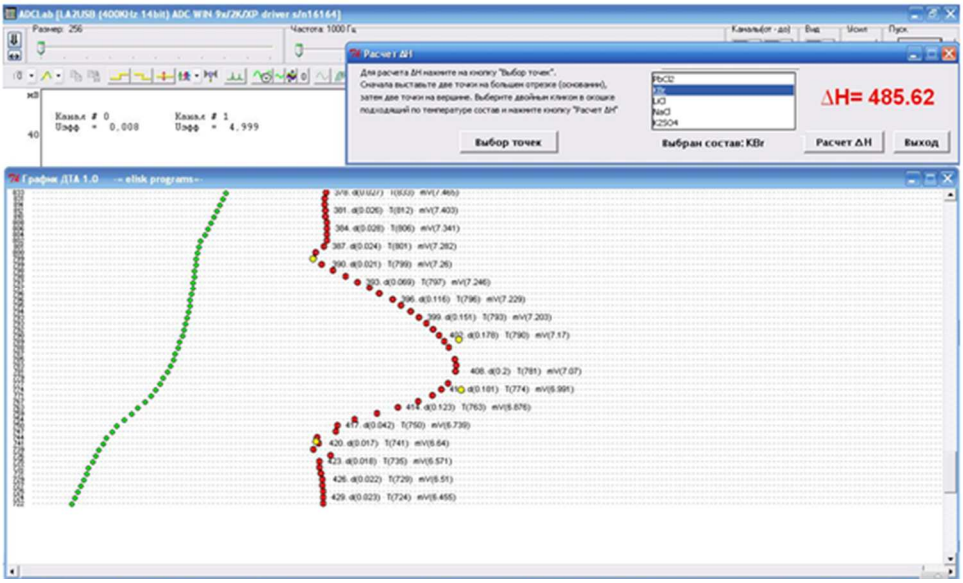


Рис. 5. Термограмма состава исследуемого вещества при количественном ДТА

Программа *«График ДТА 1.0»* не только позволяет получать графические файлы с заданным дифференциальным масштабом, но и дает возможность при необходимости увеличить размеры снимка в разы с сохранением всех пропорций.

Предлагаемая установка ДТА с применением АЦП позволяет в наиболее доступном варианте провести термический анализ МКС в цифровом формате с высокоточными значениями экспериментальных данных для выявления фазовых равновесий и определения значений энтальпий фазовых переходов полученных нонвариантных составов.

Литература:

1. *Егунов В.П.* Введение в термический анализ. Самара, 1996. 187 с.
2. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 527 с.
3. *Шестак Я.* Теория термического анализа. М.: Мир, 1987. 456 с.
4. *Юинг Г.* Инструментальные методы химического анализа. М.: Мир, 1989. 608с.
5. *Лидин Р.А*. Константы неорганических веществ: Справочник. М.: Дрофа, 2006. 685 с.
6. http://www .xumuk.ru›tdsv_poisk/search.php. Термодинамические свойства веществ.
7. Термические константы веществ // Вып. X. Ч. I. / Под ред. акад. В. П. Глушко. М.: ВИНИТИ ИВТ АН СССР. 1981. 635 с.
8. *Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И.* Материаловедение: Учебник для вузов. Изд. 4-е, переработ. и доп. СПб.: Химиздат, 2007. 784 с.
9. *Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г*. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 112 с.

О НЕКОТОРЫХ ПРОБЛЕМАХ ФИЗИКИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ПРИРОДЕ ТЕКУЧЕСТИ ВНЕШНЕГО ЯДРА ЗЕМЛИ

Магомедов М.Н.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: mahmag4@mail.ru

Предложено объяснение трех проблем физики высоких давлений: 1) фрагментации структуры кристалла при сильном сжатии; 2) переход структуры кристаллов от плотноупакованных и высокосимметричных упаковок к менее плотным и менее симметричным конфигурациям; 3) наличия максимума на зависимости температуры плавления от давления. Указано, что природу жидкоподобного состояния внешнего ядра Земли можно объяснить процессом барической фрагментации кристаллов до нанодисперсного состояния.

Введение. Из классической механики известно, что давление в определенной точке x поверхности: $P(x)$– это сила, которая давит на бесконечно малый элемент площади поверхности вокруг точки x, вектор этой силы направлен перпендикулярно поверхности в данной точке:

$$\vec{P}(x) = \lim_{\Delta\Sigma\to 0} \frac{\Delta\vec{\Im}(x)}{\Delta\Sigma} = \frac{d\vec{\Im}(x)}{d\Sigma}. \qquad (1)$$

Если же распределение силы по всей площади поверхности Σравномерно, то (1) упрощается к виду:

$$\vec{P} = \frac{\Delta\vec{\Im}}{\Sigma}.$$

При сжатии газов и жидкостей прилагаемая нагрузка распределяется в веществе изотропно, т.е. давление по всем направлениям одинаково (гидростатическое давление). При сжатии твердых тел возникающие в объеме тела напряжения обычно распределяются неравномерно. В этом случае под давлением в данной точке понимают среднее арифметическое нормальных напряжений, действующих в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

В рамках равновесной термодинамики давление определяется следующим образом. Рассмотрим конденсированную систему из N одинаковых атомов. Изменение удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца (Helmholtzfreeenergy) такой системы при вариации температуры(T), удельного объема ($v=V/N$), числа атомов и площади поверхности (Σ) равно:

$$d\left(\frac{F}{N}\right) = -s\,dT - P\,dv + \left(\frac{\mu}{N}\right)dN + \sigma\,d\left(\frac{\Sigma}{N}\right) = d\left(\frac{F}{N}\right)_{in} + \sigma\,d\left(\frac{\Sigma}{N}\right). \qquad (2)$$

Здесь s, μ и σ – удельная энтропия, химический потенциал и удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия.

Согласно (2) давление для всей ограниченной поверхностью (площадью Σ) системы определитсявыражением:

$$P(T,v,N) = -\left[\frac{\partial(F/N)}{\partial v}\right]_{T,N} = P_{in} - P_{sf}, \qquad (3)$$

где объемное и поверхностное давленияравны [1, гл. 6]:

$$P_{in}(T,v) = -\lim_{N\to\infty}\left[\frac{\partial(F/N)_{in}}{\partial v}\right]_{T,N}, \qquad (4)$$

$$P_{sf}(T,v,N)=\left[\frac{\partial(\sigma\Sigma/N)}{\partial v}\right]_{T,N}=P_{ls}(1-\Delta_p)\ . \qquad (5)$$

Так как вектор поверхностного давления (P_{sf}) направлен противоположно вектору объемного давления (P_{in}), поэтому при $P_{sf}>0$ поверхностное давление сжимает систему.

Первый сомножитель в (5) это давление Лапласа(P.S.Laplace – 1805), которое определяется изменением площади с изменением объема наносистемы:

$$P_{ls}=\sigma\left[\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial v}\right]_{T,N}=\sigma\left(\frac{\Sigma/N}{v}\right)\left[\frac{\partial\ln(\Sigma/N)}{\partial\ln(v)}\right]_{T,N}. \qquad (6)$$

Выражение для функции Δ_p из (5) имеет вид:

$$\Delta_p=-\left[\frac{\partial\ln(\sigma)}{\partial\ln(\Sigma/N)}\right]_{T,N}. \qquad (7)$$

Для жидкой фазы выполняется: $(\partial\sigma/\partial\Sigma)_{T,\ N}=0$. Это обусловлено динамической природой жидкого состояния, где большая доля атомов находится в делокализованном состоянии. Изотермическое растяжение площади поверхности жидкой фазы вызывает приток к ее поверхности новых атомов из объема. Если приток атомов в поверхностный слой происходит со скоростью, достаточной для того, чтобы поверхностная плотность атомов сохранялась неизменной, то величина σ для жидкой фазы не будет меняться с ростом Σ, и значение Δ_p можно считать равным нулю. Что касается твердой фазы, то здесь считать величину Δ_p равной нулю уже нельзя. Более того, наличие функции Δ_p в формуле (5) приводит к эффектам, присущим только для твердой фазы наносистемы[1, гл. 6]:

1) так как $\Delta_p>0$, то для нанокристалла всегда выполняется: $P_{sf}<P_{ls}$,

2) если $\Delta_p>1$, то поверхностное давление становится растягивающим: $P_{sf}<0$.

Очевидно, что в «термодинамическом пределе» (т.е. когда $N\to\infty$ и $V\to\infty$ при $v=V/N=\text{const}$) функцииP_{ls} из (6) иP_{sf} из (5) исчезают, и давление в системе определяется выражением (4).

В равновесном состоянии в любых двух точках системы должны соблюдаться условия: механического ($P_1=P_2$), термического ($T_1=T_2$) и химического ($\mu_1=\mu_2$) равновесия. Т.е. при описании системы в рамках равновесной термодинамики никаких градиентов не допускается.

Флуктуации температуры, давления и удельного объема в системе из Nатомов определяются выражениями [2, стр. 372]:

$$\frac{\overline{(\Delta T)^2}}{\overline{(T)}^2}=\frac{k_B}{N\cdot c_v},\qquad \frac{\overline{(\Delta P)^2}}{\overline{(P)}^2}=-\frac{k_BT}{\overline{(P)}^2}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_s=\frac{k_BT}{\overline{(P)}^2}\cdot\frac{B_s}{\overline{v}\cdot N},$$

$$\frac{\overline{(\Delta v)^2}}{\overline{(v)}^2}=-\frac{k_BT}{\overline{(v)}^2\cdot N}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T=\frac{k_BT}{\overline{v}\cdot N\cdot B_T}, \qquad (8)$$

где k_B– постоянная Больцмана, c_v – удельная (на атом) изохорная теплоемкость,$B_{T(s)}=-v(\partial P/\partial v)_{T(s)}$ – изотермический (адиабатический) модуль упругости. Так как: $B_{T(s)}(P)=B_{T(s)}(0)+B(P)'\cdot P$, где $B(P)'=(\partial B/\partial P)_{T(s)}>0$, то с ростом давления величины флуктуаций должны уменьшаться.

Исходя из этих соображений, казалось бы, при сжатии простого (одноатомного) веществаегоструктура должна уплотняться.Однако, как показывают эксперименты[3, 4], с ростом всестороннего давления (до$V/V_0<0.6$)

структуры кристаллов простых металлов переходят от плотноупакованных и высокосимметричныхупаковок к менее плотным и менее симметричным конфигурациям.Здесь V/V_0 – отношение молярных объемов кристалла приPи T, и при P= 0 и T = 0 K. Более того, при больших степенях всестороннего сжатия структурамонокристалла простого вещества фрагментируется в поликристаллическую доменную структуру [5, 6]. Домен – это область кристалла, отличающаяся от соседних областей направлением вектора сдвига. Причем барическисгенерированные домены имеют приблизительно одинаковые размеры. Эти факты трудно объяснить в рамках существующих кристаллохимических и термодинамических соображений. В связи с этим в данной работе предложен один из возможных вариантов объяснения природы данных эффектов.

1. Геометрическая RP-модельнанокристалла. Как и в работах [1, 7, 8] положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограненный гранями (100). Величина $f = N_{ps}/N_{po}$ – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po}. Число атомов в нанокристалле, равное:$N = fN_{po}^3/\alpha$, изменяется в пределах: $2^3/\alpha \le N \le \infty$, где $\alpha = \pi/(6\ k_p)$ – параметр структуры, k_p – коэффициент упаковки структуры. Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на границе. Поэтому если использовано приближение взаимодействия «только ближайших соседей», то вместо первого координационного числа (k_n) необходимо брать$<k_n>$ – среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера (числа атомов N), так и от формы наносистемы [1, 7, 8]:

$$k_n^* = \frac{< k_n(N, f) >}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f)\left(\frac{\alpha^2}{N}\right)^{1/3}, \qquad (9)$$

где $k_n(\infty) = k_n(N = \infty)$ – первое координационное число для макрокристалла, $Z_s(f) = (1 + 2f) / (3f^{2/3})$ – функция формы, которая достигает минимума равного единице при f = 1, т.е. при форме куба. Для пластинчатых (f< 1) или стержневидных (f> 1) форм значение $Z_s(f)$ больше единицы: $Z_s(f \ne 1) > 1$. Поэтому функция $k_n(f)$* при любом значении N имеет максимум при f = 1, т.е. для наиболее энергетически устойчивой – кубической формы параллелепипеда.

Объем и площадь поверхности для RP-модели равны:

$$V = N_{po}^3 f\,[c(N, f)]^3 = N\alpha\,[c(N, f)]^3, \quad \Sigma = 6\,[c(N, f)]^2 \alpha_s\,(N\alpha)^{2/3} Z_s(f), \qquad (10)$$

где $c(N, f)$ – среднее (по всему объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов, α_s – коэффициент, учитывающий плотность упаковки атомов на грани (100) нанокристалла: $\alpha_s \equiv \alpha^{2/3}$. Из (10) видно, что объем нанокристаллаV зависит от его формы (т.е. от величины f) только через зависимость $c(N, f)$.

При этом структуру системы (характеризующуюся коэффициентом k_p) полагаем неизменной:k_p = const. Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (rectangularparallelepiped), форму которого можно варьировать с помощью параметра формы f, назовем RP-моделью.

Как видно из (2), удельная поверхностная энергия равна:$\sigma = (\partial F / \partial \Sigma)_{T,v,N}$. Но при N = const нельзя изоморфно (т.е. при данной форме поверхности) изменить площадь поверхности, не изменив при этом объем, ибо: $\Sigma \sim V^{2/3}$.Поэтому определить функцию σ можно только путем изохорной деформации формы системы при постоянных значениях температуры и числа атомов [1, 7, 8]:

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial \Sigma}\right)_{T,N,v} = \left(\frac{\partial F}{\partial f}\right)_{T,N,v} \Big/ \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial f}\right)_{T,N,v} . \qquad (11)$$

Таким образом, для вычисления функции $\sigma(N, f; T, v)$ с помощью (11) необходимо определить функцию свободной энергии Гельмгольца $F(k_n^*; T, v)$.

2. Термодинамические функции для RP-модели нанокристалла. Пусть взаимодействие атомов простого вещества описывается парным потенциалом Ми-Леннарда-Джонса [1, гл. 3], показанным на рис. 1:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_o}{r}\right)^b - b\left(\frac{r_o}{r}\right)^a\right], \qquad (12)$$

где D и r_o – глубина и координата минимума потенциала, b и a – параметры: $b>a$.

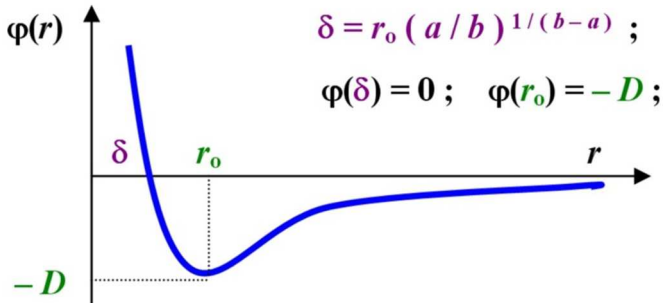


Рис.1. Потенциал Ми-Леннарда-Джонса.

Тогда, используя для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна и приближение «взаимодействия только ближайших соседей», для удельной свободной энергии Гельмгольца RP-модели можно принять:

$$\frac{F}{N\,k_n(\infty)} = \left(\frac{k_n^*}{2}\right) D\,U(R) + 3\frac{k_B\Theta_E}{k_n(\infty)}\left\{\left(\frac{1}{2}\right) + \left(\frac{T}{\Theta_E}\right)\ln\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right)\right]\right\} . \qquad (13)$$

Здесь Θ_E – это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [9, стр. 116]: $\Theta = (4/3)\Theta_E$. Функция $U(R)$ получается из (12) при использовании приближения «взаимодействия только ближайших соседей»: $U(R) = (aR^b - bR^a) / (b - a)$,где$R = r_o/c$ – линейная относительная плотность.

Как показано в [1, 10], температура Дебая равна:

$$\Theta(k_n, c) = A_w(k_n, c)\,\xi\left[-1+\left(1+\frac{8D}{k_B A_w(k_n,c)\,\xi^2}\right)^{1/2}\right], \qquad (14)$$

где функция $A_w(k_n,c)$возникает из-за учета энергии «нулевых колебаний»:

$$A_w(k_n, c) = K_R\frac{5k_n ab(b+1)}{144(b-a)}\left(\frac{r_o}{c}\right)^{b+2}, \quad K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_o m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n(\infty)} , \qquad (15)$$

$\hbar$ – постоянная Планка, m – масса атома.

Из (14) можно найти выражения для первого(γ), второго(q) и третьего (z) параметров Грюнайзена:

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \ln\Theta}{\partial \ln V}\right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)}, \qquad q = \left(\frac{\partial \ln\gamma}{\partial \ln V}\right)_T = \gamma\frac{X_w(1+2X_w)}{(1+X_w)}, \qquad (16)$$

$$z = -\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln v}\right)_{N,T,k_p,f} = \gamma(1+4X_w) - 2q = \gamma\left(\frac{1+3X_w}{1+X_w}\right) = \frac{(b+2)}{6}\frac{(1+3X_w)}{(1+X_w)^2} , \qquad (17)$$

гдевведен параметр: $X_w = A_w\xi / \Theta$.

Тогда, используя (18) и (19), для удельной поверхностной энергии грани (100), ее изохорно-изоморфной производной по температуре, и для функции Δ_pможно получить выражения [1, 7, 8]:

$$\sigma = -\frac{k_n(\infty) D\, R^2}{12\alpha^{2/3} r_o{}^2} L_E(N, f), \tag{18}$$

$$\sigma(T)' = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{c,N,f} = -\frac{3\, k_B\, R^2\, \gamma(N)}{2\,\alpha^{2/3}(b+2) r_o{}^2 k_n *} F_E\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) \le 0, \tag{19}$$

$$\Delta_p = -\frac{1}{2}\left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)}\right]_{T,N,k_p,f} = 1 + \frac{1}{2L_E(N,f)}\left\{U(R)' - 9\left[q - \gamma\, t_y\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)\right] H_w(N,T)\right\}. \tag{20}$$

Здесь введены обозначения:

$$L_E(N, f) = U(R) + 3H_w(N,T), \qquad U(R)' = R\left[\frac{\partial U(R)}{\partial R}\right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b-a},$$

$$H_w(N,T) = \frac{6\,\gamma(N,f)}{(b+2)}\left[\frac{k_B \Theta_E(N,f)}{D\, k_n(N,f)}\right] E_w\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) > H_w(N,0) = \frac{3\,\gamma(N,f)}{(b+2)}\left[\frac{k_B \Theta_E(N,f)}{D\, k_n(N,f)}\right] > 0, \tag{21}$$

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]} > 0.5, \qquad F_E(y) = \frac{d\ E_w}{d(1/y)} = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2} \ge 0,$$

$$t_y(y) = -\frac{d\ln(f_w)}{d\ln(y)} = -\frac{d\ln(yE_w)}{d\ln(y)} = 1 - \frac{2y\exp(y)}{[\exp(2y) - 1]} \ge 0 \quad , \quad y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\,\Theta}{4\,T}.$$

Отметим, что при получении (14) мы считали величину Θ (а потому и γ,*q* и*z*) независящей от температуры. Если же величину Θ считать зависимой от температуры при изохорическом нагреве, то выражение (14) усложнится [1, 10].

Формулы (18) и (19) были апробированы при низком давлении ($P \cong 0$) и температурах от 0 K до плавления (T_m). Было полученохорошее согласие с экспериментальными оценками для многих элементарных кристаллов с различными структурами, характером химической связи и ролью квантовых эффектов [1, 7, 8]. При низких давлениях и комнатных температурах, т. е. при $R = r_o/c \cong 1$ и $T \cong \Theta_E$ из (21) имеем: $U(R \cong 1) \cong -1$, $U(R \cong 1)' \cong 0$,$E_w(y \cong 1) \cong 1.082$, $F_E(y \cong 1) \cong 0.921$, $t_y(y \cong 1) \cong = 0.15$. Отсюда для «классического» вещества (для которого энергия «нулевых колебаний» много меньше глубины межатомного потенциала, т.е.:$k_n D/(k_B \Theta_E) >> 1$и $H_w << 1$) имеем: $L_E(R \cong 1) \cong -1$. Тогда из (18) – (20) следует, что при этих условиях выполняется:

$$\sigma \cong \frac{k_n(\infty)\, D}{12\,\alpha^{2/3} r_o{}^2} > 0, \quad \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_v \cong -\frac{3\,\gamma(N,f)\, k_B}{2\,\alpha^{2/3}(b+2) r_o{}^2} < 0,$$

$$\Delta_p \cong 1 + \frac{9}{2}\left[q - \gamma\, t_y\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)\right] H_w = 1 + \frac{9}{2}(q - 0.15\cdot\gamma) H_w.$$

Таким образом, принизких давлениях и комнатных температурах поверхностная энергия положительна и убывает с ростом температуры. Далее мы изучим поведениеэтихфункций при изотермическом всестороннем сжатии или растяжении кристалла при различных температурах?

3. О фрагментации структуры при сжатии или растяжении кристалла. Как видно из (14)-(17), при предельном сжатии (т.е. при $c/r_o \to 0$ или$A_w \to \infty$) выполняются соотношения вида:

$$\lim_{V/V_o\to 0}\Theta=\Theta_{\max}=\frac{4\,k_n(N=\infty)\,D}{9\,k_B},\quad \lim_{V/V_o\to 0}\gamma=\gamma_{\min}=0,$$

$$\lim_{V/V_o\to 0} q=q_{\max}=\frac{b+2}{3},\quad \lim_{V/V_o\to 0} z=z_{\min}=0, \qquad (22)$$

где $V_0 = N_A(\pi/6\,k_p)\,r_o^{\,3}$ – нормальный объем, N_A – число Авогадро, $V/V_0 = (c/r_o)^3$.

При предельном растяжении (т.е. при $c/r_o\to\infty$, или $A_w\to 0$) выполняется:

$$\lim_{V/V_o\to\infty}\Theta=0,\quad \lim_{V/V_o\to\infty}\gamma=\gamma_{\max}=\frac{b+2}{6},$$

$$\lim_{V/V_o\to\infty} q=0,\quad \lim_{V/V_o\to\infty} z=z_{\max}=\frac{b+2}{6}. \qquad (23)$$

Из (18)– (22) при предельном сжатии кристалла получим соотношения:

$$\lim_{V/V_o\to 0} L_E=\lim_{R\to\infty}U(R)=\left(\frac{a}{b-a}\right)\lim_{R\to\infty}R^b=+\infty,$$

$$\lim_{V/V_o\to 0}\sigma=-\left[\frac{k_n(\infty)\,D\,a}{12\alpha^{2/3}r_o^{\,2}(b-a)}\right]\lim_{R\to\infty}R^{b+2}=-\infty, \qquad (24)$$

$$\lim_{V/V_o\to 0}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_v=-\left[\frac{3\,k_B\,F_E(\Theta_{E\,\max}/T)}{2\,\alpha^{2/3}(b+a)r_o^{\,2}k_n*}\right]\lim_{R\to\infty}\gamma\,R^2=\max\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_v=-0.$$

Для предельного растяжения кристалла из (18)– (21) и (23) получим:

$$\lim_{V/V_o\to\infty}L_E=-\left(\frac{b}{b-a}\right)\lim_{R\to 0}R^a+\frac{3\,k_BT}{D\,k_n*\min[k_n(\infty)]}>0,$$

$$\lim_{V/V_o\to\infty}\sigma=-\left[\frac{k_BT}{4\alpha^{2/3}r_o^{\,2}\,k_n*}\right]\lim_{R\to 0}R^2=-0, \qquad (25)$$

$$\lim_{V/V_o\to\infty}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_V=-\left[\frac{k_B}{4\,\alpha^{2/3}r_o^{\,2}}\right]\lim_{R\to 0}R^2=\max\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_V=-0.$$

Здесь $\min[k_n(\infty)]$ – минимально возможное первое координационное числа в решеточной модели при $V/V_0 = \infty$ [1, стр. 212].

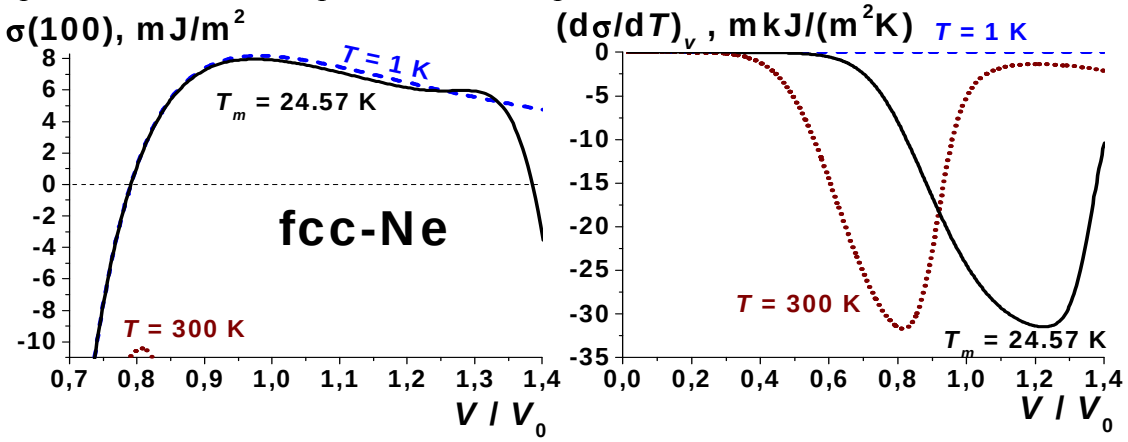


Рис.2. Изотермические зависимости функций σ и $(\partial\sigma/\partial T)_v$ от аргумента V/V_0 для макро-ГЦК-Ne. Сплошная линия – изотерма T_m = 83.78 K –температура плавления макро-Ne, верхний пунктир – изотерма T = 1 K, точечная нижняя линия – изотерма T = 300 K – эта температура выше $T_\sigma(N=\infty)$.

Таким образом, из (24) и (25) следует, что при сверхсильных сжатиях (при $V/V_0 \le (V/V_0)_{frS}$) или при всестороннем растяжении(при $V/V_0 \ge (V/V_0)_{frL}$) поверхностная энергия кристалла становится отрицательной, как это показано на

рис. 2 для неона[11]. Из (21) видно, что существует такое значение температуры: $T_\sigma >> \Theta_E(V/V_0)$, выше которой величина поверхностной энергии кристалла отрицательна при любом давлении, т.е. если $T \geq T_\sigma$, то $\sigma(V/V_0,\ T \geq T_\sigma) \leq 0$ при любом значении V/V_0. Из (21) легко получить выражение для «температуры фрагментации»:

$$T_\sigma = \frac{(b+2)\,D\,k_n(N,f)}{18(b-a)\,k_B} \max\left[\frac{bR^a - aR^b}{\gamma(R)}\right] \approx \frac{k_n(N,f)\,D}{3k_B}. \qquad (26)$$

Легко понять, что при $\sigma < 0$ должна начаться фрагментация: кристалл будет стремиться любым путем увеличить свою удельную (на атом) поверхность: либо свободную (при растяжении), либо межкристаллитную (при сжатии).

В работе [12] был предложен «локализационный» критерий фазового перехода кристалл-жидкость (ФПК-Ж), согласно которому ФПК-Ж начинается (как в сторону плавления, так и в сторону кристаллизации), когда доля участвующих в диффузионном движении (делокализованных) атомов достигнет определенной величины, равной:

$$x_d(S\text{-}L) = (N_d / N)_{S\text{-}L} \cong 10^{-2}. \qquad (27)$$

Было показано, что данный критерий обобщает критерий плавления Линдеманна на случай кристаллизации, и критерий кристаллизации Левена на случай плавления. В дальнейшем было показано, что критерий (27) применим как к нанокристаллу [13], так и к процессу размягчения стекла [14].

Расчеты показали, что величинывсестороннего растяжения$(V/V_0)_{frL}$, при котором удельная поверхностная энергия переходит в отрицательную область: $\sigma(V/V_0)_{fr} = 0$, для ГЦК кристаллов инертных газов [11], для ОЦК железа[15, 16], для алмаза, кремнияигермания [8, 17, 18], лежат, согласно «локализационному» критерию ФПК-Ж (27), в области жидкой фазы.Таким образом, при $V/V_0 \geq (V/V_0)_{frL}$ выполняется: $x_d > x_d(S\text{-}L)$. Поэтому кристалл при всестороннем растяжении переходит в жидкую фазу, не достигая отрицательного значения поверхностной энергии. Но условие фрагментации может достигаться при одноосном растяжении, после достижения предела текучести.

4. О разрыхлении структуры при всестороннем сжатии кристалла.Определим «нулевое» давление (P_o), как такое давление, при котором поверхностная энергия макрокристалла переходит в отрицательную область: $P_o = P(\sigma = 0)$. Определим также «граничное» давление: P_δ – это давление, при котором потенциальная энергия переходит в отрицательную область (см. рис. 1):

$$U(R_\delta) = 0,\ \text{т.е. } P_\delta = P(V_\delta/V_0),\ \text{где} R_\delta = r_o/\delta,\ \ \delta = r_o\left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{1}{b-a}},\ \ V_\delta/V_0 = (\delta/r_o)^3. \quad (28)$$

Очевидно, что P_o – это давление необходимое, а P_δ – это давление достаточное для начала фрагментации[1, 15], причем выполняется очевидное (из-за того, что «колебательное» давление всегда положительное) соотношение:

$$P_o(T, V_{fr}/V_0) = P(\sigma = 0) < P_\delta(R_\delta).$$

При «низких» давлениях выполняются неравенства следующего вида:

$$P < P_o(T, R_{fr}) < P_\delta(R_\delta),\quad c > \delta,\quad R < R_\delta,\quad U(R) < 0,\quad \sigma(T, R) > 0. \qquad (29)$$

При «высоких» давлениях выполняются неравенства иного вида:

$$P > P_\delta(R_\delta) > P_o(T, R_{fr}), c < \delta,\quad R > R_\delta,\quad U(R) > 0,\quad \sigma(T, R) < 0. \qquad (30)$$

Если пренебречь энергией колебаний атомов по сравнению со статической энергией межатомного взаимодействия, тодля удельной (на атом) энергии связи в приближении «взаимодействия только ближайших соседей» можно принять [1,15]:

$\varepsilon_b(R) = [k_n(N=\infty)/2]\,(D / k_B)\,U(R)$.

Отсюда видно, что при $P>P_\delta(R_\delta)$, где $U(R) > 0$ и$\sigma(T, R) < 0$, помимо фрагментации есть и другой способ понизить удельную энергию связи – это любым путем понизить координационное число $k_n(N=\infty)$. При этом кристалл может перейти как в более рыхлую упаковку, так и образовать различные ажурные упаковки, где элементами структуры могут быть иобразовавшиеся в результате барической фрагментации домены.Именно этим и можно объяснить переход структуры кристаллов от плотноупакованных и высокосимметричных упаковок к менее плотным и менее симметричным конфигурациям [3, 4], как это показано на рис.3 из работы [19].

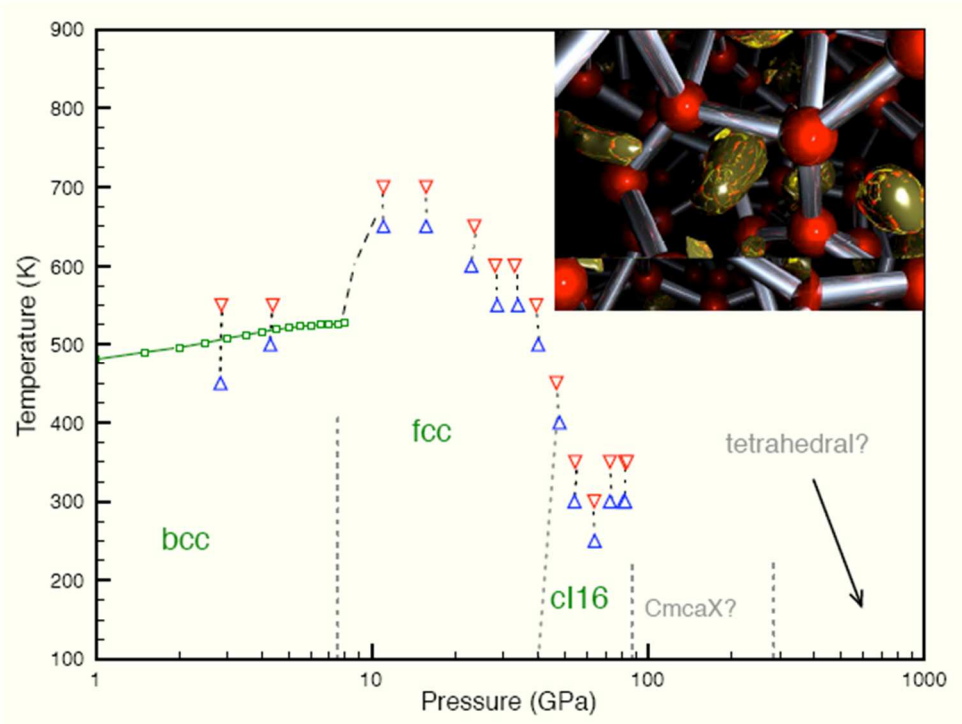


Рис.3.Фазовая *P-T*-диаграмма лития [19].

5. О природе максимума на зависимости температуры плавления от давления. Наиболее распространенным критерием в теориях плавления является критерий Линдеманна (F.A. Lindemann–1910) [20, 21]: амплитуда колебания атома отнесенная к расстоянию между центрами ближайших атомов (c) при температуре плавления есть величина постоянная для кристаллов с одинаковой структурой.

Для модели Эйнштейна среднеквадратичное смещение равно [22]:

$$<r^2>_E \;=\; 3\,\hbar^2 T / [m k_B \Theta_E^2 f_w(y)], \qquad (31)$$

гдеΘ_E – температураЭйнштейна,

$$f_w(y) = \frac{2[1-\exp(-y)]}{y[1+\exp(-y)]}\;,\; y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\,\Theta}{4\,T}. \qquad (32)$$

Функция $f_w(y)$ возникает из-за наличия «нулевых колебаний» и учитывает связанное с этим отклонение от линейной зависимости функции $<r^2>_E(T)$ при низких ($T<<\Theta_E$) температурах. Функция $f_w(y)$ изменяется в интервале: $0 \le f_w(y) \le 1$.При высоких температурах ($T>>\Theta_E$) имеем: $f_w(y<<1) \cong 1$, тогда, вводя параметр Линдеманна в виде:$X_L = (<r^2> / c^2)^{1/2}$, для температуры плавления(T_m) можно получить соотношение:

$$k_B T_m = \left(\frac{1}{3}\right) X_L^2 \, m \left(\frac{c\, k_B \Theta_E}{\hbar}\right)^2 f_w(y) \cong \left(\frac{3}{16}\right) X_L^2 \, m \left(\frac{c\, k_B \Theta}{\hbar}\right)^2 \qquad (33)$$

гдепараметр Линдеманна для модели Эйнштейна равен:$X_L = (\langle r^2 \rangle_E / c^2)^{1/2} \approx 0.1 \div 0.15$, и практически не зависит ни от сжимающего давления, ни от размера нанокристалла[1, 20, 21], ибо это критерий локально-микроскопический.

Давно замечено, что температура плавления кристаллов простых веществ возрастает с давлением. Это логически понятно, ибо с ростом давления входящая в (33) функция $c \cdot \Theta$ возрастает. Но эксперименты показали, что функция $T_m(P)$ возрастает только до определенного максимума, после чего уменьшается при дальнейшем сжатии, как это показано на рис. 3 для лития.

Исходя из факта барической фрагментации кристалла и из факта уменьшения температуры плавления при уменьшении размера кристалла (из-за уменьшения функции $\Theta^* \cong (k_n^*)^{1/2}$), можно предположить, что уменьшение функции $T_m(P)$ есть результат именно этих двух процессов.

Выводы. Исходя из зависимости поверхностной энергии кристалла от степени сжатия дано объяснение трем эффектам:

1) фрагментации структуры кристалла при сильном сжатии;
2) переход структуры кристаллов от плотноупакованных и симметричных упаковок к менее плотным и менее симметричным конфигурациям;
3) наличия максимума на зависимости температуры плавления от давления.

Указано, что наблюдающиеся на границе нижней мантии и верхнего ядра Земли (раздел Гуттенберга на глубине 2900 km, где $P \geq$ 1.5 Mbar= 1500 GPa$\cong 1.5 \times 10^6$atmи $T \geq$ 3500 K) эффекты (резкое увеличение плотности, рост электропроводности с одновременным падением скорости сейсмических волн и вязкости вещества) можно объяснить переходом вещества в «нанодисперсное» текучее состояние под влиянием высоких *P*-*T*-условий [1, гл. 6; 15].

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 12–08–96500-р-юг-а).

Литература:

1. *Магомедов М.Н.*Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
2. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976. 584 с. [*Landau L.D., Lifshitz E.M.* Statistical Physics. Vol. I. Oxford: Pergamon Press, 1980.]
3. *Максимов Е.Г., Магницкая М.В., Фортов В.Е.* Непростое поведение простых металлов при высоких давлениях // Успехи Физических Наук. 2005. Т. 175. № 8. С. 793 –813.
4. *Векилов Ю.Х., Красильников О.М.* Структурные превращения в металлах при больших степенях сжатия // Успехи Физических Наук. 2009. Т. 179. № 8. С. 883 – 886.
5. *Федоров В.Т., Хоконов Х.Б.* Явление диспергирования твердых тел при быстрой релаксации напряжений всестороннего сжатия // Доклады АН СССР. 1988. Т. 300. № 5. С. 1126 – 1128.
6. *Понятовский Е.Г., Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Кулаков В.И., Кулешов И.В., Синицын В.В.*Нанокристаллическое состояние Cu_2O, получаемое под воздействием высокого давления // Физика Твердого Тела. 2002. Т. 44. № 5. С. 820 – 823.
7. *Магомедов М.Н.* О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла // Физика Твердого Тела. 2004. Т. 46. № 5. С. 924 – 937.

8. *Магомедов М.Н.* О поверхностных свойствах наноалмаза // Физика Твердого Тела. 2010. Т. 52. № 6. С. 1206 – 1214.
9. *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 383 с. [*Girifalco L.A.* Statistical Physics of Materials. N.-Y.: J. Wiley and Sons Ltd., 1973.]
10. *Магомедов М.Н.* Об определении температуры Дебая из экспериментальных данных // Физика Твердого Тела. 2003. Т. 45. № 1. С. 33 – 36.
*Магомедов М.Н*О температуре Дебая и параметрах Грюнайзена для ГПУ кристаллов из молекул p-H_2 и o-D_2 // Журнал Технической Физики. 2013. Т.83. № 9. С.56–62.
11. *Магомедов М.Н.* О поверхностной энергии кристаллов инертных газов // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед.2013. № 7. С. 103 – 112.
12. *Магомедов М.Н.* О критерии фазового перехода кристалл-жидкость //Физика Металлов и Металловедение.2008. Т. 105. № 2. С. 127 – 136.
Магомедов М.Н. Об изменении коэффициента самодиффузии при фазовом переходе кристалл-жидкость // Письма вЖурнал Технической Физики. 2009. Т. 35. № 14. С. 67 – 75.
13. *Магомедов М.Н.* О критерии плавления-кристаллизации и энергии активационных процессов для нанокристаллов //Журнал Технической Физики. 2010. Т. 80. № 9. С. 141 – 145.
14. *Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Булыгина Е.А.*О роли делокализации атомов в процессах плавления кристаллов и размягчения стекол // Журнал технической физики. 2011. Т. 81. № 10.С. 40 – 43.
15. *Магомедов М.Н.*О поверхностных свойствах и барической фрагментации железа // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед.2012. № 5. С. 59 – 71.
16. *Магомедов М.Н.* О самодиффузии и поверхностной энергии при сжатии или растяжении кристалла железа //Журнал Технической Физики. 2013. Т. 83. № 3. С. 71 – 78.
17. *Магомедов М.Н.* О поверхностной энергии и давлении для нанокристаллов алмаза и кремния // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2011. № 7. С. 104 – 110.
18. *Магомедов М.Н.* О самодиффузии и поверхностной энергии при сжатии алмаза, кремния и германия //Журнал Технической Физики. 2013. Т. 83. № 12. С. 87 – 96.
19. *TamblynI., Raty J.-Y., Bonev S.A.*Tetrahedral Clustering in Molten Lithium under Pressure //Physical Review Letters.2008. V. 101.№7. P. 075703(4).
20. *Уббеллоде А.Р.* Расплавленное состояние вещества. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1982. 376 с. [*UbbelohdeA.R.*TheMoltenStateofMatter. London: Y.WileyandSonsLtd., 1978.]
21. *Иевлев В.И.* Температура плавления малых частиц в модели с параметром Линдеманна // Физика Твердого Тела. 1991. Т. 33. № 5. С. 1610 – 1612.
22. *Фейнман Р.* Статистическая механика. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 408 с. [*FeynmanR.P.* Statistical Mechanics. Massachusetts: W.A. Benjamin Inc. 1972.]

ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАБОТЫ ТЕПЛОВОГО НАСОСА ДЛЯ НУЖД ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ В КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Ильин Р.А.

Лаборатория нетрадиционной энергетики Саратовского научного центра РАН (при ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет»); Астрахань, Россия; 414056, ул. Татищева, 16; e-mail: kaften.astu@mail.ru

В работе рассмотрен вариант теплоснабжения и кондиционирования на примере двух административных помещений Астраханского государственного технического университета с помощью теплового насоса с использованием тепла грунта. Сделан технико-экономический расчет такого варианта, даны рекомендации.

В настоящее время в России тепловые насосы все большее применение находят для нужд автономного теплоснабжения небольших усадебных домов, отдаленных от централизованного теплоснабжения и газопроводов [1, 2]. В сфере же городского коммунального хозяйства – при реконструкции существующих зданий, при капитальном строительстве и проектировании новых микрорайонов города, по-прежнему предпочтение отдается централизованному теплоснабжению или строительству новых котельных.

Несмотря на то, что централизованное теплоснабжение от ТЭЦ остается энергетически эффективным способом использования энергии топлива, крайне важным остается вопрос автономного теплоснабжения зданий, так как использование децентрализации позволяет лучше адаптировать систему теплоснабжения к условиям потребления теплоты конкретного объекта, а отсутствие внешних распределительных сетей практически исключает непроизводственные потери теплоты при транспорте теплоносителя.

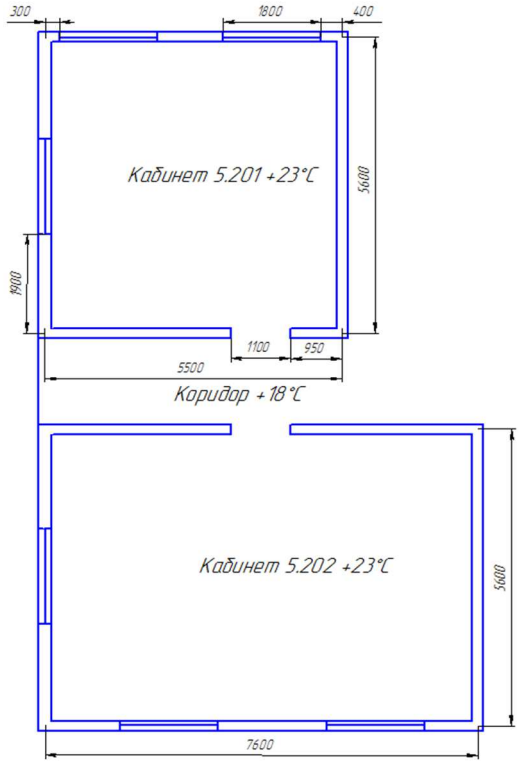


Рис.1. План анализируемых помещений

В работе произведен анализ эффективности работы компрессионного теплового насоса (ТН) для теплоснабжения на примере двух административных помещений, расположенных в пятиэтажном здании учебного корпуса Астраханского государственного технического университета в г.Астрахани (рис.1), при условии полного отключения данных помещений от существующей централизованной системы отопления (от ТЭЦ).

Климатологические данные г. Астрахани для расчета по СНИП 2.04.05-91: расчетная летняя температура + 36 °С; расчетная зимняя температура -24 °С; температура внутри анализируемых помещений: кабинеты 5.201 и 5.202 +23 °С; коридор +18 °С.

Для данного объекта проектирования целесообразно применить для отопления помещений геотермальный тепловой насос, использующий в качестве источника низкопотенциальной теплоты – грунт. В связи с тем, что территория возле рассматриваемого объекта ограничена, то отбор тепла из грунта будет осуществляться с помощью вертикальных грунтовых зондов, смонтированных при помощи бурильной установки.

В соответствии с Приложением №1 [3] расчетную часовую тепловую нагрузку, кВт, отопления отдельного здания можно определить по укрупненным показателям по формуле:

$$Q_{op} = \alpha \cdot V \cdot q_o \cdot \left(t_в - t_{нр}\right) \cdot \left(1 + K_{ир}\right) \cdot 10^{-3}, \quad (1)$$

где α = 1,08 – поправочный коэффициент (табл.5.1 [3]), учитывающий отличие расчетной температуры наружного воздуха для проектирования отопления $t_{нр.о}$ в местности, где расположено рассматриваемое здание, от $t_{нр.о}$ = -30 °С, при которой определено соответствующее значение q_o; V – объем здания по наружному обмеру, м^3 (в данном варианте V = 220,2 м^3 – обем двух помещений); q_o – удельная отопительная характеристика здания при $t_{нр}$ = -30 °С, кДж/м^3·ч·°С.

Удельная q_o определяется по формуле:

$$q_o = a / \sqrt[n]{V}, \quad (2)$$

где a = 1,3 ккал/м^2·ч·°С, n = 8.

Расчетный коэффициент инфильтрации определяется по формуле:

$$K_{ир} = 10^{-2} \cdot \sqrt{2 \cdot g} \cdot L \cdot \left(1 - \frac{273 + t_{нр.о}}{273 + t_к}\right) + w_p^2, \quad (3)$$

где g = 9,81 м^2/с; L – свободная высота здания, м; w_p = 4,3 м/с – расчетная для данной местности скорость ветра в отопительный период (по СНиП 2.04.05-91).

Результаты расчетов по формулам (1)-(3) сведены в таблице 1. Из таблицы видно, что расчетная тепловая нагрузка для определяемых помещений Q_{op} составит 9,02 кВт.

Таблица 1. Определение тепловой нагрузки анализируемых помещений

Наименование параметра	Размерность	Значение
Отапливаемый объем, V	м^3	220
Поправочный коэффициент α для жилых зданий		1,08
Температура внутри помещения, $t_{вн}$	°С	23
Температура наружного воздуха, $t_{нр}$	°С	-24
Удельная отопительная характеристика, q_o	ккал/м^3 ч °С	0,66
Ускорение свободного падения, g	м/с^2	9,8
Свободная высота помещений, L	м	3
Расчетная скорость ветра, w_o	м/с	4,3
Часовая тепловая нагрузка, q_o	Гкал/ч	0,0076
Тепловая нагрузка, Q_{op}	кВт	9,02

Следует обратить внимание на то, что при выборе теплового насоса, невыгодно ориентировать его мощностные показатели на максимальные требования по мощности, т.е. на покрытие энергозатрат в самый холодный день года. Опыт показывает, что тепловой насос должен покрывать лишь 60-90% (в зависимости от теплоисточника) общей годовой потребности в энергии для отопления и горячего водоснабжения. При крайне низких зимних температурах, задействуется пиковый доводчик, входящий в комплект оборудования, или имеющееся иное котельное оборудование.

Таким образом, для отопления анализируемых помещений необходимо установить тепловой насос мощностью $Q_{тн} = 0{,}6 \cdot Q_{ор} = 0{,}6 \cdot 9{,}02 \approx 5$ кВт.

Принимаем к установке геотермальный тепловой насос NIBE F1145-5 (производство Швеции) с техническими характеристиками приведенными в таблице 2:

Таблица 2. Технические характеристики NIBE F1145-5

Тип NIBE F1145	5
Поставляемая \ затрачиваемая мощность (B 0 / W 35) **	4,8\1,0 кВт
Поставляемая мощность (B 0 / W 50) ***	3,9 кВт
Коэффициент теплопроизводительности COP (B 0 / W 35) **	4,4
COP (B 0 / W 50) ***	3,1
Мощность нагрева электрокотла, ступенчато	2/4/6/7 кВт
Вес модуля охлаждения	110 кг
В×Ш×Г	1475×600×620

** В соответствии с евростандартом EN255 для теплоносителя с улицы 0 °C / горячей воде отопления 35 °C;
*** В соответствии с евростандартом EN25 для теплоносителя с улицы 0 °C / горячей воде отопления 50 °C.

Рассмотрим какие капитальные затраты требуются на приобретение и установку теплового насоса (см. табл.3), учитывая, что данная установка будет использоваться только для нужд теплоснабжения анализируемых помещений. Также экономическую целесообразность установки данного вида оборудования в рассматриваемых условиях по ценам фирмы-производителя на 2012 год.

Таблица 3. Капитальные затраты на приобретение и установку теплового насоса

№ п/п	Оборудование/ услуги	Стоимость ед. товара, руб	Количество	Сумма, руб
1	Геотермальный тепловой насос NIBE	268160	1 шт.	268160
2	Вертикальный зонд для скважин 60м Collector 40x3,0 2x100m PE100 SDR13,6 PN12,5	17200	1 шт.	17200
3	Пропиленгликоль	120	209 л	25080
4	Бурение скважины	800 руб/м	100 м	80000
5	Набор для закачки рассола KB G25	6640	1 шт.	6640
		Итого:		397080

При существующей системе централизованного отопления от Астраханской ТЭЦ-2 оплата тепловой энергии осуществляется по тарифам теплотранспортной компании ООО «ЛУКОЙЛ-ТТК», таким образом эксплуатационные затраты при использовании традиционных методов отопления на примере анализируемых помещений по оценке на 2013 год можно вычислить следующим образом:

$$Э = q \cdot T, \qquad (4)$$

где q – количество кВт·ч тепловой энергии, необходимое для отопления здания в течение одного отопительного периода, T = 1299,36 руб/Гкал – тариф на тепловую энергию.

Величину q можно определить по формуле:

$$q = 10^{-3} \cdot 24 \cdot N \cdot S / (t_в - t_н), \quad (5)$$

где N – тепловая мощность отопительной системы, Вт; S – число градусо-суток отопительного периода; $t_в - t_н$ – разность температур внутреннего и наружного воздуха, ^oC; S = 4041,4 – градусо-сутки отопительного периода следует определять в соответствии со СНИП II-3-79.

Тогда: $q = 10^{-3} \cdot 24 \cdot 8000 \cdot 4041,4/(23 +24) = 16509,55$кВт·ч = 14,2 Гкал.

Таким образом: $Э = 14,2 \cdot 1299,36 = 18450,92$ руб.

Затраты на электрическую энергию, необходимую для работы теплового насоса можно определить по формуле:

$$Э_{тн} = Q_з \cdot T_э, \quad (6)$$

где $Q_з$ – количество кВт·ч электрической энергии, необходимое для работы теплового насоса в течение одного отопительного периода; $T_э$ = 3,62 руб/кВт·ч – тариф на электрическую энергию.

Величину $Q_з$ можно определить по формуле:

$$Q_з = \frac{q}{\mu} = \frac{10318,5}{3,1} = 3328,5 \text{ , кВт·ч}, \quad (7)$$

где $q = 10^{-3} \cdot 24 \cdot 5000 \cdot 4041,4/(23+24) = 10318,5$ кВт·ч = 8,86 Гкал; μ = 3,1 – коэффициент теплопроизводительности, принимаем согласно техническим характеристикам принятого теплового насоса (см. таблицу 2) из условий COP (BO/w 50):

$Э_{тн} = 3328,55 \cdot 3,62 = 12049,34$ руб.

Таким образом, экономия денежных средств (D) при применении теплового насоса для нужд теплоснабжения анализируемых помещений за один отопительный сезон составляет:

$D_1 = Э - Э_{тн} = 18450 - 12049,34 = 6400,66$ руб.

Срок окупаемости C, лет, может быть определен по формуле:

$$C_1 = K_1 / D_1, \quad (8)$$

где K_1 – капитальные затраты на приобретение и установку теплового насоса (см. табл.3). Тогда:

$C_1 = 397080/6400,66 = 62$ года.

Как видно из расчета, срок окупаемости системы, в которой используется тепловой насос, исключительно для нужд теплоснабжения анализируемых помещений достаточно велик.

Одним из вариантов снижения такого большого срока (62 года) окупаемости проекта – применение геотермального ТН еще и для нужд кондиционирования помещений в летний период. Таким образом ТН будет использоваться почти в течение всего года.

В случае использования традиционного способа кондиционирования помещений с помощью сплит-систем, потребовалась бы установка двух сплит-систем с общей охлаждающей способностью 12 кВт. Для анализа, в качестве примера, выберем сплит-системы формы Daikin с характеристиками приведенными в таблице 4.

Для работы ТН в режиме кондиционирования в режиме пассивного охлаждения необходимо докупить модуль «пассивного» охлаждения PCM40, а также установить 2 фанкойла холодопроизводительностью по 6 кВт.

Примем к установке 2 фанкойла BALLU BMFP-720 с техническими характеристиками, приведенными в таблице 5.

Затраты на приобретение дополнительных элементов для работы ТН в режиме кондиционирования приведены в таблице 6.

Затраты (в ценах 2013 года) на приобретение и установку выбранных сплит-систем приведены в таблице 7.

Таблица 4. Технические характеристики сплит-системы Daikin

Модель:	FTYN35GXV1B/RYN35GXV1B
Площадь охлаждаемого помещения (в 2.6 м)	до 35 кв. м
Производительность по холоду	3,27 кВт
Производительность по теплу	3,68 кВт
Охлаждающая способность	12000 BTU
Максимальный воздушный поток	9,8 $м^3$/мин
Класс энергоэффективности	A
Энергопотребление в год (500 ч)	510 кВтч
Потребляемая мощность	1020 Вт
Внутренний блок	
Количество внутренних блоков	1
Размер внутреннего блока (В*Ш*Г)	29*80*21 см
Вес внутреннего блока	9 кг
Внешний блок	
Размер внешнего блока (В*Ш*Г)	55*77*29 см
Вес внешнего блока	31 кг
Страна	Малайзия

Таблица 5. Технические характеристики фанкойла BALLU

Мощность охлаждения	7,2 кВт
Тип внутреннего блока	Кассетный
Режим работы	Охлаждение и обогрев
Максимальный расход воздуха	1300 куб.м/час
Подключение	2-х трубное
Мощность обогрева	10,8 кВт
Уровень шума	47 дБ
Потребляемая мощность	0,13 кВт
Габариты (ШхВхГ)	840x230x840 мм
Напряжение	220 В
Гарантия	2 года
Страна изготовителя	Китай

Таблица 6. Капитальные затраты на приобретение и установку дополнительного модуля теплового насоса

№	Оборудование / услуги	Стоимость ед. товара, руб	Количество	Сумма, руб
1	Модуль «пассивного» охлаждения PCM 40	89200	1 шт.	89200
2	Фанкойлы	23600	2 шт.	47200
		Итого:	136400	

Таблица 7. Капитальные затраты на приобретение и установку сплит-систем

№ п/п	Оборудование/ услуги	Стоимость ед. товара, руб	Количество	Сумма, руб
1	Сплит-система Daikin FTYN35GXV1B/RYN35GXV1B	34900	2 шт.	69800
2	Установка	2000	2 шт.	4000
		Итого:		73800

Эксплуатационные затраты на электрическую энергию при использовании системы кондиционирования теплового насоса в сутки вычислим по формуле:

$$Э_{ТН} = 24 \cdot \left(Q_ф \cdot 2 + Q_н + Q_{нг}\right) \cdot T_э \ , \qquad (9)$$

где $Q_ф$ = 0,13 кВт – потребляемая электрическая мощность фанкойла в час (см. таблицу 4); $Q_{н.г.}$ = 0,1 кВт – потребляемая электрическая мощность циркуляционным насосом грунтового контура; $Q_н$ = 0,06 кВт – циркуляционные насосы самого теплового насоса и контура отопления (подачи в фанкойлы).

Тогда: $Э_{ТН}$ = 24·(2·0,13+0,1+0,06)·3,62 = 24·0,42·3,62 = 36,45 руб/сут.

Эксплуатационные затраты на электрическую энергию при использовании сплит-систем в сутки вычислим по формуле:

$$Э_{сплит} = 24 \cdot 2 \cdot Q_{э.с} \cdot T_э \ , \qquad (10)$$

где $Q_{з.с.}$ = 1,02– потребляемая электрическая мощность слит-системы, кВт·ч.

Тогда: $Э_{сплит.}$ = 24·2·1,02·24=177,24 руб/сут.

Таким образом, экономия денежных средств (D) при применении теплового насоса для кондиционирования анализируемых помещений за один сезон длительностью 162 дня составит:

$D_2 = (Э_{сплит.} – Э_{тн}) \cdot 156 = (177,24 – 36,45) \cdot 162 = 22808$ руб.

Тогда, срок окупаемости теплового насоса составит:

$C_2 = \left((K_1 + K_2) – K_3\right) / \left(D_1 + D_2\right)$=((397080+136400)–73800)/(6400,66+22808) = 459680/22808 = 20 лет,

где K_1+K_2 – капитальные затраты на приобретение и установку теплового насоса и дополнительного модуля для «пассивного» охлаждения; K_3 – капитальные затраты на приобретение и установку сплит-систем; D_1 – экономия денежных средств при установки теплового насоса для нужд теплоснабжения; D_2 – экономия денежных средств при использовании системы кондиционирования теплового насоса.

Также в данном расчете необходимо учесть, что срок эксплуатации сплит-системы составляет около 10 лет и через этот период придется произвести замену сплит-систем на новые, тогда как период гарантийной работы ТН около 20 лет. Тогда срок окупаемости теплового насоса составит:

$C_3 = \left((K_1 + K_2) – K_3 – K_4\right) / \left(D_1 + D_2\right)$ = (459680-147600)/22808 = 13,7 лет,

где K_4=147600 – капитальные затраты на замену сплит-систем.

В качестве выводов можно сказать следующее.

Для отопления и кондиционирования помещения общей площадью 73,4 м^2 требуется установить тепловой насос мощностью 5 кВт, при этом затраты на приобретение и установку данного оборудования составляют 533480 руб. Срок окупаемости составляет 13,7 лет.

На сегодняшний день геотермальный тепловой насос является наиболее эффективной энергосберегающей системой отопления и кондиционирования. Однако, несмотря на очевидный экономический эффект от внедрения энергосберегающих технологий, в России пока еще не так много крупных объектов, где внедрены и эксплуатируются климатические системы на тепловых насосах. Только в последние годы российские инвесторы обратили внимание на эту передовую технологию и стали активно внедрять её на своих объектах.

Литература:

1. Перспективы применения тепловых насосов для отопления и кондиционирования зданий и сооружений // Тепл. насосы, №1, 2012. С.23-25.
2. *Шилкин Н.В.* Опыт реализации системы отопления на базе теплонасосных установок в коттеджном поселке // Тепловые насосы, №2, 2012.
3. МДС 41-4.2000. Методика определения количеств тепловой энергии и теплоносителя в водяных системах коммунального теплоснабжения. М.: Госстрой России, 2000. С.22.

СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРЫШНОЙ КОТЕЛЬНОЙ И СОЛНЕЧНОЙ ВОДОНАГРЕВАТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Ильин Р.А.

Лаборатория нетрадиционной энергетики Саратовского научного центра РАН (при ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет»); Астрахань, Россия; 414056, ул. Татищева, 16; e-mail: kaften.astu@mail.ru

Рассмотрены вопросы энергоэффективности систем теплоснабжения спорткомплексов с бассейнами и современные методы их автономного обеспечения тепловой энергией

Вопросы энергосбережения, повышения энергоэффективности в потреблении тепловой энергии спорткомплексами, оборудованными плавательными бассейнами имеют особую актуальность, так как расходы на содержание такого объекта связаны с большим потреблением горячей воды на нужды отопления (в отопительный период), на нужды горячего водоснабжения (ГВС) и вентиляцию всех помещений спорткомплекса. Особенно актуальными вопросы становятся в условиях рыночной экономики, где сокращение расходов на собственные нужды ведет к снижению себестоимости предоставляемых населению услуг, и, следовательно, к увеличению прибыли. Но работы по повышению энергоэффективности, как правило, требуют немалых финансовых инвестиций.

В работе автором рассматривается вопрос совместной работы крышной котельной [1] с солнечной водонагревательной установкой для теплоснабжения и отопления спорткомплекса Астраханского государственного технического университета (г.Астрахань).

Для обеспечения полноценного теплоснабжения спорткомплекса с бассейном за счет гелиоустановок необходимо определить площадь солнцепоглощающей поверхности гелиоколлекторов по формуле [3]:

$$A = \frac{1{,}16 G_г \left(t_г - t_x\right)}{\eta \sum_i q_i}, \text{ м}^2 \qquad (1)$$

где $G_г$ – суточный расход горячей воды в системе ГВС, кг/сут; $t_x, t_г$ – соответственно, температура холодной воды и требуемая температура горячей воды, °С; η – КПД гелиоустановки ГВС; $\eta \sum_i q_i$ – суммарный суточный поток радиации на 1 м^2, Вт/(м^2·сут); q_i – интенсивность падающей солнечной радиации в плоскости коллектора, Вт/м^2.

КПД гелиоустановки определяется по формуле:

$$\eta = 0{,}8 \left\{ O_к - \frac{9U\left[0{,}5\left(t_1 + t_2\right) - t_e\right]}{\eta \sum_i q_i} \right\}, \qquad (2)$$

где $O_к$ – приведенная оптическая характеристика коллектора (при отсутствии паспортных данных может быть принята равной 0,73 для одностекольных коллекторов и 0,63 – для двухстекольных); U – приведенный коэффициент теплопотерь солнечного коллектора, Вт/(м^{2}К), в случае отсутствия паспортных данных может быть принят 8 Вт/(м^{2}К) для одностекольных коллекторов и 5 Вт/(м^{2}К) – для двухстекольных [2]; t_1, t_2 – соответственно, температура

теплоносителя на входе и выходе солнечного коллектора, °С, где $t_2=t_г+5$, °С; $t_1=t_х+5$, °С; $t_в$ – средняя дневная температура воздуха, °С [4].

Если максимальная часовая производительность гелиоустановки ГВС с принудительной циркуляцией выше потребной по графику водоразбора, то в установках необходим бак-аккумулятор, объем которого определяется по суточным графикам подогрева воды в установке и водопотребления, а при их отсутствии – в зависимости от климатического района по формуле:

$$V = (0{,}06 - 0{,}08)A . \qquad (3)$$

Производительность циркуляционного насоса системы ГВС рассчитывается на максимальный расход воды в системе ГВС, а напор выбирается из условия преодоления сопротивления в теплообменнике ГВС, баке-аккумуляторе гелиоустановки и сетях от теплообменника до самого удаленного водоразборного устройства.

Для обеспечения максимального поглощения энергии за год приемная поверхность коллектора должна быть ориентирована на экватор с наклоном, приблизительно равным географической широте, на которой расположена установка, причем для зимнего периода наклон должен быть на 10° больше широты, а для летнего - на 10° меньше широты.

В качестве теплоносителя в гелиосистемах может использоваться вода или антифриз. Наиболее широкое распространение в качестве антифризов в гелиоустановках получили водные растворы этиленгликоля $C_2H_4(OH)_2$. Могут использоваться также водные растворы хлористого кальция $CaCl_2$, хлористого натрия NaCl и этилового спирта C_2H_5OH.

Обвязка трубопроводов и бака-аккумулятора рекомендуется трубопроводами из металлополимерных труб (многослойных, из алюминиевого сердечника с внутренним и внешним покрытием из полиэтилена).

Расчетная тепловая мощность крышной котельной определяется по формуле:

$$Q_{рас} = Q_о + Q_{вк} + Q_{гв} , \qquad (4)$$

где $Q_о$ – расчетный (максимальный) расход тепла на отопление здания, кВт; $Q_{вк}$ – расчетный (максимальный) расход тепла на вентиляцию и кондиционирование воздуха, кВт; $Q_{гв}$ – среднечасовой расход тепла за сутки с наибольшим водопотреблением на ГВС с учетом теплопотерь на циркуляцию, кВт.

Значения $Q_о$, $Q_{вк}$, $Q_{гв}$ определяются по проектным данным, по фактическим расходам тепла, измеренным приборами учета тепла, или по действующим нормам.

Определение расчетной тепловой мощности котельной по формуле (4), в которой учитывается среднечасовой расход тепла на ГВС, а не максимальный часовой расход, позволяет существенно сократить установленную тепловую мощность теплогенераторов.

При предлагаемом методе расчета $Q_{рас}$ для обеспечения требуемых параметров воздуха в отапливаемых помещениях при прохождении пиков нагрузки ГВС отпуск тепла от теплогенераторов системам теплопотребления здания должен осуществляться по режиму связанного регулирования с использованием аккумулирующей способности ограждающих конструкций зданий или с применением бака-аккумулятора горячей воды. Режим связанного регулирования реализуется с помощью устройства ограничения расхода.

Количество теплогенераторов определяется по формуле:

$$n = \frac{Q_{рас}}{q_т} , \qquad (5)$$

где $q_m \leq 0{,}5Q_{рас}$ – тепловая мощность одного теплогенератора, кВт.

Производительность циркуляционного насоса системы ГВС рассчитывается на максимальный расход воды в системе ГВС, а напор выбирается из условия преодоления сопротивления в теплообменнике ГВС, баке-аккумуляторе и сетях от теплообменника до самого удаленного водоразборного устройства.

Котельная должна обеспечить бесперебойное теплоснабжение здания даже при пиковой нагрузке и отсутствии поступления солнечной энергии. При выборе схемы расположения котельной необходимо исходить из условия предпочтительного использования солнечной энергии для нагрева теплоносителя и догрева его до требуемой рабочей температуры с помощью теплообменников котельной. Наиболее рациональной является схема с размещением дополнительного источника энергии (теплообменников) на выходе из аккумулятора теплоты, при этом лучше используется солнечная энергия.

Особенность схемы теплоснабжения спорткомплекса (рис.1) состоит в том, что горячая вода для нужд ГВС здания может приготовляться как в водонагревателе 4, греющая вода к которому поступает от теплогенераторов через клапан 6 регулятора температуры 12 с датчиком 17, так и в гелиоустановке, состоящей из первичного контура – гелиоприемников 24, циркуляционного насоса 26, бака-аккумулятора 25 с теплообменником, и вторичного контура с распределительным клапаном 27. Выбор режима работы комплекса гелиоустановки и водонагревателя ГВС осуществляется с помощью задвижки 29 и клапана 27.

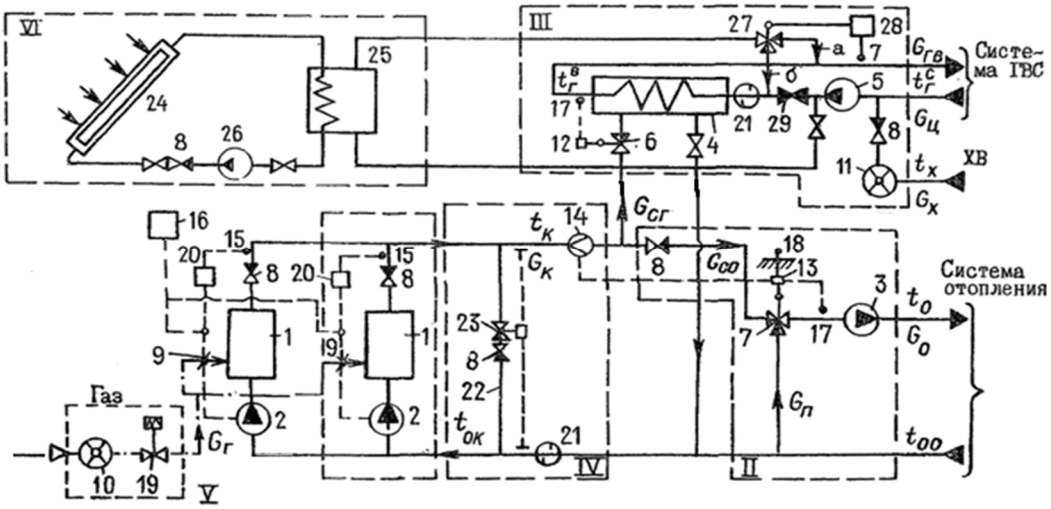


Рис.1. Принципиальная тепловая схема крышной котельной на природном газе с гелиоустановкой (схема параллельного включения теплогенераторов): 1 – теплогенератор; 2 – циркуляционный насос теплогенератора; 3 – циркуляционный насос отопления; 4 – водонагреватель ГВС; 5 – циркуляционный насос ГВС; 6 – регулирующий клапан двухходовой; 7 – регулирующий клапан трехходовой смесительный; 8 – обратный клапан; 9 – газовая регулирующая заслонка (клапан); 10 – счетчик газа; 11 – счетчик холодной воды; 12 – регулятор температуры воды на ГВС; 13 – регулятор температуры воды в систему отопления; 14 – датчик устройства ограничения расхода; 15, 17 – датчики температуры воды; 16 – переключатель теплогенераторов; 18 – датчик температуры наружного воздуха; 19 – запорно-предохранительный клапан; 20 – регулятор температуры воды после теплогенератора; 21 – грязевик; 22 – рециркуляционная линия; 23 – регулятор перепада давлений; 24 – солнечные коллекторы; 25 – бак-аккумулятор; 26 – циркуляционный насос гелиоконтура; 27 – распределительный клапан; 28 – переключатели клапана 27; 29 – задвижка выбора режима работы комплекса

При достаточной интенсивности солнечной радиации, когда температура воды в систему ГВС $t_г$ равна или больше требуемой, распределительный клапан

27 открыт в направлении «*а*» и вся вода на ГВС проходит через бак-аккумулятор 25 (задвижка 29 закрыта). Водоподогреватель 4 ГВС по нагреваемой и греющей воде отключен, клапан 6 регулятора 12 закрыт (благодаря электрической блокировке с клапаном 27).

При снижении интенсивности солнечной радиации, когда температура $t_г^c$ становится ниже требуемой, клапан 27 с помощью переключателя 28 переключается в положение «*б*» и разблокирует клапан 6. Нагреваемая вода проходит последовательно через бак 25 и водонагреватель 4 и регулятор 12 открывает клапан 6 настолько, чтобы обеспечить температуру воды на выходе водонагревателя $t_г^в$ на требуемом уровне. При этом блокируется клапан 27 (в положение «*б*»). При новом повышении интенсивности солнечной радиации, когда температура на выходе водонагревателя 4 $t_г^в$ стремится к увеличению, регулятор 12 полностью закрывается и разблокирует клапан 27, который переходит в положение «*а*». Вновь тепловая нагрузка ГВС удовлетворяется только за счет солнечной энергии. В периоды повышенной интенсивности радиации, когда в баке 25 температура воды выше требуемой $t_г^c$ по импульсу от датчика температуры воды в баке (на рис.1 не показан) отключается насос 26, что обеспечит экономичный режим работы гелиоустановки.

Проведем расчет количества гелиоколлекторов и их стоимости для обеспечения ГВС в неотопительный период (за основу берём коэффициент ясности в октябре). Количество коллекторов рассчитывается по формуле [5-7]:

$$n = Q_{гвс} / Q_{кол}, \quad (6)$$

где $Q_{гвс}$ – количество теплоты, необходимое для ГВС спорткомплекса; $Q_{кол}$ – количество теплоты, вырабатываемое 1 коллектором,

$Q_{гвс}$= 107,328 Гкал/мес = 0,144, Гкал/ч,

$$Q_{кол} = Q_{пр} \cdot K_я, \quad (7)$$

где $Q_{пр}$ – производительность гелиоколлектора; $K_я$ – коэффициент ясности.

Выбираем коллектор с 30-ю трубками производительность 8,7 кВт·ч/день.

$Q_{кол}$ = 8,7 · 0,56 = 4,872, кВт·ч/день,

$Q_{кол}$ = 0,00419, Гкал/ч,

n = 0,144 / 0,00419 = 34,3, шт.

Примем число коллекторов равным 35, тогда стоимость коллекторов:

$$S = n \cdot S_1 = 35 \cdot 36266 = 1269310, \text{ руб}, \quad (8)$$

где S_1 – стоимость 1 коллектора.

Производители уверяют [2-4], что стоимость доставки и монтажа примерно равна половине стоимости выбранной гелиоустановки, поэтому получим общую стоимость гелиоустановки:

$S_{общ}$ = 1269310 · 1,5 = 1 903 965, руб.

Далее производим расчет количества теплоты вырабатываемой данной гелиоустановкой для каждого месяца.

$$Q^i_{гвс} = n \cdot Q^i_{кол}, \quad (9)$$

$$Q^i_{гвс} = n \cdot Q^i_{кол} = Q_{пр} \cdot K_д, \quad (10)$$

где $Q^i_{кол}$ – количество теплоты, вырабатываемое 1 коллектором в і-ый месяц.

$$Q^i_{гвс} = n \cdot Q_{пр} \cdot K_я, \quad (11)$$

$Q^i_{гвс}$ – количество теплоты, вырабатываемое СВУ в і-ый месяц.

Долевой коэффициент (доля от октября)

$$K_д = Q_{гвс_i} / Q_{гвс_{окт}}, \quad (12)$$

где $Q_{гвс_i}$ – количество теплоты, необходимое для ГВС спорткомплекса в i-ом месяце; $Q_{гвс_{окт}}$ – количество теплоты, необходимое для ГВС спорткомплекса в октябре. Результаты расчета $Q^i_{кол}$, $Q^i_{гвс}$ и $K_д$ по формулам (10)-(12) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Выработка тепловой энергии солнечной водонагревательной установкой (35 коллекторов по 30 трубок каждый) по месяцам в Астраханской области

месяц	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$Q^i_{кол}$, кВт·ч/день	1,74	2,78	3,83	5,22	5,65	6,18	6,0	6,26	5,92	4,87	3,31	1,91
$Q^i_{гвс}$, кВт·ч/день	61	97,3	134	182,7	197,7	216,3	210	219	207	170,4	116	66,9
$K_д$	0,36	0,57	0,79	1,07	1,16	1,27	1,23	1,29	1,22	1	0,68	0,39

Теперь рассчитываем количество теплоты необходимое для теплоснабжения объекта крышной блочной котельной.

Расчётная отопительная нагрузка на здание по укрупнённым показателям рассчитывается по формуле:

$$Q_{расч} = \frac{a \cdot V \cdot q \cdot (t_{вн} - t_{нр}) \cdot (1 + k)}{1000000}, \quad (13)$$

где a = 1,12 – поправочный коэффициент; V – объем здания по наружному обмеру, м^2; q=0,3 Ккал/(м^2·ч·град) – удельная отопительная характеристика; $t_{вн}$ = 20 ^{o}C – температура воздуха внутри здания; $t_{нр}$ = -23 ^{o}C – расчётная температура наружного воздуха; k = 0,07 м/с – расчётный коэффициент инфильтрации, определяемый по формуле:

$$k = \left[2 \cdot g \cdot L \cdot \left(1 - \frac{273 + t_{нр}}{273 + t_{вн}} \right) + w^2 \right]^{0,5} \cdot 10^{-2}, \quad (14)$$

где L = 9 м – свободная высота здания; g = 9,81 м/с^2 – ускорение свободного падения; w = 4,3 м/с – расчётная скорость ветра в отопительный период.

Результаты расчета по формулам (13)-(14) показаны в таблицах 2 и 3.

Таблица 2. Расчётные данные на отопление и вентиляцию

Общие данные				Проектные нагрузки		Расчет отопительной нагрузки				Расчет нагрузки	
Источник	Тип помещения	$t_{вн}$	Вентиляция, час/сут	отопление, Гкал/ч	вентиляция, Гкал/час	V	L	k	q	отопление, Гкал/ч	вентиляция, Гкал/час
ТЭЦ-2	Спорт-комплекс	20	0	0	0,889	43175	9	0,067	0,3	0,665	0
			Итого	0,889					Итого	0,665	
									Итого	1,554	

Таблица 3. Расчётные данные на горячее водоснабжение

Общие данные				Расход тепла и теплоносителя на ГВС				Максимальная проектная нагрузка, Гкал/час
ГВС, час/сутки	ГВС, мес/год	Рабочих дней/мес	Температура горячей воды, ^{o}C	В месяц		В год		
				тепло	вода	тепло	вода	
8	12	26	60	1287,936	25758,7	107,328	2146,56	0,516

Затраты на строительство и эксплуатацию крышной котельной на базе двух конденсационных котлов марки R-3407 (производитель Rendamax) по [1] и

затраты на солнечную водонагревательную установку (производитель Sunrain, 35 коллекторов в каждом из которых по 30 вакуумных трубок) составляет около 22 млн. руб. После расчета срока окупаемости всего проекта он составил около 5 лет, что вполне приемлемо.

Таким образом, совместная работа крышной котельной и солнечной водонагревательной установки для обеспечения нужд спорткомплекса Астраханского государственного технического университета в ГВС и отоплении вполне возможна и актуальна.

Литература:

1. Бизнес-план №002-09 «На строительство и дальнейшую эксплуатацию котельной на базе двух конденсационных котлов марки R-3407 (производство Rendamax) и определение упущенной выгоды при эксплуатации имеющейся системы отопления и горячего водоснабжения». Астрахань: 2009. 85 с.
2. *Бутузов В.А*. Солнечное теплоснабжение в России: состояние дел и региональные особенности // Энергосвет, № 5, 2011.
3. *Бутузов В.А.*, *Брянцева Е.В.*, *Бутузов В.В*. Солнечная теплоэнергетика // Энергетическая политика, № 3, 2008.
4. *Лабейш В.Г*. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: Учеб. пособие. СПб: СЗТУ, 2003. 79 с.
5. Нормы проектирования. Раздел «Установки солнечного горячего водоснабжения». ВСН 52-86. М: Госгражданстрой, 1988.
6. *Харченко Н.В*. Индивидуальные солнечные установки. М.: Энергоатомиздат, 1991. 208 с.
7. ГОСТ Р 51595-2000. Нетрадиционная энергетика. Солнечная энергетика. Коллекторы солнечные. Общие технические условия. М.: Госстандарт России, 2000. 6 с.

РАСЧЕТ ЭНТРОПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ АРГОНА

Магомедов Р.А., Мейланов Р.П.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: ramazan_magomedov@rambler.ru

Приведен расчет энтропии S и теплоемкости C_V аргона в интервале давлений от *1* до *50 МПа* при температуре *300 К*, используя обобщение термодинамики в производных дробного порядка и параметр α, определяемый из фрактального уравнения состояния [1].

Введение. В последнее время наблюдаются интенсивные исследования по обобщению как равновесной, так и неравновесной термодинамики и статистической физики [1-5]. В случае равновесной термодинамики существуют физические предпосылки необходимости обобщения традиционной термодинамики и статистической физики Больцмана – Гиббса.

Исследование неравновесных процессов в условиях принципа локального неравновесия приводят к необходимости учета эффектов памяти (нелокальность по времени) и пространственных корреляций (нелокальность по координате) и развития принципиально новых методов анализа, основанных на применении математического аппарата интегродифференцирования дробного порядка – дробного исчисления.

Приходится одновременно рассматривать и микроскопические и макроскопические пространственно-временные масштабы, чем принципиально отличается от традиционного подхода в теоретической физике данный метод. В результате вместо традиционных уравнений статистической физики [6] необходимо исходить из математического аппарата интегродифференцирования дробного порядка [1,3-5].

Исследования по развитию нелокальной неравновесной термодинамики на основе дробного исчисления достаточно развиты [4, 5]. Однако отсутствуют работы по приложению дробного исчисления в равновесной термодинамике.

В настоящей работе развита обобщенная термодинамика на основе дробного исчисления и приведен расчет энтропии и теплоемкости для аргона, используя параметр α, вычисленный из фрактального уравнения состояния, приведенной в работе [1] для описания термодинамических параметров веществ.

1. Фрактальное уравнение состояния с учетом втрого вириального коэффициента. Используя обобщение термодинамики на основе дробного исчисления в работе [1] и соотношение

$$P=\frac{NkT}{V}\left\{1+(1-\alpha)\cdot\left[\ln\left(\frac{eV}{N}\left[\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right]^{3/2}\right)+\psi(1)-\psi(2-\alpha)\right]\right\}+$$

$$+kT\,\frac{\Gamma(2-\alpha)}{V^{1-\alpha}}\,\frac{\partial^{\alpha}}{\partial V^{\alpha}}\left[\ln\left(1+\frac{N(N-1)}{2V^2}\int\ldots\int\left(\exp(-\frac{u_{12}}{kT})-1\right)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\right)\right], \quad (1)$$

где $A(T)=\dfrac{N(N-1)}{2}\int\left(1-\exp(-\dfrac{u(r)}{kT})\right)dr$

получим

$$P=\frac{NkT}{V}\left\{1+(1-\alpha)\cdot\left[\ln\left(\frac{eV}{N}\left[\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right]^{3/2}\right)+\psi(1)-\psi(2-\alpha)\right]\right\}-$$

$$-kT\frac{1}{V^{1-\alpha}}\frac{\partial}{\partial V}\left\{V^{1-\alpha}\left[\ln\left(1+\frac{A}{V}\right)+\Psi(2-\alpha)-\Psi(1)-\right.\right.$$

$$\left.\left.-(1-\alpha)\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{(1+k)(2-\alpha+k)}\left(1+\frac{A}{V}\right)^{-k-1}\right]\right\}$$

После вычисления производной по объему получим следующее уравнение состояния

$$P=\frac{NkT}{V}\left\{1+(1-\alpha)\cdot\left[\ln\left(\frac{eV}{N}\left[\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right]^{3/2}\right)+\psi(1)-\psi(2-\alpha)\right]\right\}-$$

$$-\mathrm{kT}\left\{\frac{1-\alpha}{\mathrm{V}}\left[\ln\left(1+\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{V}}\right)+\Psi(2-\alpha)-\Psi(1)\right.\right.$$

$$\left.-(1-\alpha)\sum_{\mathrm{k}=0}^{\infty}\frac{1}{(1+\mathrm{k})(2-\alpha+\mathrm{k})}\left(1+\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{V}}\right)^{-\mathrm{k}-1}\right]$$

$$\left.-\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{V}^2}\left[\frac{1}{1+\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{V}}}+(1-\alpha)\sum_{\mathrm{k}=0}^{\infty}\frac{1}{(2-\alpha+\mathrm{k})}\left(1+\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{V}}\right)^{-\mathrm{k}-2}\right]\right\}$$

Выражение для A(T) можно представить в виде

$$A(T)=\frac{N(N-1)}{2}\int 1-\left(\exp(-\frac{u(r)}{kT})\right)dr=N^2B(T)$$

,

где $B(T)=\frac{1}{2}\int_0^{\infty}\left(1-\exp(-\frac{u(r)}{kT}\right)dr$ – второй вириальный коэффициент.

В результате уравнение принимает вид

$$\mathrm{P}=\frac{\mathrm{NkT}}{\mathrm{V}}\left\{1+(1-\alpha)\left[\ln\left(\frac{\mathrm{eV}}{\mathrm{VN}}\left[\frac{\mathrm{mkT}}{2\pi\hbar^2}\right]^{3/2}\right)+\Psi(1)-\Psi(2-\alpha)-\right.\right.$$

$$-\frac{1-\alpha}{\mathrm{N}}\left[\ln\left(1+\frac{\mathrm{N}^2\mathrm{B}}{\mathrm{V}}\right)+\Psi(2-\alpha)-\Psi(1)\right.$$

$$\left.-(1-\alpha)\sum_{\mathrm{k}=0}^{\infty}\frac{1}{(1+\mathrm{k})(2-\alpha+\mathrm{k})}\left(1+\frac{\mathrm{N}^2\mathrm{B}}{\mathrm{V}}\right)^{-\mathrm{k}-1}\right]$$

$$\left.\left.-\frac{\mathrm{NB}}{\mathrm{V}}\left[\frac{1}{1+\frac{\mathrm{N}^2\mathrm{B}}{\mathrm{V}}}+(1-)\sum_{\mathrm{k}=0}^{\infty}\frac{1}{(2-\alpha+\mathrm{k})}\left(1+\frac{\mathrm{N}^2\mathrm{B}}{\mathrm{V}}\right)^{-\mathrm{k}-2}\right]\right\}\right.$$

Так как $\ln(1+\frac{A(T)}{V})\approx\frac{A(T)}{V}$, и пренебрегая малым вкладом от членов содержащих суммы получим

$$P=\frac{NkT}{V}\left\{1+\frac{NB}{V}+(1-\alpha)\left(\ln\frac{eV}{N}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}+\Psi(1)-\Psi(2-\alpha)-\frac{NB}{V}\right)\right\}\ (2)$$

Уравнение (2) при $\alpha=1$ совпадает с обычным вириальным уравнением состояния и представляет собой фрактальное уравнение состояния.

Для энтропии исходим из выражения

$$S = -\frac{\Gamma(1-\alpha)}{T^{1-\alpha}}\frac{\partial^{\alpha} F}{\partial T_V^{\alpha}}$$

Где $F = -kT\ln Z$ потенциал Гельмгольца, $Z = \sum_i \exp(-\varepsilon_i / kT)$ статистическая сумма, производная дробного порядка дается выражением

$$\frac{\partial^{\alpha} F(T)}{\partial T^{\alpha}} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)}\frac{\partial}{\partial T}\int_0^T \frac{F(t)}{(T-t)^{\alpha}}dt .$$

$0 < \alpha \le 1$- показатель производной дробного порядка.

Проведя расчеты, аналогичные при выводе уравнения состояния окончательно получим следующее выражение для энтропии

$$S = \frac{3}{2}Nk\left[\frac{1}{(2-\alpha)} + \ln\left(\left(\frac{eV}{N}\right)^{2/3}\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right) + \Psi(2) - \Psi(3-\alpha)\right] \quad (3)$$

Для теплоемкости имеем

$$C_V = T^{\alpha}\frac{\partial^{\alpha} S}{\partial T^{\alpha}}$$

Вычисление дробной производной приводит к выражениям

$$C_V = T^{\alpha}\frac{1}{\Gamma(1-\alpha)}\frac{3}{2}Nk\frac{\partial}{\partial T}\left\{-\frac{T^{1-\alpha}}{1-\alpha}\left[\frac{1}{2-\alpha} + \Psi(2) - \Psi(3-\alpha)\right] + T^{1-\alpha}\frac{\Gamma(1-\alpha)}{\Gamma(2-\alpha)}[\ln bT + \Psi(1) - \Psi(2-\alpha)]\right\}$$

$$C_V = \frac{3}{2}Nk\left\{-\frac{1}{\Gamma(1-\alpha)}\left[\frac{1}{2-\alpha} + \Psi(2) - \Psi(3-\alpha)\right] + \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)}[\ln bT + \Psi(1) - \Psi(2-\alpha)] + \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)}\right\}$$

$$C_V = \frac{3}{2}Nk\frac{1}{\Gamma(2-\alpha)}\{1 + (1-\alpha)[\ln bT + \Psi(1) - \Psi(2-\alpha) + \frac{1}{2-\alpha} - \Psi(2) + \Psi(3-\alpha)]\} \quad (4)$$

где $b = \left(\frac{eV}{N}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{mk}{2\pi^2}$

2. Расчет энтропии и теплоемкости по параметру α. Для расчета параметра α перепишем уравнение (2) в виде

$$P = \rho RT\left[1 + \rho B + (1-\alpha)\left(\ln\left(\frac{e}{\rho N_A}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right) - \rho B + \Psi(1) - \Psi(2-\alpha)\right)\right] \quad (5)$$

где P – давление, *Па*; ρ – плотность, *моль/м*^{3}; R=8,3144 *Дж/(моль·К)* – молярная газовая постоянная; B=$\frac{R\tilde{B}}{k}$ – второй вириальный коэффициент; B=-15,3·10^{-6} *м*^{3}*/моль* – второй вириальный коэффициент; T – температура, *К*; α – параметр; e=2,718281 – экспонента; N_A=6,022141292·10^{23} *моль*$^{-1}$ – постоянная Авогадро; m=0,0066421556811508·10^{-23} *кг* – масса атома аргона; k=1,380648813·10^{-23} *Дж·с* – постоянная Больцмана; $\hbar$=1,05457172647·10^{-34} *Дж·с* – постоянная Планка; *Ψ(x)* – пси-функция от числа *x*;

По найденным значениям параметра α из (5), рассчитываем значения

энтропии S и теплоемкости при постоянном давлении C_V, после преобразования формул (3) (4) в следующий вид соответственно:

$$S = R\left[\ln\left(\frac{e}{\rho N_A}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right) + \frac{3}{2}\left[\frac{1}{2-\alpha} + \Psi(2) - \Psi(3-\alpha)\right]\right] \quad (6)$$

$$C_V = R\frac{1}{\Gamma(2-\alpha)}\left[\frac{3}{2} + (1-\alpha)\left(\ln\left(\frac{e}{\rho N_A}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right) + \frac{3}{2}\right)\right] \quad (7)$$

В таблице 1 приведены значения плотности ρ , энтропии *S[7]* и теплоемкости C_V *[7]*для аргона Ar авторов работы [7] и значения энтропии *S* и теплоемкости C_V для аргона Ar авторов данной работы, рассчитанные по параметру α.

Таблица 1. Значения энтропии *S* и теплоемкости C_V для аргона Ar по данным работы [7] и рассчитанные по формулам (6) и (7), соответственно

T, *K*	P, *МПа*	ρ, *моль/м³*	S [7], *Дж/(моль·К)*	S , *Дж/(моль·К)*	C_V [7], *Дж/(моль·К)*	C_V , *Дж/(моль·К)*	*α*
300	1	0,4033	135,63	135,795	12,56	12,474	0,9999834
	5	2,0591	121,46	122,232	12,89	12,521	0,9996211
	10	4,1939	114,74	116,293	13,25	12,67	0,9983983
	15	6,3362	110,47	112,817	13,56	12,927	0,9962166
	20	8,4053	107,29	110,403	13,81	13,29	0,9930706
	30	12,082	102,71	107,212	14,16	14,269	0,9844440
	40	15,027	99,55	105,19	14,42	15,448	0,9739453
	50	17,347	97,21	103,775	14,65	16,711	0,9626688

Заключение. Как видно из полученных результатов в таблице 1, предлагаемый метод расчета позволяет достоверно определить значения теплофизических параметров (энтропии *S* и теплоемкости C_V) для аргона.

Литература:

1. *Мейланов Р.П., Магомедов Р.А., Рамазанова А.Э.* Метод дифференциальных уравнений дробного порядка в равновесной термодинамике// Доклады Адыгской (Черкесской) Международной академии наук. 2008. Т.10. № 1. С. 35-39.
2. *Oldham K.B., Spanier J.* The fractional calculus. Academic Press. New York and London. 1974. 234 p.
3. *Самко С.Г., Килбас А.А., Маричев О.И.* Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения. Минск. – Наука и техника. 1987. 688 с.
4. *Нахушев А.М.* Дробное исчисление и его применение. – М. Физматлит. 2003. – 272 с.
5. *Kilbas A.A., Srivastava H.M., Trujillo J.J.* Theory and applications of fractional differential equations. Elsevier/ North–Holland, Amsterdam, 2006.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
7. *Richard B., Stewart and Richard T. Jacobsen.* Thermodynamic Properties of Argon from the Triple Point to 1200 K with Pressures to 1000 MPa. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 18, No. 2, 1989, p. 639-798.

ДОКЛАДЫ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

СОЗДАНИЕ АВТОНОМНЫХ ЭНЕРГОКОМПЛЕКСОВ НА МЕСТНЫХ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕСУРСАХ

Антропов А.П.[1], Батенин В.М.[2] , Зайченко В.М.[2], Коростина М.А.[2]

[1]*Министерство образования и науки РФ;*
Москва, Россия; 125993, ул.Тверская, 11, ГСП-3.

[2]*ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН;*
Москва, Россия; 125412, ул. Ижорская, 13, стр.2; e-mail: korostina@inbox.ru

К местным топливно-энергетическим ресурсам относятся древесные и сельскохозяйственные отходы, торф, различные виды отходов жизнедеятельности. В России сосредоточено 47% мировых запасов торфа и около 25% древесины. Создание системы распределенной генерации с использованием местных ресурсов является приоритетной задачей развития топливно-энергетического комплекса страны. Решение этой задачи связано с разработкой технологии термической конверсии биомассы с получением энергетического газа с высокими теплотехническими характеристиками и созданием энергетического оборудования, использующего получаемый газ в виде топлива. Известные процессы пиролиза и газификации получения энергетического газа из углеродсодержащих материалов в силу ряда ограничений не могут быть эффективно использованы в существующем энергетическом оборудовании для выработки электрической и тепловой энергии. Для целей распределенной генерации при мощностях до 3 МВт наиболее целесообразным с экономической точки зрения является использование газопоршневых электростанций и мини-ТЭЦ.

Приведены параметры нового процесса термической конверсии биомассы с целью получения газового топлива с высокими теплотехническими параметрами, разрабатываемого в ОИВТ РАН. Представлены результаты, полученные в ходе первого этапа испытаний отечественных газопоршневых станций при работе на продуктах газификации. Рассмотрено влияние характеристик газового топлива на эффективность работы газопоршневых станций. На основании комплекса выполненных исследований обсуждаются мероприятия, направленные на повышение эффективности работы газопоршневых электростанций и мини-ТЭЦ на продуктах преобразования биомассы.

Введение. В последнее время в России наблюдается активное развитие малой энергетики с использованием газопоршневых технологий для распределенного производства электрической энергии и тепла. Отдельным направлением является использование в качестве моторного топлива газообразных продуктов переработки местных топливно-энергетических ресурсов, получаемых при термической конверсии биомассы: древесных и сельскохозяйственных отходов, торфа.

В ряде стран – США, Индия, Евросоюз и др. имеются национальные программы по производству биотоплива из местных видов топлива (биоэтанол, биодизель, продукт газификации биомассы) для использования его в качестве моторного топлива в двигателях внутреннего сгорания, в том числе и для производства электроэнергии. Перечисленные выше виды биотоплива являются полностью возобновляемыми; в настоящее время во многих странах освоено их

промышленное производство. Однако есть вполне обоснованное мнение, что по ряду причин в России «...не следует ориентироваться на производство биодизельного топлива и биоэтанола, но при этом необходимо развивать локальное производство и использование возобновляемых горючих биогазов в качестве моторного и печного топлива на основе неизбежных отходов производства (сельскохозяйственного, лесного и т.п.)» [1].

Россия обладает самыми большими в мире запасами биомассы. Например, по существующим подсчетам на территории РФ сосредоточено около 25% мировых запасов древесины и 45% мировых запасов торфа. Наиболее доступным и распространенным видом твердого топлива является древесное топливо, исходную стоимость которого в ряде случаев считают даже отрицательной, имея в виду отходы древесины при ее заготовке и переработке.

В результате термической конверсии углеродистого твердого топлива в специальных установках – газогенераторах получается генераторный газ. Это является альтернативой простому сжиганию – перевод части твердого топлива в газообразную форму, содержащую до 70 % энергии исходного вещества.

1. Комплексный стенд ОИВТ РАН по отработке режимных параметров отечественных электростанций и мини-ТЭЦ на базе газопоршневого двигателя. Комплексный стенд ОИВТ РАН состоит из газопоршневой электростанции и программно-диагностического комплекса. Газопоршневая электростанция создана на базе дизельного двигателя Минского моторного завода Д-266.4, конвертированного для работы на газовом топливе. Электростанция представлена на рис.1.

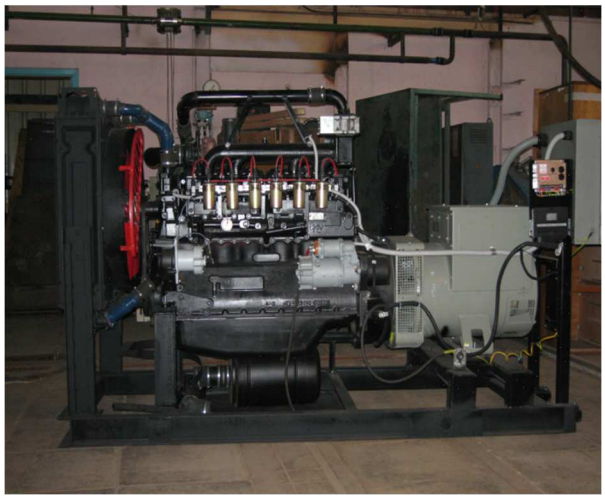


Рис.1. Электростанция АГ-50 – общий вид

Газовый двигатель Г-266 однорядный, 6-цилиндровый (рабочий объем цилиндров 7,12 дм^3), с искровым зажиганием и внешним смесеобразованием, турбонаддувом и с электронным регулированием частоты вращения. Степень сжатия базового дизеля – 15,5 в газовом двигателе – 11,6. Увеличение объёма камеры сгорания достигнуто за счёт уменьшения толщины дна поршня и выборки в нём углубления. Головки блока цилиндров подверглись доработке. В отверстиях для форсунок нарезана резьба — М12*1,25 для установки свечей зажигания типа «Bosch Y6C». В картере маховика двигателя напротив зубцов маховика выполнены два отверстия, в которых установлены магнитоэлектрические датчики систем регулирования и зажигания.

Система зажигания – микропроцессорная с индивидуальной катушкой зажигания на каждый цилиндр; система регулирования частоты вращения также

микропроцессорная, управляет положением дроссельной заслонки в зависимости от изменения нагрузки.

Основой системы газового питания двигателя является «ноль-редуктор» и диффузорный газовоздушный смеситель, расположенный во впускном воздуховоде перед турбокомпрессором. Сечения воздушного и газового каналов в смесителе выполнены с учетом расходов генераторного газа и воздуха на номинальном режиме – 50 кВт. Конструкция двигателя Г-266 по большинству показателей и технических решений соответствует достигнутому в мире уровню для газовых двигателей такого класса.

Для проверки эффективности выбранных конструктивных и регулировочных параметров газового двигателя Г-266, оценки его мощностных и экономических показателей при работе на генераторном газе использовался комплексный стенде по отработке режимных параметров ОИВТ РАН (рис.2).

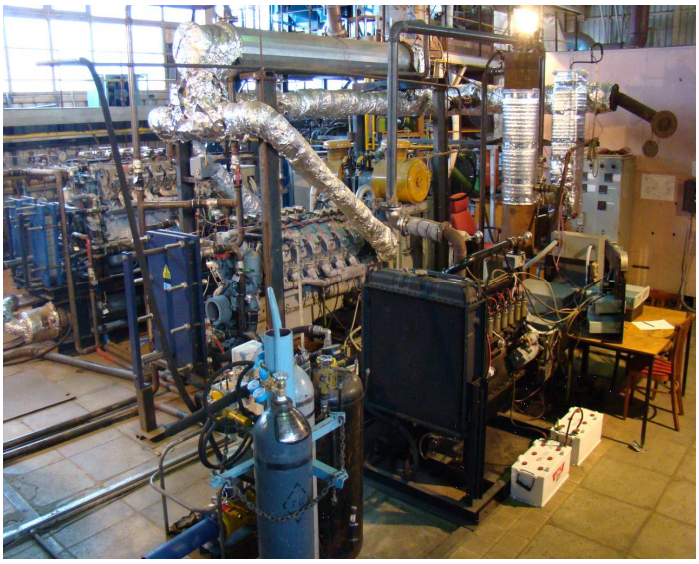


Рис.2. Общий вид стенда ОИВТ РАН для отработки режимных параметров газопоршневых двигателей и мини-ТЭЦ

Газовое топливо, по составу аналогичное получаемому из продуктов газификации, поступает в систему питания двигателя от газовых баллонов с давлением 150 атм через станцию понижения давления. Газовая смесь заводского изготовления (ООО «НИИ КМ») была идентичной по составу генераторному газу, получаемому из древесины или торфа. Состав аналога генераторного газа: CH_4 – 3%, CO_2 – 10%, CO – 24%, H_2 – 16%, N_2 – остальное. Низшая теплота сгорания аналога генераторного газа составляла 5,87 МДж/м^3 (расчетная), плотность – 1,121 кг/м^3 (расчетная), теплота сгорания стехиометрической газовоздушной смеси – 2,62 Мдж/м^3 (расчетная), стехиометрическое соотношение – 1,24 нм^{3}воздуха/нм^{3}смеси (расчетное). Питание природным газом (при необходимости) осуществляется от системы газоподачи стенда (давление 3 атм, городская сеть).

2. Проведение экспериментальных исследований. Регистрируются следующие параметры:

- Электрическая мощность, кВт, ток, А, напряжение, В.
- Расходы воздуха, газового топлива, нм^3.
- Опережение зажигания, град до ВМТ.
- Давления: газовоздушной смеси после компрессора, после дросселя, давление отработавших газов перед и после турбины, давление масла, мПа.

- Температуры: воздуха на входе в двигатель, газовоздушной смеси после компрессора, отработавших газов перед и после турбины, масла, охлаждающей жидкости на выходе из двигателя, ^oC.

Программное обеспечение диагностического комплекса одновременно с измерениями параметров позволяет определять расчетные величины – КПД и коэффициент избытка воздуха.

Оценка мощностно-экономических показателей электроагрегата проводилась по нагрузочной характеристике в диапазоне от 20 до 100% номинальной нагрузки. Первоначальное определение оптимальных значений состава газовоздушной смеси (коэффициент избытка воздуха) и момента зажигания (угол опережения зажигания) производилось по соответствующим регулировочным характеристикам при нагрузке около 80% от номинальной. Выбранные значения названных параметров оставались постоянными для всех режимов нагрузочной характеристики.

Результаты испытаний электроагрегата на генераторном газе представлены в виде регулировочных характеристик – зависимостей показателей двигателя и электроагрегата от состава газовоздушной смеси (рис.3) и от опережения зажигания (рис.4) (режим – 80...85% номинальной мощности N ном. – 50 кВт), а также нагрузочной характеристики – зависимости показателей двигателя и электроагрегата от величины электрической нагрузки на клеммах генератора (рис.5):

Анализ влияния состава смеси на показатели, рис.3, позволяет заключить, что для получения максимальных мощностных показателей электроагрегата необходимо использовать стехеометрический или близкий к нему состав смеси «газ – воздух» (α=1...1,15, что соответствует максимальным значениям температуры t_T, этим обеспечивается эффективная работа турбокомпрессора). Экономичная работа обеспечивается при использовании бедной смеси – α=1,25...1,55, электрический КПД=0,25...0,26 на режиме 37,5 кВт. При увеличении α свыше 1,5 наблюдается неустойчивая работа регулятора частоты вследствие уменьшения величины (Рк – Рвп) до 0.1 кгс/см^2, однако пропуски воспламенения при этом отсутствуют.

Из графиков на рис.4 видно, что на режиме 35,1 кВт влияние величины У.О.З. на показатели работы двигателя невелико. Значение установочного У.О.З.=23^o выбрано из условия обеспечения приемлемой экономичности на малых нагрузках и отсутствия детонации на режиме номинальной мощности. Эти регулировки У.О.З. и были приняты при проведении всех остальных испытаний.

Нагрузочные характеристики электроагрегата при использовании в качестве топлива генераторного газа показывают (рис.5), что

- при использовании генераторного газа электроагрегат развивает мощность 48,2 кВт, при избытке воздуха α=1,4 и опережении зажигания 23^o до ВМТ; КПД=0,3 при расходе газа 99 нм^3 (для сравнения: работа на данном режиме на природном газе обеспечивается его расходом 18 нм^3). Давление газовоздушной смеси после дроссельной заслонки (т.е. поступающей в цилиндры двигателя – Рвп.) составляет 0,05 кгс/см^2, перед заслонкой после компрессора – 0,26 кгс/см^2, температура tк – 52^{o}С. Такой перепад давления на дроссельной заслонке является минимальным, обеспечивающим устойчивость поддержания частоты переменного тока. На указанном режиме двигатель работал устойчиво, регулятор поддерживал частоту тока 49,8...50,1 Гц.
- при повышении мощности двигателя и электроагрегата до 53,2 кВт и более не обеспечивается устойчивая работа регулятора частоты вращения; отклонение

частоты переменного тока превышает допустимые ТУ 1 % вследствие небольшой величины перепада давления на дроссельной заслонке (Рвп – Рк меньше 0,1 кгс/см^2).

Для повышения мощности двигателя и электроагрегата при обеспечении устойчивости работы регулятора частоты (поддержание частоты переменного тока в пределах, допускаемых ТУ) необходимо поднять давление наддува Рк, за счет применения турбокомпрессора с меньшими минимальными проходными сечениями канала подвода отработавших газов к турбине (например, ТКР 6, производства ОАО БЗА, г. Борисов, Беларусь).

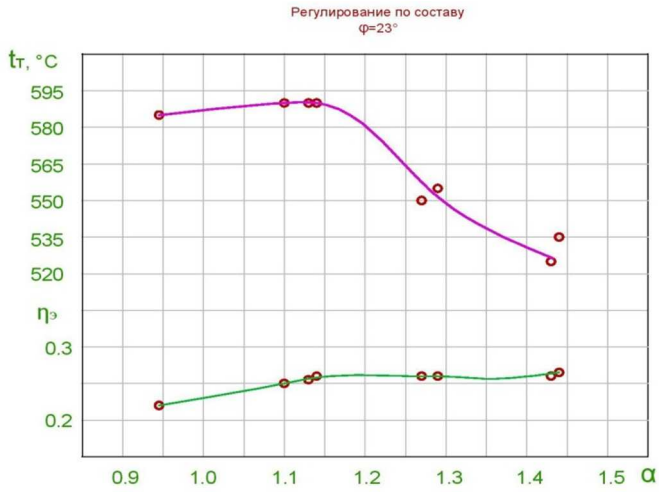


Рис.3. Изменение показателей в зависимости от состава смеси, топливо – генераторный газ, Nэл. - 35,1 кВт (tт – температура отработавших газов перед турбиной, кгс/см^2, ηэ – коэффициент полезного действия электроагрегата, отнесенный к его электрической мощности, α – коэффициент избытка воздуха)

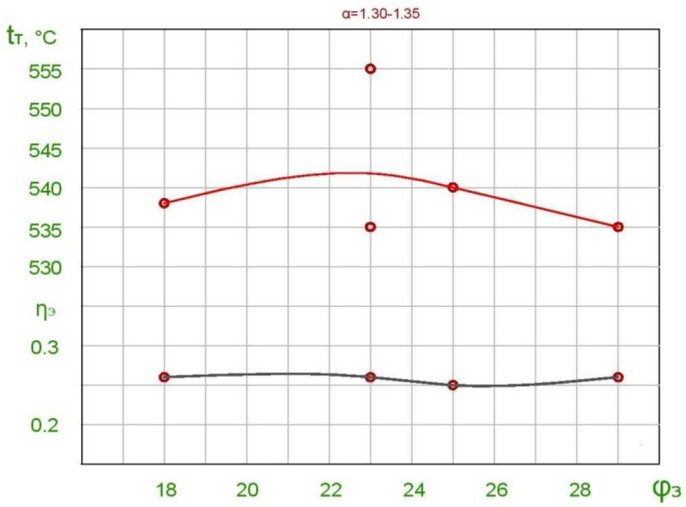


Рис.4. Изменение показателей в зависимости от величины У.О.З., топливо – генераторный газ, Nэл. - 35,1 кВт (tт – температура отработавших газов перед турбиной, кгс/см^2, ηэ – коэффициент полезного действия электроагрегата, отнесенный к его электрической мощности, У.О.З. - угол опережения зажигания, град)

Для повышения эффективности работы турбокомпрессора (увеличение tт) и обеспечения устойчивой работы регулятора частоты вращения (увеличение (Рвп – Рк)) возможно использование стехиометрического или близкого к нему состава газовоздушной смеси (α=0,95...1,1), однако такой вариант связан с ухудшением экономичности (снижение КПД и увеличение расхода генераторного газа).

Работа с использованием газовоздушной смеси с α=1,7...2, при сохранении (или некотором повышении) полученных мощностных и улучшении экономических показателей электроагрегата возможна при внедрении мероприятий, увеличивающих массовое наполнение цилиндров двигателя газовоздушной смесью (использование турбокомпрессора с повышенным давлением наддува, применение промежуточного охладителя газовоздушной смеси – интеркулера).

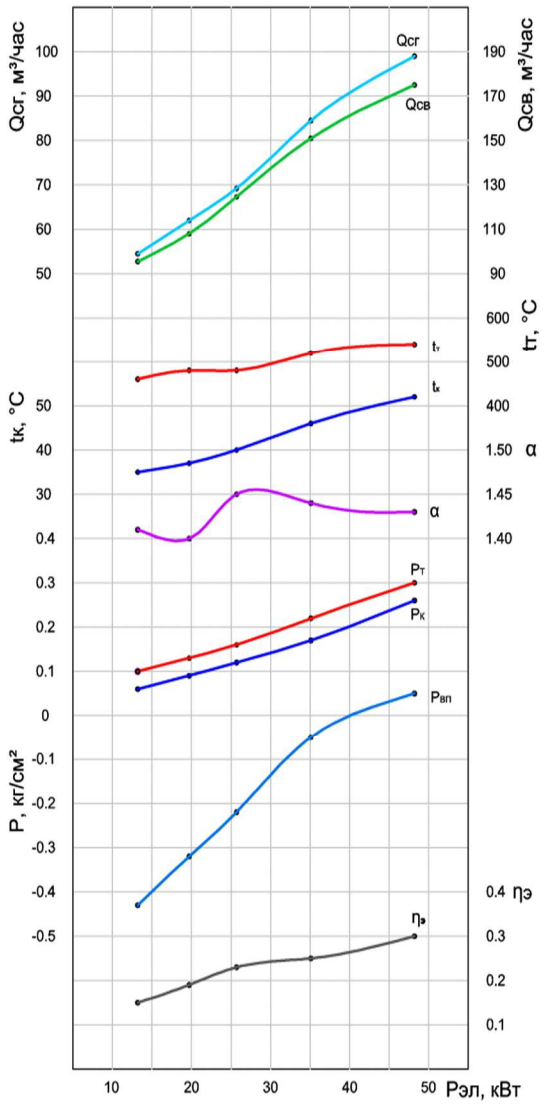


Рис.5. Нагрузочная характеристика, электроагрегат АГ-50, топливо - генераторный газ (Qc.г. – расход газового топлива, приведенный к стандартным условиям, Qc.в. – расход воздуха, приведенный к стандартным условиям, Рэл. – электрическая мощность электроагрегата, Рвп. – давление (разрежение) во впускном коллекторе после дроссельной заслонки, Рк. – давление во впускном коллекторе после турбокомпрессора перед дроссельной заслонкой, Рт – давление отработавших газов перед турбиной, tк – температура во впускном коллекторе после дроссельной заслонки, tт – температура отработавших газов перед турбиной, α – коэффициент избытка воздуха, $\eta_э$ – коэффициент полезного действия электроагрегата, отнесенный к его электрической мощности)

Необходимо заметить следующее: несмотря на использование в двигателе степени сжатия 11,6 и отсутствия в системе зажигания контроля детонации, последняя в диапазоне рабочих нагрузочных режимов не наблюдалась. Это свидетельствует о правильности выбора конструктивных параметров газового

двигателя (степень сжатия, форма камеры сгорания) и о высокой эффективности (КПД=0,3 и более на номинальном режиме) протекания процесса сгорания.

Выводы:

1. Подтверждена возможность высокоэффективного использования низкокалорийного генераторного газа в качестве моторного топлива для газопоршневого электроагрегата. Для улучшения мощностных показателей электроагрегата необходимо увеличивать массовое наполнение цилиндров двигателя газовоздушной смесью, главным образом, за счет повышения давления наддува (использование турбокомпрессора повышенной производительности).
2. Расход генераторного газа на номинальном режиме (48.2 кВт) – 99 нм^3/час, удельный расход – 2,1 нм^3/ кВт. При получении значительных объемов генераторного газа из местных топлив непосредственно на месте эксплуатации электроагрегата следует учитывать необходимость решения возникающих при эксплуатации газогенератора экологических вопросов (утилизация золы, смол и т.п.).

Литература:

1. *Володин В.М. и др.* Биотопливо и производство продуктов питания // Транспорт на альтернативном топливе. -2009. № 5(11). С.69-71.
2. *Майков К.М.* Газификация торфа – источник энергетических ресурсов // Торф и бизнес. -2011. №2.
3. *Ильчевский К.К.* Актуальность перехода отдаленных дизельных электростанций республики Саха (Якутия) на местное топливо на примере газогенераторных установок, работающих на древесном топливе. Международная научно-практическая конференция «Малая энергетика 2008». http://www.combienergy.ru/stat980p1/html
4. *Суханов В.С. и др.* Дорога в тупик. Опыт создания и опытно-промышленной эксплуатации газогенераторной установки на древесном топливе и газодизельной электростанции на ее базе. http://lesprominform.ru/jarchive/articles/itemprint/1662 .

ГАЗОТУРБИННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ГАЗОКОНДЕНСАТНОГО ПЛАСТА

Куфтов А.Ф.[1], Майков И.Л.[2], Молчанов Д.А.[2], Торчинский В.М.[2]

[1]Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана; Москва, Россия; 105005, ул. 2-ая Бауманская, д. 5;

[2]Объединенный институт высоких температур РАН; Москва, Россия; 125412, ул. Ижорская, д. 13/2; e-mail: dmitriy.molchanov13@gmail.com

Целью данной работы является разработка установки по увеличению компонентоотдачи газоконденсатного пласта.
Проведен обзор различных способов интенсификации компонентоотдачи газоконденсатных месторождений. Из рассмотренных способов наиболее эффективным вариантом является повышение пластового давления путем заводнения. Проведен расчет установки, осуществляющей заводнение газоконденсатного пласта. Установка состоит из насоса, редуктора и газотурбинной установки мощностью 200 кВт, являющейся приводом насоса. Топливом газотурбинной установки служит отсепарированный сухой газ, извлеченный из того же месторождения, на котором осуществляется заводнение.
Предлагаемая установка позволяет увеличить коэффициент конденсатоотдачи до 90%. Она является автономной, проста в регулировании, обладает хорошими эксплуатационными характеристиками при низких температурах окружающей среды. Область применения данной установки – малые и средние газоконденсатные месторождения. Возможна эксплуатация установок подобного типа на газовых и нефтяных месторождениях.

В настоящее время углеводородное топливо является основным источником получения энергии. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии развиваются, но темпы их развития и внедрения в общую энергосистему не позволят полностью и в короткие сроки заменить традиционные топлива. При этом запасы ископаемых топлив ограниченны, а их потребление продолжает расти. Существует 2 способа разрешения сложившейся ситуации – интенсивный и экстенсивный. Экстенсивный способ заключается в изобретении и внедрении нового дешевого источника энергии, вместе с эффективными способами аккумулирования энергии. Интенсивный – в увеличении производительности месторождений. Способы интенсификации добычи применительно к жидким и газообразным топливам делятся на 2 вида – поддержание пластового давление либо воздействие на физико-химические свойства пластовой смеси (изменение вязкости, смачиваемости).

В России и СНГ все газовые и газоконденсатные месторождения разрабатываются на режиме истощения [1], что обусловливает:

- Низкие коэффициенты конденсатоотдачи из-за ретроградных потерь конденсата в пластах.
- Большие затраты на подготовку газа к транспортировке из-за необходимости строительства дожимных компрессорных станций.
- Ограниченность периода постоянной добычи газа.

Потери конденсата при разработке без поддержания пластового давления увеличиваются с ростом его начального содержания и плотности. При прочих равных условиях коэффициент конденсатоотдачи возрастает при увеличении различия между начальным пластовым давлением и давлением начала конденсации, а также при повышенных температурах в пластах. Однако и в наиболее благоприятных условиях он достигаешь лишь 60 %.

В данной работе представлена установка по увеличению компонентоотдачи газоконденсатного месторождения. Основная проблема разработки газоконденсатных месторождений заключается в выпадении ретроградного конденсата при снижении пластового давления. Обычно начальные параметры пластовой смеси соответствуют закритической области на фазовой диаграмме. При разработке месторождения пластовое давление падает, выпадает ретроградный конденсат, и образуется газоконденсатная пробка, препятствующая дальнейшему движению углеводородной смеси. Таким образом, дальнейшая разработка такого месторождения не представляется возможным. Данную проблему можно решить следующими способами [2]:

- Сайклинг-процесс – возврат сухого газа в пласт с целью поддержания пластового давления на уровне выше, чем давление максимальной конденсации для предотвращения потерь углеводородного конденсата в пласте;
- Заводнение - закачка воды в пласт. Данный способ поддержания пластового давления возможен при благоприятных геологических условиях: залежь с большим этажом газоносности, отсутствие тектонических нарушений, большое содержание конденсата. Заводнение происходит с минимальными энергетическими затратами, при этом остается возможность использования сухого газа как сырья и топлива.
- Нагнетание воздуха. Данный процесс связан с высокими эксплуатационными затратами, так как требуется повышать давление воздуха в 200-300 раз, что происходит в многоступенчатых дожимных компрессорах.

В данной работе рассматривается заводнение как наиболее эффективный вариант поддержания пластового давления. Следует отметить, что заводнению залежи должно предшествовать детальное изучение ее геологического строения, в первую очередь – оценка фильтрационно-емкостных свойств слагающих ее продуктивных отложений.

Основная часть газоконденсатных месторождений в России сосредоточена в Сибири и на шельфе Северного Ледовитого Океана. Таким образом, для привода насоса, осуществляющего закачку воды в пласт, требуется выбрать энергоагрегат, удовлетворяющий следующим требованиям:

- Небольшие массогабаритные характеристики для облегчения доставки в труднодоступные местности.
- Хорошие пусковые качества в условиях низких температур.
- Возможность автономной работы в условиях частых пусков-остановок.

Данным требованиям удовлетворяет газотурбинная установка [3]. Она вместе с редуктором и насосом включается в уже существующую схему добычи газоконденсата, которая состоит из скважины, запорной арматуры и блока низкотемпературной сепарации [4]. Давление в устье скважины ниже, чем пластовое давление, и составляет порядка 70 атмосфер. Обычно в устье скважины углеводородная смесь находится в двухфазном состоянии, поэтому такое топливо напрямую в ГТУ подавать нельзя.

Принципиальная схема установки приведена на рис.1. Принцип работы установки заключается в следующем: сырой газ из скважин поступает на первую ступень сепарации во входной сепаратор, где от газа отделяется водная фаза и нестабильный углеводородный конденсат, выпавшие в стволах скважин и газосборных сетях. Далее отсепарированный газ поступает в теплообменник типа «газ – газ» для рекуперации холода сдросселированного газа, где охлаждается на 10 – 15 ^{o}C и более. Охлажденный газ из теплообменника подают на дроссельное

устройство, после которого его температура вследствие эффекта Джоуля-Томсона понижается от – 10 до – 30 °С. После дроссельного устройства обрабатываемый газ вместе со сконденсировавшейся жидкой фазой поступает в низкотемпературный сепаратор, где от него отделяется жидкая фаза (водная и углеводородная), а очищенный от влаги и тяжелых углеводородов ($C_{5+в}$) холодный газ проходит рекуперативный теплообменник в противотоке с «сырым» газом и далее поступает в газопровод в качестве товарного продукта. Теплообменник по току холодного осушенного газа в начальный период эксплуатации может частично байпасироваться (при наличии избыточного давления на входе в установку). Сухой газ поступает в камеру сгорания газотурбинной установки. Воздух из атмосферы поступает в центробежный компрессор, затем смешивается с сухим газом в камере сгорания, горючая смесь сгорает и срабатывает в осевой турбине. Вал ГТУ соединен с валом насоса через редуктор. Насос закачивает воду в пласт для повышения пластового давления.

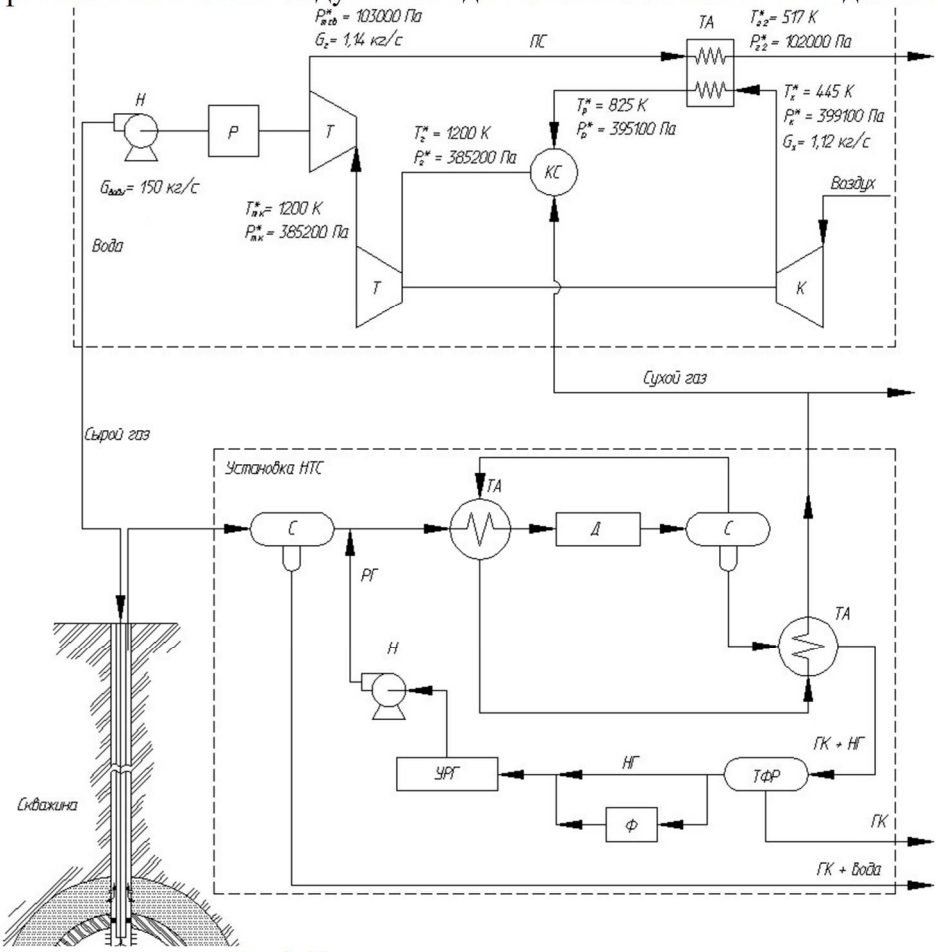


Рис.1. Принципиальная схема установки

ГТУ – газотурбинная установка
К – компрессор
КС – камера сгорания
Т – турбина
ТА – теплообменный аппарат
Р – редуктор
Н – насос
Т* - полная температура
Р* - полное давление
G – расход
НТС – низкотемпературная сепарация
С – сепаратор
Д – дроссель
УРГ – Установка регенерации гликоля
ТФР – трехфазный разделитель
Ф – фильтр
ГК – газовый конденсат
РГ – регенерированный гликоль
НГ – насыщенный гликоль
ПС – продукты сгорания

Рассматриваемый состав пластовой смеси соответствует составу Вуктыльского газоконденсатного месторождения в начальный период его

разработки, а физические параметры месторождения (глубина залегания, мощность, запасы) являются среднестатистическими для таких месторождений.

Схема ГТУ двухвальная, со свободной турбиной, выбрана для обеспечения легкого запуска. Введен теплообменный аппарат для подогрева воздуха, поступающего в камеру сгорания, теплом уходящих из турбины газов. Это позволяет снизить степень повышения давления в компрессоре и упростить конструкции ГТУ. За счет низкой степени повышения давления увеличивается высота лопаток на выходе из компрессора, и, как следствие, увеличивается КПД всей установки в целом. Температура после камеры сгорания выбрана равной 1200 К, что является не слишком большим показателем для современных ГТУ, но способствует увеличению ресурса данной установки.

Основные технические данные установки:

1. Мощность ГТУ: 200 кВт.
2. Максимальное давление в цикле – 3,995 МПа.
3. Частота вращения вала компрессорной турбины – 27000 об/мин.
4. Частота вращение вала свободной турбины – 21600 об/мин.
5. Максимальная температура газа – 1200 К.
6. Расход воздуха – 1,12 кг/с.
7. Расход топлива – 0,02 кг/с.
8. Расход воды – 150 кг/с.

В качестве топлива для ГТУ используется сухой газ, представляющий из себя смесь метана (84,9%), этана (10,1%), углекислого газа (0,1%) и азота (4,9%).

Предлагаемая установка по увеличению производительности газоконденсатного месторождения позволяет существенно увеличить коэффициент конденсатоотдачи. Она является автономной, проста в регулировании, обладает хорошими эксплуатационными характеристиками при низких температурах окружающей среды. Область применения данной установки – малые и средние газоконденсатные месторождения. Возможна эксплуатация установок данного типа на газовых и нефтяных месторождениях. При этом допустима замена силового агрегата на газопоршневой или дизельный в случае мягких климатических условий, наличия дешевого местного топлива или уменьшения мощности установки.

Литература:

1. *Мирзаджанзаде А.Х., Басниев К.С.* Основы технологии добычи газа. М: Недра, 2003 г., 880 с.
2. *Ширковский А.И.* Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. М: Недра, 1987 г, 309 с.
3. *Манушин Э.А., Михальцев В.Е., Чернобровкин А.П.* Теория и проектирование газотурбинных и комбинированных установок. М: Машиностроение, 1977 г., 447 с.
4. *Вяхирев Р.И., Гриценко А.И.* Разработка и эксплуатация газовых месторождений. М: Недра, 2002 г., 880 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОНВЕРСИИ БИОМАССЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ И ТЕПЛОВУЮ ЭНЕРГИЮ ДЛЯ ОБЪЕКТОВ РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Зайченко В.М., Косов В.Ф., Кузьмина Ю.С., Лавренов В.А.

ФБУН Объединенный институт высоких температур РАН;
125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2, e-mail: juli_kuzmina@mail.ru

В настоящее время за счет биомассы обеспечивается 13–14 % общего энергопотребления в мире. Наиболее эффективным методом получения электроэнергии из биомассы является ее конверсия в горючий газ, который можно использовать в газовых электрогенераторных установках. Для энергетического использования биомассы наиболее эффективны термохимические технологии ее конверсии в газообразное топливо. В технологиях классической автотермической газификации полученный газ содержит конденсирующиеся компоненты, что затрудняет его использование для получения электроэнергии. Кроме того, газ имеет невысокую теплоту сгорания.

В ОИВТ РАН предложена и испытана технология конверсии биомассы в горючий газ, используемый в дальнейшем в качестве топлива для энергогенерирующей установки. В результате получается синтез-газ, состоящий в основном из CO и H2, не содержащий конденсатов. В качестве энергогенерирующей установки была использована газопоршневая электростанция мощностью 10 кВт. В работе приведены результаты испытаний газопоршневого двигателя на синтез-газе, полученном в реакторе конверсии биомассы (древесных опилок) в газ. Показана возможность масштабирования установки на мощности в диапазоне 50–100 кВт. Разработаны концепции применения энерготехнического комплекса в составе автономных и сетевых энергоустановок.

Введение. Общий годовой объем сухой биомассы на Земле оценивается в 1,3 трлн тонн. В России сосредоточено около 47% мировых запасов торфа и 24% древесины.

В развитых странах энергетическое использование биомассы является одним из наиболее динамично развивающихся направлений энергетики. В странах Европейского Союза применение биомассы для энергетических нужд составляет до 3,7% общего энергобаланса, но с широкими вариациями: так в Австрии эта доля составляет 12%, в Швеции – 18%, в Финляндии – 23%. В 2020 г. эта доля должна увеличиться до 15%.

Создание распределенных источников энергоснабжения, использующих биомассу в качестве первичного источника энергии, является предметом научных и инженерных исследований для многих российских организаций.

Наиболее эффективным методом получения электроэнергии из биомассы является ее конверсия в горючий газ, который можно использовать в газовых электрогенераторных установках. Для энергетического использования биомассы наиболее эффективны термохимические технологии ее конверсии в газообразное топливо.

В ОИВТ РАН предложен двухстадийный процесс эффективной переработки различных видов биомассы (торф, отходы деревообрабатывающей промышленности и сельского хозяйства) путем пиролиза с последующим крекингом летучих в синтез-газ с теплотой сгорания порядка 11 МДж/м3.

1. Экспериментальная установка для конверсии биомассы в электрическую и тепловую энергию.

Схема установки представлена на рисунке 1.

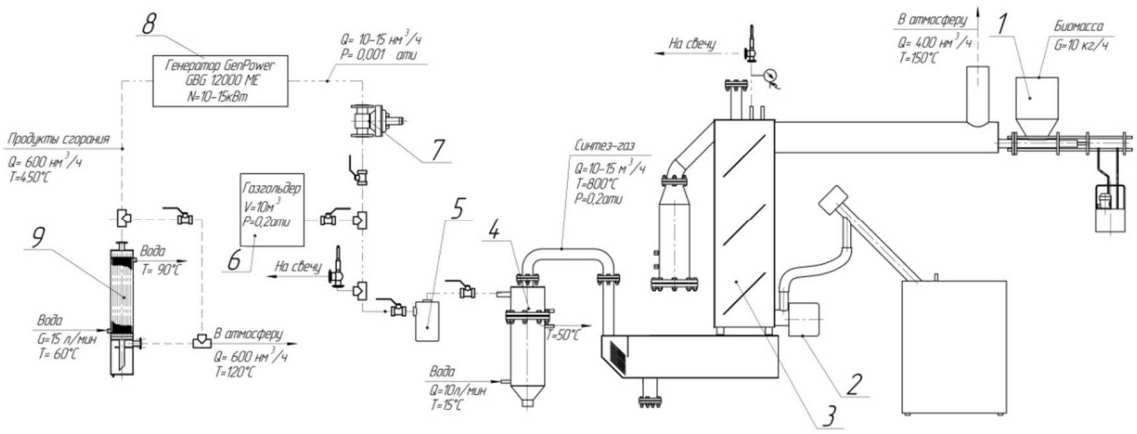


Рис.1. Схема установки: 1 – бункер загрузки, 2 – пеллетная горелка, 3 – реактор, 4 – гидравлический затвор, 5 – фильтр, 6 – ресивер, 7 – редуктор низкого давления, 8 – газопоршневой двигатель, 9 – кожухотрубный теплообменный аппарат

Биомасса подается в бункер загрузки (1) модуля термической переработки (3). Расход биомассы 10 кг/час. В качестве теплогенератора МТП используется пеллетная горелка (2). В результате термохимической переработки биомасса преобразуется в синте-газ. Из реактора синтез-газ поступает в гидравлический затвор(4), в котором происходит охлаждение и очистка газа. После гидравлического затвора газы направляются в фильтр (5) для тонкой очистки. Далее газ поступает в газгольдер (6). После газгольдера газ поступает в редуктор низкого давления (7), а затем в газопоршневую электростанцию (8). Для утилизации тепла продуктов сгорания газопоршневого двигателя разработан кожухотрубный теплооообменный аппарат (9).

Основной частью разработанного модуля термической переработки является термохимический реактор (ТХР). Биомасса из бункера загрузки (1) подается в ТХР с помощью гидравлического домкрата (2). ТХР состоит из реактора пиролиза (3) и реактора крекинга (4) (рис. 2). Реактор пиролиза представляет собой стальную трубу Ду50, находящуюся внутри газохода, по которому движутся горячие продукты сгорания твердотопливной горелки ECO 3.4P. Длина реактора пиролиза составляет 1500 мм. Температура (в установившемся режиме) на входе в реактор пиролиза составляла 300±50°С, на выходе 650±50°С, что необходимо для полного протекания процесса пиролиза. В реакторе пиролиза предусмотрен отвод пиролизных газов по специально разработанному каналу, который непосредственно соединен с реактором крекинга. Реактор крекинга представляет собой короб, заполненный углеродным остатком пиролиза, который поступает из реактора. Размеры реактора крекинга выбраны из условия его полного прогревания в процессе работы и времени пребывания синтез-газа в угольном фильтре. Реактор крекинга имеет оребрение, которое увеличивает его поперечную жесткость и увеличивает поверхность теплообмена между продуктами сгорания и стенкой реактора. Для избыточной угольной массы в реакторе крекинга предусмотрен блок выгрузки(5). Полученный в результате реакций синтез-газ поступает в зону грубой очистки газа (6). Далее газа поступает в гидравлический затвор (7).

Функции ресивера в установке выполняет эластичный газгольдер низкого давления.

В качестве генератора энергии использовался модифицированный бензиновый генератор GenPower GBG 12000 ME. Электрическая мощность 10 кВт. Используемое топливо – синтез-газ.

Для охлаждения продуктов сгорания был разработан и изготовлен кожухотрубный теплообменный аппарат.

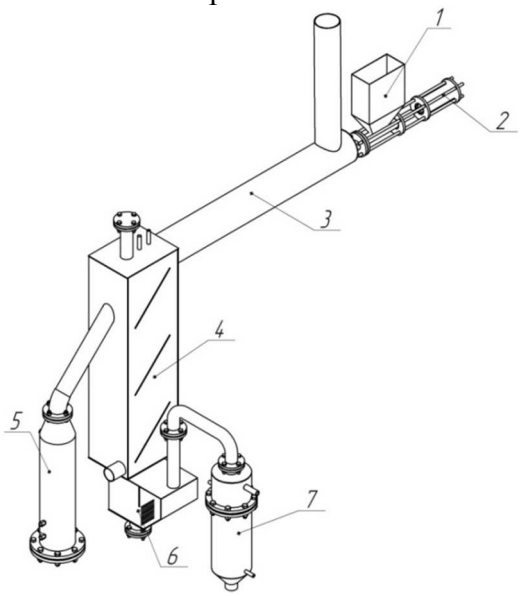


Рис.2. Модуль термической переработки: 1 – бункер загрузки, 2 – гидравлический домкрат, 3 – реактор пиролиза, 4 – реактор крекинга, 5 – бункер-накопитель выгрузки, 6 – зона грубой очистки, 7 – гидрозатвор

2. Проведение экспериментов.

Целью испытаний было определения соответствия показателей установки расчетным режимам работы:

- соответствие температурного поля внутри реактора режимам пиролиза биомассы и последующего крекинга продуктов пиролиза;
- теплота сгорания получаемого синтез-газа не ниже 11 м3/ч;
- соответствие производительности установки по вырабатываемому газу расчетным значениям для достижения требуемой электрической и тепловой мощности установки в целом;
- коэффициент энергетической конверсии исходного сырья в газ не ниже 75%;
- коэффициент использования газообразного топлива не ниже 75%.

На рис.3 приведены графики изменения температуры в реакторе пиролиза (термопары Т1 и Т2) и реакторе крекинга (термопары Т3, Т4, Т5) от момента запуска установки до выхода на стационарный режим работы.

Экспериментальные исследования показывают, что наибольшая скорость потери массы образцом биомассы в процессе пиролиза происходит в диапазоне температур от 300°С до 600°С, причем это справедливо практически для любых видов растительной биомассы. Эти температуры и являются целевыми для реактора пиролиза (термопары Т1 и Т2). Для крекинга летучих продуктов пиролиза оптимальной является температура 1000°С, причем процесс эффективно идет от температуры 850°С. Таким образом, реактор крекинга должен обеспечивать температуру не ниже 850°С в зоне входа пиролизных газов (термопара Т3), температуру не ниже 950°С в центре реактора (термопара Т4), и температуру не ниже 1000°С на выхода синтез-газа из реактора (термопара Т5).

Из приведенных данных видно, что характерное время выхода МТП на рабочий режим составляет порядка 6 часов, после чего температура во всех зонах реактора пиролиза и реактора крекинга соответствует заданным значениям для оптимального режима термической переработки биомассы в синтез-газ.

Расчетное значение минимального расхода синтез-газа, необходимого для работы двигателя на номинальном режиме (10 кВт), составляет 12,45 нм^3/ч.

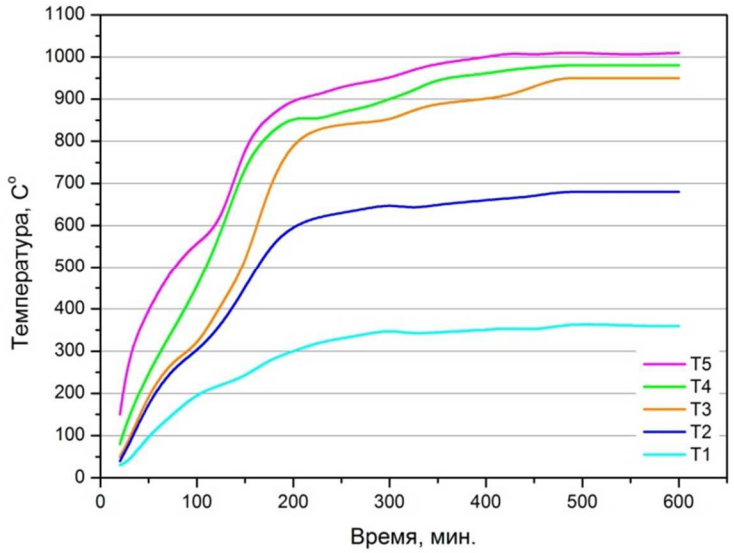


Рис.3. Изменение температуры в реакторе пиролиза (термопары Т1 и Т2) и реакторе крекинга (термопары Т3, Т4, Т5)

Результаты измерений объемного расхода газа на выходе из реактора крекинга в процессе испытаний установки приведены на рис. 4. Из представленных данных видно, что в стационарном режиме установка способна производить до 15 нм^3/ч.

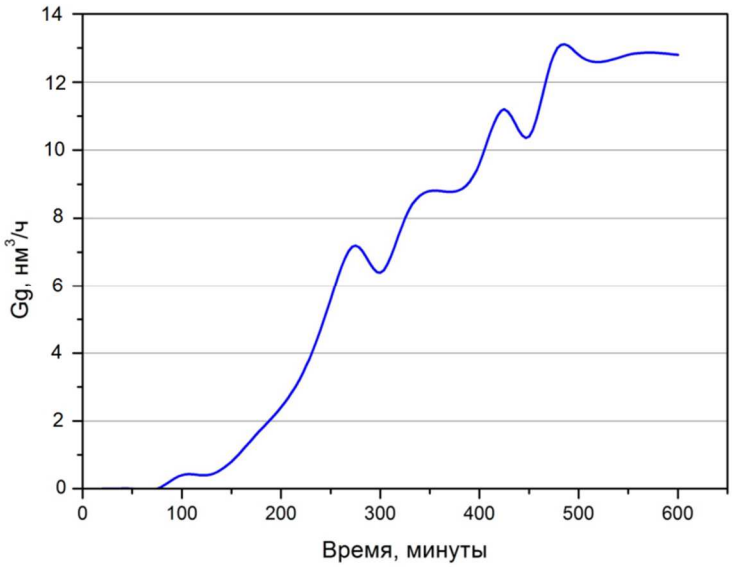


Рис.4. Изменение производительности МТП по синтез-газу от момента запуска МТП до выхода на стационарный режим работы

В процессе испытаний производился периодический отбор проб получаемого газа и проводился анализ их состава методом газовой хроматографии.

Теплота сгорания полученного синтез-газа определялась расчетным путем по формуле:

QH = 126,44 * %CO + 107,6 * %H2 + 358,18 * %CH4, кДж/нм^3.

Результаты измерений и расчетов представлены в таблице 1.

На основании полученных данных были рассчитаны коэффициент

энергетической конверсии исходного сырья в газ и коэффициент использования газообразного топлива.

Таблица 1. Состав и теплота сгорания синтез газа, полученного в процессе испытаний

Компоненты синтез-газа	H2,%	CO,%	CH4,%	N2,%	CO2,%	Qн, МДж/нм3
Содержание прогнозное	49,0	47,0	1,0	2,0	1,0	11,7
Содержание измеренное	47,9	36,3	5,1	2,0	8,7	11,6

Коэффициент энергетической конверсии исходного сырья в газ рассчитывался как соотношение теплоты сгорания получаемого синтез-газа в течение одного часа, к теплоте сгорания исходной биомассы, подающейся в реактор за час. Коэффициент энергетической конверсии исходного сырья в газ равен 79%.

Коэффициент использования газообразного топлива рассчитывался как соотношение суммарного количества тепловой и электрической энергии, произведенной энергогенерирующим модулем в течение одного часа, к теплоте сгорания синтез-газа, произведенного модулем термической переработки биомассы за это же время. Коэффициент использования газообразного топлива равен 86%.

Выводы. В настоящий момент имеется достаточно высокий спрос на автономные установки энергоснабжения малой мощности, обеспечивающие себестоимость электроэнергии порядка 2,0 руб./кВт·ч. Наибольший спрос имеется на энергокомплексы с установленной электрической мощностью 10…100 кВт, при этом максимальный спрос приходится на установки мощностью 30 - 50кВт. Поэтому необходимы дальнейшие разработки энергетических комплексов на биомассе электрической мощности 10…100 кВт. Основное применение таких установок – распределенная энергетика, а именно:

- для предприятий лесопереработки и деревообработки;
- для фермерских хозяйств;
- для объектов социальной сферы – предприятий общественного питания, больниц, торговых центров и т.п.;
- для объектов жилищно-коммунального хозяйства;
- для малоэтажного и коттеджного строительства.

Литература:

1. *Кислицын А.Н.* Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. М.: Лесная промышленность. 1990. 313 с.
2. *Snehalatha K. Chembukulam, Arunkumar S. Dandge, Narasimhan L. Kovilur, Rao K. Seshagiri, and R. Vaidyeswaran* Smokeless Fuel from Carbonized Sawdust // Ind. Eng, Chem. Prod. Res. Dev.Vol. 20. 1981. P. 714-719.
3. Рациональное использование газа в энергетических установках. Справочное руководство. Под ред. А.С.Иссерлин. Л. Недра. 1990. 424 с.
4. *Фортов В.Е., Попель О.С.* Энергетика в современном мире. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. – 168 с.

КОНЦЕПЦИЯ ПРИМЕНЕНИЯ АВТОНОМНЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВОК КОНВЕРСИИ БИОМАССЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ И ТЕПЛОВУЮ ЭНЕРГИЮ

Батенин В.М., Бессмертных А.В., Зайченко В.М., Лавренов В.А.

ФГБУН Объединенный Институт высоких температур РАН;
Москва, Россия; 125412, ул. Ижорская 13, стр. 2; e-mail: v.a.lavrenov@gmail.com

Для удаленных районов может быть перспективным применение разработанных ОИВТ РАН автономных когенерационных энергоустановок (АКЭУ) для систем распределенной генерации, позволяющих получать сравнительно дешевую электрическую и тепловую энергию на основе местных источников биомассы: отходов древесины, сельскохозяйственных отходов, торфа и т.п.
Основными аспектами данной работы являются: анализ возможных областей применения малых энергокомплексов с АКЭУ, оценка возможных объемов использования АКЭУ в Российской Федерации, ориентировочная оценка требуемых инвестиций для внедрения малых энергокомплексов на базе АКЭУ, расчеты финансово-коммерческой эффективности инвестиций в создание малых энергокомплексов с применением АКЭУ, сравнительный анализ эффективности использования АКЭУ в условиях различного экономического окружения, подготовка предложений по эффективному использованию АКЭУ в РФ.

Введение. В настоящее время в России только 30 % территории имеет централизованное энергоснабжение [1]. На 70 % территории с населением около 20 млн. человек энергоснабжение осуществляется, преимущественно, с помощью дизельных энергоустановок, работающих на дорогом привозном дизельном топливе [2].

В России сосредоточена четвертая часть мировых запасов леса. Ежегодно вырубается только 130 млн. куб. метров древесины, но этот показатель может быть увеличен до 550 млн. куб. метров (или до 275 млн. тонн). При этом отходы составляют до 40%, или 370 млн. куб. метров (185 млн. тонн) с содержанием энергии до $2{,}29 \cdot 10^{18}$ Дж.[3…6].

Ежегодная масса отходов, генерируемых российским агропромышленным комплексом, составляет около 773 млн. т, (260 млн. т по сухому веществу): 350 млн. т (53 млн. т с.в.) – животноводство, 23 млн. т (5.75 млн. с.в.) – птицеводство, 220 млн. т (150 млн. т с.в.) – растениеводство, 30 млн. т (14 млн. т с.в.) – отходы перерабатывающей промышленности [6].

У современной России имеется возможность использовать заброшенные пашни под создание энергетических плантаций. Таких площадей около 40 млн. гектар. Запас торфа в России – 30.817 млрд. т с энергосодержанием 10,752 млрд. т.у.т. Основные запасы промышленного торфа находятся в северных и сибирских регионах, в которых отходы растениеводства незначительны: Центральный Федеральный округ – 2,18 млрд. т; Южный Федеральный округ – 0,92 млн. т; Поволжский Федеральный округ – 1.19 млрд. т, тогда как в Северо-Западном Федеральном округе – 8,31 млрд. т, в Уральском Федеральном Округе – 7,26 млрд. т, в Сибирском Федеральном Округе – 10,4 млрд. т, и в Дальневосточном Федеральном Округе – 1,47 млрд. т. [7].

В настоящей работе показана целесообразность и высокая эффективность организации широкого внедрения в России малых энергетических комплексов с применением АКЭУ, предложенных к внедрению Институтом высоких температур Российской Академии наук на базе разработок Лаборатории проблем энергосбережения этого института.

1. Краткая характеристика разработанных ОИВТ РАН автономных когенерационных энергоустановок. В основу автономных когенерационных установок конверсии биомассы в электрическую и тепловую энергию положена инновационная разработка лаборатории проблем энергосбережения ОИВТ РАН - технология, которая позволяет существенно улучшить основные показатели преобразования низкосортных твердых топлив в газ [3…5]. Эффективность новой технологии заключается в способе получения горючего газа путем пиролиза биомассы с последующей конверсией летучих продуктов в синтез-газ, состоящий, преимущественно, из водорода и монооксида углерода и не содержащий смол и частиц золы. Для этой цели использован метод термической деструкции пиролизных газов при их фильтрации через пористую углеродную среду. Получаемый синтез-газ используется в качестве топлива для двигателя внутреннего сгорания, входящего в состав установки и приводящего во вращение генератор электрической энергии. Тепловая энергия, вырабатываемая установкой, снимается с систем охлаждения двигателя внутреннего сгорания и отходящих дымовых газов.

В таком варианте энергетический комплекс по переработке биомассы может работать в автономном режиме, т.е. не зависит от наличия внешних источников энергии.

Общая теплотворная способность синтез-газа, получаемого на установке, лежит в диапазоне 11,5…12,7 МДж/м^3. Максимальная производительность по синтез-газу установки средней модификации – с номинальной электрической мощностью 50 кВт – 65 нм^3/ч при температуре 20°С. Для утилизации синтез-газа на такой установке используется когенерационный газопоршневой агрегат с КПД порядка 30 % по выработке электроэнергии.

2. Возможные области применения АКЭУ. Использование АКЭУ мощностью 10…100 кВт имеет целый ряд возможных применений:

- для предприятий лесопереработки, деревообработки, сельхозпереработки плодовых косточковых культур, переработки подсолнечника;
- для предприятий малого бизнеса и фермерских хозяйств;
- для объектов социальной сферы – предприятий общественного питания, больниц, торговых и развлекательных центров и т.п.;
- для малых рекреационных и спортивно-оздоровительных комплексов;
- для объектов ЖКХ, МО, ФСБ, МЧС;
- для малоэтажного и коттеджного строительства;

По предварительной оценке, выполненной Научно-исследовательским и проектно-изыскательским институтом «РОСТОВТЕЛОЭЛЕКТРОПРОЕКТ» основная потребность в рассматриваемых автономных комплексах в ближайшие годы составит 50000 кВт/год.

3. Оценка затрат на создание автономных и сетевых энергетических комплексов с использованием АКЭУ. Расчет затрат выполнен в исходных ценах на II кв. 2013 г. Оценка стоимости основного оборудования принята по данным предприятий – поставщиков. Оценка стоимости монтажных и строительных работ, а также прочих затрат выполнена по отечественным и зарубежным аналогам, по укрупненным расценкам, а также по экспертным оценкам. Расчеты сметной стоимости строительства одного малого энергокомплекса средней электрической мощностью 50 кВт дали следующие результаты.

Требуемый объем капитальных вложений с учетом НДС – 7,85 млн.руб.

Структура капитальных вложений с НДС:

- Оборудование с монтажом – 6,31 млн.руб.

- Строительные работы – 0,20 млн.руб.
- Прочие затраты – 1,34 млн.руб.

Финансирование строительства малых энергокомплексов на базе АКЭУ предпочтительно организовывать по инвестиционно-кредитной схеме. При этом доля участия инвестора может быть небольшой – 1,0…1,5 млн.руб. Остальная часть необходимых инвестиций может быть получена за счет кредитов банка. После возврата кредитов банку с соответствующими процентами вся прибыль от работы энергокомплекса будет оставаться у инвестора. Малая доля собственного капитала позволяет также обеспечить быструю окупаемость инвестиций, высокую внутреннюю норму рентабельности и удовлетворительные индексы доходности инвестиций.

4. Анализ эффективности использования АКЭУ. *Условия, принятые для расчетов.* Для расчетов эффективности инвестиций приняты следующие основные условия.

1. Рассматривается эффективность одного малого энергокомплекса на базе модели АКЭУ средней электрической мощности 50 кВт и тепловой мощности 0,1 Гкал/ч.

2. Условное начало инвестирования средств в строительство – 2013 год.

3. Горизонт расчета принят равным сумме периода проектирования и реализации Проекта – 1 год и планируемого срока эксплуатации основного технологического оборудования – 20 лет, т.е. составляет 21 год.

4. Проектирование и строительство осуществляется в 2013 г. Принимается, что с 01.01.2014 энергокомплекс вводится в эксплуатацию на полную проектную мощность.

5. Расчеты выполнены в прогнозных (текущих) ценах. Прогнозные цены, соответствующие периодам строительства и эксплуатации, рассчитаны с учетом инфляции и эскалации на базе исходных цен, сложившихся на II кв. 2013 г. и принятых за основу в сметных расчетах. Темпы инфляции и эскалации учтены путем введения индексов цен.

6. Соизмерение разновременных показателей выполнено путем их приведения (дисконтирования) к ценности в начальном периоде расчета.

По результатам расчетов принято:

- значение ставки дисконтирования для собственного капитала – 11 %;
- значение ставки дисконтирования для инвестиций в целом – 11 %;
- значение ставки дисконтирования банковского кредита – 12 %.

7. Сроки окупаемости определяются по соответствующим финансовым профилям инвестиционных затрат, как периоды времени от выбранной начальной точки отсчета до момента пересечения кривых с осью абсцисс. За начальную точку принят расчетный момент условного начала инвестирования средств в строительство – 01.01.2013 г.

8. В расчетах использованы существующие на момент выпуска работы ставки налогов и действующая в России система налогообложения. В связи с невозможностью представительного прогноза динамики изменения ставок налогов в пределах расчетного периода, они приняты неизменными на весь период расчета.

9. Значения норм амортизационных отчислений приняты согласно действующей «Классификации основных средств, включаемых в амортизационные группы», утвержденной постановлением Правительства РФ от 01.01.2002 № 1.

10. Предусмотрены на определенных этапах эксплуатации затраты

необходимых средств на замену отслужившего свои сроки оборудования.

11. В расчетах учтены затраты на обслуживание и ремонты, в том числе капитальные, оборудования, зданий и сооружений.

12. Средние тарифы на отпуск электроэнергии для предприятий малого бизнеса в РФ колеблются, в зависимости от рассматриваемых регионов, в большом диапазоне – от 2,86 до 7,11 руб./кВтч (с учетом НДС на оптовых и розничных свободных и регулируемых рынках электрической энергии и мощности), расчеты эффективности инвестиций выполнены в пяти вариантах для следующих округленных значений замещаемых эквивалентных одноставочных тарифов $Т_{ЭЛ}$ (с НДС/без НДС):

- вариант 1 – ТЭЛ = 3,00/2,54 руб./кВтч;
- вариант 2 – ТЭЛ = 4,00/3,39 руб./кВтч;
- вариант 3 – ТЭЛ = 5,00/4,24 руб./кВтч;
- вариант 4 – ТЭЛ = 6,00/5,08 руб./кВтч;
- вариант 5 – ТЭЛ = 7,00/5,93 руб./кВтч.

Результаты расчетов и анализа финансово-коммерческой эффективности. Результаты расчетов основных показателей финансово-коммерческой эффективности по рассматриваемым вариантам 1…5 представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительные значения экономических параметров проекта

Наименование параметров	Единицы измерения	Значение параметров для вариантов				
		1	2	3	4	5
		Тариф на отпуск электроэнергии, руб./кВтч				
		3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
Сметная стоимость установки с НДС	млн. руб.	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85
Требуемый полный объем инвестиций с НДС	млн. руб.	9,34	9,05	9,04	9,04	9,04
Объем собственного капитала	млн. руб.	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Эффективность инвестиций в целом						
Чистая приведенная стоимость (NPV)	млн. руб.	1,5	4,3	7,1	9,9	12,7
Внутренняя норма рентабельности (IRR)	%	13,2	17,0	20,6	24,0	27,3
Простой срок окупаемости (PP)	лет	7,8	6,3	5,3	4,5	3,9
Дисконтированный срок окупаемости (PBP)	лет	15,9	11,2	7,8	6,4	5,5
Индекс доходности (PI)		1,23	1,65	2,07	2,49	2,91
Эффективность собственного капитала						
Чистая приведенная стоимость (NPV)	млн. руб.	1,0	3,9	6,8	9,6	12,4
Внутренняя норма рентабельности (IRR)	%	17	28,6	38,5	47,7	55,6
Простой срок окупаемости (PP)	лет	11,3	3,9	3,0	2,4	2,1
Дисконтированный срок окупаемости (PBP)	лет	14,2	5,3	3,7	2,9	2,5
Индекс доходности (PI)		1,81	4,08	6,33	8,56	10,76
Эффективность для банка						
Чистая приведенная стоимость (NPV)	млн. руб.	3,4	6,5	9,5	12,5	15,6
Модифицированная внутренняя норма рентабельности (MIRR)	%	12,0	13,4	14,6	15,6	16,4
Простой срок окупаемости (PP)	лет	7,6	6,4	5,4	4,7	4,3
Дисконтированный срок окупаемости (PBP)	лет	12,8	8,6	7,1	6,1	5,2
Индекс доходности (PI)		1,51	2,01	2,49	2,96	3,44
Бюджетная эффективность						
Суммарный чистый дисконтированный доход		7,87	9,25	10,54	12,05	13,45

Из сравнения значений основных критериев эффективности инвестиций для рассматриваемых пяти вариантов можно сделать следующие выводы.

- Для любых значений рассматриваемых тарифов на замещаемую

электроэнергию автономные энергокомплексы с использованием АКЭУ, работающие как автономно, так и в параллель с сетью, обеспечивают удовлетворительные значения всех основных показателей:

- чистая приведенная стоимость (NPV) является положительной величиной;
- внутренняя норма рентабельности (IRR) превышает значения расчетной ставки дисконтирования;
- сроки окупаемости имеют удовлетворительные значения для энергообъектов с продолжительностью эксплуатации 20 лет;
- индексы доходности PI > 1,0.

- Все показатели существенно улучшаются с ростом тарифа на отпуск электроэнергии. Показатели становятся вполне приемлемыми уже при стоимости отпускаемой в регионе энергии без НДС – 3,4 руб./кВтч или, с НДС, – 4,0 руб./кВтч. Такие значения тарифов имеют место во II квартале 2013 года на значительной части территории РФ.
- Для территорий, не имеющих централизованного энергоснабжения, где в результате использования дизельных электростанций себестоимость получения электроэнергии доходит до 15…40 руб./кВтч и выше, применение рассматриваемых малых энергокомплексов с АКЭУ будет давать отличные результаты, а инвестирование средств в их создание будет весьма привлекательным, с гарантированно высокими прибылями.

5. Анализ рисков инвестиций в создание энергокомплексов с АКЭУ.

Политический риск. В условиях, когда внешнее окружение проекта характеризуется определенным повышением политической стабильности и отсутствием прогнозируемых резких изменений законодательства, политический риск можно считать минимальным.

Финансовый риск. Финансовый риск пропорционален риску политическому, определяющему возможные изменения в законодательстве по вопросам финансирования. Рассчитанные значения внутренней нормы доходности и индекса доходности проекта свидетельствуют о малом финансовом риске инвестиций.

Планируемый рост стоимости сырья, материалов и энергоносителей учтен в расчетах. Планируемое же Правительством РФ снижение в ближайшие годы размеров некоторых налоговых платежей, возможное снижение ставки рефинансирования ЦБ РФ в расчетах не учитывались, но должны только благоприятно сказаться на показателях проекта.

Технический риск. В связи с тем, что весь комплекс мероприятий по созданию энергокомплексов с АКЭУ базируется на использовании серийного технологического оборудования, и технология изготовления нестандартных элементов АКЭУ предварительно отработана на опытных образцах, технический риск инвестиций минимален.

Маркетинговый риск. Этот риск связан с отсутствием или снижением объемов производства АКЭУ, а также с возможными ограничениями в поставках отходов древесины, воды, запасных частей к технологическому оборудованию и т.п. Для минимизации маркетингового риска следует заключить долгосрочные договора (рамочные соглашения) на поставки вырабатываемой электрической и тепловой энергии и приобретение материалов для обеспечения работы энергокомплекса.

Экономический риск. Представление об экономическом риске дают результаты исследований устойчивости инвестиционного проекта. Результаты этих исследований (хранятся в архиве Исполнителя) свидетельствуют о малой

зависимости чистого дисконтированного дохода и сроков окупаемости инвестиций в целом, собственного капитала инвестора, банковских кредитов от изменений в широких пределах (до ± 30%) таких показателей как уровень цен на реализуемую продукцию, объем производства электрической и тепловой энергии, размер требуемых инвестиций для реализации проекта, величина суммарных издержек производства.

Наибольшее влияние на показатели Проекта может оказать снижение цен на производимую продукцию более чем на 15…20 %. Однако, в условиях существующего экономического окружения в РФ, а также при значительно более высоких ценах на импортное энергетическое оборудование рассматриваемого класса, снижение цен маловероятно. Поэтому и экономический риск Проекта незначителен, а инвестирование средств в строительство энергокомплекса с АКЭУ относится к категории малого риска.

Не рассматривая другие виды рисков (форс-мажорные обстоятельства, организационные неувязки, хищения, фатальные ошибки проекта и пр.), вероятность которых незначительна, можно сделать общий вывод о том, что серьезных рисков при инвестировании капитала нет.

Заключение. Рассмотрены характеристики и возможные сферы применения установок конверсии биомассы, выполнены ориентировочные расчеты затрат на сооружение автономного энергетического комплекса с применением АКЭУ среднего типоразмера – электрической мощностью 50 кВт и тепловой мощностью 0,1 Гкал/ч, дан анализ финансово-коммерческой эффективности инвестиций для различных значений замещаемых тарифов на электроэнергию, характерных для разных регионов России, показано, что сооружение энергетических комплексов с использованием АКЭУ будет высокорентабельным и привлекательным для инвестирования. Подтверждена высокая эффективность разработок новых технологий конверсии биомассы в ОИВТ РАН и целесообразность их использования в настоящее время и дальнейшего совершенствования предложенных институтом АКЭУ.

В соответствии с полученными результатами расчетов предлагается следующая концепция использования в России автономных когенерационных энергоустановок конверсии биомассы в электрическую и тепловую энергию.

1. Организация крупносерийного производства АКЭУ в регионах Российской Федерации с большими объемами лесопереработки и деревообработки (Северо-западный Федеральный округ, Сибирский Федеральный округ), сельхозпереработки плодово-ягодных культур и подсолнечника (Южный Федеральный округ, Северо-Кавказский Федеральный округ), с большими запасами торфа (Сибирский Федеральный округ, Уральский Федеральный округ, Северо-западный Федеральный округ).

При суммарном ежегодном количестве отходов биомассы в деревообработке, в лесопереработке, в сельхозпереработке, в птицеводстве достигающем более 400 млн.т [5…7], применение АКЭУ может обеспечить генерацию электрической энергии в объеме не менее 4 млрд. кВтч/год, т.е. порядка 0,4 % всей вырабатываемой электроэнергии в РФ, составляющей ~1000 млрд. кВтч/год [2].

Выработку электроэнергии в объеме 4 млрд. кВтч/год смогут обеспечить 11…12 тысяч комплектов АКЭУ средней мощностью 50 кВт при работе по 6800…7000 ч/год. Такое количество АКЭУ может быть введено в эксплуатацию в течение трех – четырех лет при их производстве всего тремя небольшими заводами – с годовыми объемами выпуска по 1000 комплектов АКЭУ (50 тыс.

кВт/год).

2. Использование АКЭУ мощностью 10…100 кВт в ряде возможных применений: для предприятий лесопереработки, деревообработки, сельхозпереработки плодовых косточковых культур, переработки подсолнечника; для предприятий малого бизнеса и фермерских хозяйств; для объектов социальной сферы – предприятий общественного питания, больниц, торговых и развлекательных центров и т.п.; для малых рекреационных и спортивно-оздоровительных комплексов; для объектов ЖКХ, МО, ФСБ, МЧС; для малоэтажного и коттеджного строительства;

3. Проведение работ по усовершенствованию АКЭУ:

- обеспечение высокого уровня автоматизации производственных процессов с целью снижения издержек производства электрической и тепловой энергии и повышения надежности и безопасности эксплуатации АКЭУ;
- дооснащение АКЭУ пеллетизерами для механизации процессов подготовки исходного сырья;
- дооснащение АКЭУ паровыми микротурбинами новых разработок – с малой температурой пара (до 160°С) для преобразования АКЭУ в ПГУ малой мощности с целью повышения КПД при выработке электрической энергии.

4. Проведение работ по снижению стоимости и повышению качества АКЭУ с целью обеспечения высокой их конкурентоспособности на рынке энергокомплексов малой мощности.

5. Исследование возможности внедрения АКЭУ в странах ближнего и дальнего зарубежья с целью расширения возможного объема использования АКЭУ.

Литература:

1. *Виллемс Патрик*. Современное состояние и перспективы развития возобновляемых источников энергии в России // Энергетический вестник. 2008. № 2.
2. *Фортов В.Е., Попель О.С.* Энергетика в современном мире. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. 168 с.
3. *Kosov V.V., Kosov V.F., Maikov I.L., Sinelshchikov V.A., Zaichenko V.M.* High calorific gas mixture produced by pyrolysis of wood and peat // The Proceedings of 17th European Biomass Conference and Exhibition, 29 June–3 July 2009, Hamburg, Germany. P. 1085 – 1088.
4. *Зайченко В.М., Косов В.Ф., Майков И.Л., Синельщиков В.А*. Получение водорода на основе гетерогенного пиролиза газообразных углеводородов // Wydanie konferencyjne “Efektywnosc Energetyczna 2009”, Krakow, 2009. P. 133-137.
5. *Батенин В.М., Бессмертных А.В., Зайченко В.М., Косов В.Ф., Синельщиков В.А.* Термические методы переработки древесины и торфа в энергетических целях. Теплоэнергетика. 2010, № 11, стр. 36 – 42.
6. *Зайченко В.М., Косов В.Ф.* Разработка технологии конверсии биомассы в электрическую и тепловую энергию с целью создания объектов распределенной генерации на региональных топливно-энергетических ресурсах // Отчет о патентных исследованиях. М.: ОИВТ РАН, 2012.
7. Справочник по ресурсам возобновляемых источников энергии России и местным видам топлива / Под редакцией П.П. Безруких, М.: ИАЦ «Энергия», 2007. 270 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БИОМАССЫ

Зайченко В.М., Косов В.Ф., Майков И.Л., Лавренов В.А.

ФГБУН Объединенный Институт высоких температур РАН;
Москва, Россия; 125412, ул. Ижорская 13, стр.2; e-mail: v.a.lavrenov@gmail.com

Работа посвящена разработке основ технологии термической переработки древесных отходов и торфа с получением высококалорийных газовых смесей для энергетического использования. В работе приведены экспериментальные исследования в обоснование двухстадийного метода термической переработки твердого углеводородного сырья в газообразное топливо. В качестве исходного сырья использовались древесные отходы (древесина дуба). Были исследованы составы и объемы образующихся газовых смесей, определены режимные параметры процесса, обеспечивающие максимальный выход газа и полную переработку конденсирующихся продуктов пиролиза. Была разработана математическая модель и численная процедура расчета процесса конверсии пиролизных газов и паров, которая использовалась для определения константы скорости брутто-реакции, характеризующий процесс конверсии.

Введение. Целью выполнения данной научно-исследовательской работы является разработка основ технологии термической переработки древесных отходов и торфа с получением высококалорийных газовых смесей для энергетического использования.

Были проведены экспериментальные исследования в обоснование двухстадийного метода термической переработки твердого углеводородного сырья в газообразное топливо. В качестве исходного сырья использовались древесные отходы (древесина дуба).

Было показано, что при применении данной схемы возможно получать газовые смеси, состоящие в основном из водорода и окиси углерода (так называемый синтез-газ), с низшей теплотой сгорания на уровне 11 МДж/м^3. При этом выход газа может достигать величины 1,46 м^3 на один кг древесных отходов.

Была разработана численная модель процесса конверсии пиролизных газов и паров при их фильтрации через угольный фильтр, которая может быть использована для определения константы скорости брутто-реакции, характеризующий процесс конверсии.

Целью работ было сопоставление результатов экспериментов с результатами математического моделирования и проведение оптимизационных расчетов.

1. Сопоставление результатов экспериментов с результатами математического моделирования. Проведение оптимизационных расчетов. Основной целью работы являлось получение экспериментальных данных, на основе которых путем численного моделирования, можно рассчитать кинетические константы, характеризующие процесс термической деструкции летучих при их фильтрации через пористую углеродную среду. Экспериментальная установка представляла собой трубку-реактор из нержавеющей стали, состоящую из двух секций, каждая из которых имела независимый нагреватель. Исходное сырье, в качестве которого использовалась измельченная древесина дуба, располагалось в нижней секции реактора, которая нагревалась до температуры T_1 порядка 1000°С. Выделяющиеся при этом летучие, в состав которых входили конденсирующиеся и неконденсирующиеся газы и

пары, попадали во вторую верхнюю секцию реактора, а затем поступали в холодильник. Температура во второй секции реактора T_2 в ходе эксперимента поддерживалась постоянной.

Режим, в котором T_2 = 20°C, далее будем обозначать как «пиролиз». Для исследования процесса термической деструкции летучих при их взаимодействии с углеродной поверхностью во второй секции реактора располагалась навеска пористого углеродного материала (древесный уголь), полученного путем карбонизации исходного сырья. Эксперименты проводились при трех значениях температуры во второй секции реактора, а именно при T_2 = 800, 900 и 1000°C. Далее этот режим обозначается как «гетерогенный крекинг». Во всех экспериментах в режиме «гетерогенный крекинг» масса древесного угля, использовавшегося качестве пористого углеродного материала, составляла 2,5 г, что соответствовало высоте засыпки 10 мм. Выбор указанных значений был обусловлен тем, что в результате гетерогенного пиролиза в газовую фазу должна была конвертироваться лишь часть конденсирующихся газов и паров. Поскольку общая длина второй секции реактора составляла 300 мм, в режиме «гетерогенный крекинг» наряду с поверхностными процессами заметную роль в деструкции конденсирующихся газов и паров могли играть объемные процессы. Для учета влияния объемных процессов на термическую конверсию летучих при тех же значениях температуры T_2 проводилась серия дополнительных экспериментов, в которых верхняя секция реактора была пустой (режим «объемный крекинг»).

В ходе проведения экспериментов периодически проводились измерения объема газа (эвдиометрический метод), образовавшегося к данному моменту времени, и состава неконденсирующихся газов на выходе из холодильника (хроматография). Из полученных данных рассчитывались объем i–ой газовой компоненты $V_г^i$ (t) (H_2, CO, CO_2 и C_nH_m) и суммарная масса газовой фракции $m_г$(t), образующихся к данному моменту времени при термической переработке исходного сырья в различных режимах:

$$V_г^i(t) = \int_0^t C_i \frac{\partial V(t)}{\partial t} dt \ , \qquad (1)$$

$$m_г(t) = \sum_{i=1}^{5} \mu_i V_г^i(t) \ , \qquad (2)$$

где μ_i, C_i – молекулярный вес и объемная доля i–ой газовой компоненты (H_2, CO, CO_2 и C_nH_m), $V(t)$ – объем газа, образовавшегося к данному моменту времени.

Измерение изменения массы исходного сырья m_c(t) в процессе его нагрева производилось с помощью термоанализатора SDT Q600. Масса жидкой фракции $m_ж$(t) определялась как

$$m_ж(t) = m_0 - m_c(t) - m_г(t), \qquad (3)$$

где $m_0 = m_c$ (t = 0). Величина $m_л(t) = m_0 - m_c(t)$ представляет собой массу летучих, т.е. сумму конденсирующихся и неконденсирующихся газов и паров. Величины m_c(t) и $m_л$(t) не зависят от экспериментального режима и определяются только темпом нагрева, который во всех экспериментах был равен 10°C/мин. Величина $m_г$(t) зависит от режима выполнения измерений. Массу жидкой фракции, образующейся в различных режимах, можно рассчитать по формулам:

$$m_ж^п(t) = m_л(t) - m_г^п(t), \qquad (4)$$

$$m_ж^{ок}(t) = m_л(t) - m_г^{ок}(t), \qquad (5)$$

$$m_ж^{гк}(t) = m_л(t) - m_г^{гк}(t), \qquad (6)$$

где надстрочные индексы «п», «ок» и «гк» обозначают режим пиролиза, объемного крекинга и гетерогенного крекинга, соответственно.

При численном моделировании необходимо задать зависимость от времени массы жидкой фракции на входе в пористую углеродную среду $m_ж^{гп}(t, x = 0)$. Так как слой пористого углеродного материала располагался на расстоянии 60 мм от нижнего среза верхней секции реактора, т.е. на расстоянии существенно меньшем длины реактора, в качестве такого начального условия можно принять

$$m_ж^{гп}(t, x = 0) = m_ж^{п}(t). \quad (7)$$

На рисунке 1 представлены результаты измерения температуры перерабатываемого сырья в процессе его нагрева при различных режимах.

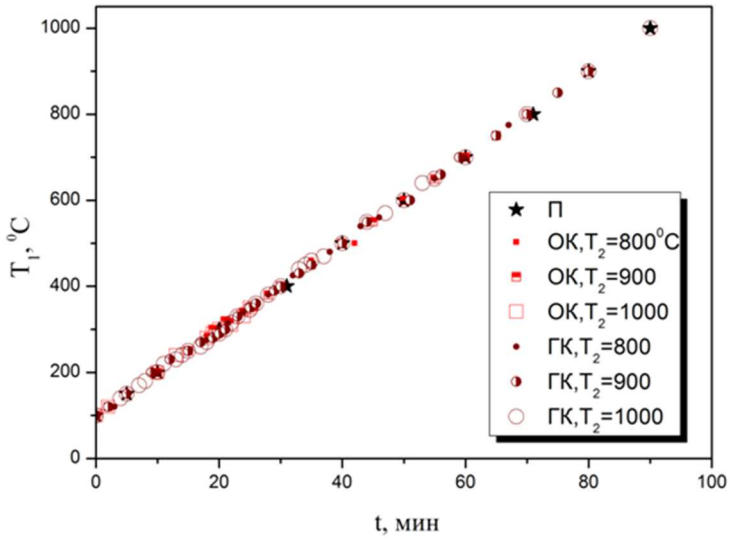


Рис. 1. Изменение температуры перерабатываемого сырья в процессе его нагрева при различных режимах (П – пиролиз, ОК – объемный крекинг, ГК – гетерогенный крекинг)

На рисунке 2 представлены результаты измерения объема газовой фракции, образующейся в процессе нагрева исходного сырья.

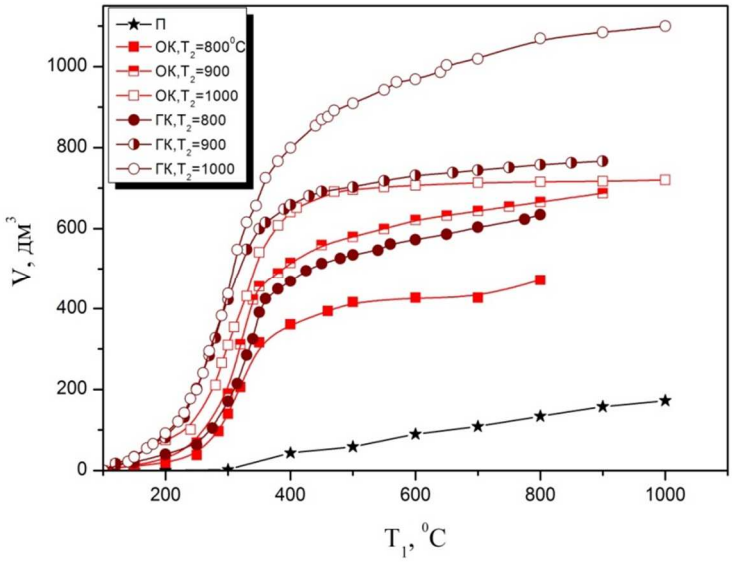


Рис. 2. Объем газов, образующихся в процессе нагрева исходного сырья при различных режимах термической переработки (в расчете на 1 кг исходного сырья)

Из приведенных данных видно, что интервал температур исходного сырья, в котором наблюдалось основное газовыделение, обусловленное термической деструкцией жидкой фракции, соответствует температурам T_1 = 200 – 500°C. Увеличение температуры T_2 приводит к существенному увеличению объема образующегося газа. При этом вклад объемных и гетерогенных процессов в конверсию жидкой фракции в газ сопоставим. Учитывая, что толщина слоя

пористого углеродного материала почти в 30 раз меньше длины верхней секции реактора, т.е. протяженности области объемных процессов, можно сделать вывод о том, что с точки зрения термической деструкции летучих эффективность поверхностных процессов значительно превосходит эффективность объемных процессов.

В режиме «гетерогенный крекинг» с увеличением T_2 > 800°C наблюдается резкое падение содержания двуокиси углерода. В конечном итоге оно даже меньше, чем в режиме «пиролиз». Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что в результате реакции Будуара

$$C + CO_2 = 2CO \qquad (8)$$

происходит разложение двуокиси углерода, образующейся при первичном пиролизе исходного сырья.

Появление на выходе из реактора водорода и окиси углерода в режиме «гетерогенный крекинг» при температурах $T_1 \leq 200$°C свидетельствует о разложении паров воды, выделяющихся в процессе сушки исходного сырья, при их взаимодействии с углеродной поверхностью (реакция паровой конверсии)

$$C + H_2O = CO + H_2 \qquad (9)$$

При увеличении температуры T_2 этот процесс существенно интенсифицируется.

Представленные выше данные были использованы для расчета суммарной массы газа (формула (2)), образующегося к данному моменту времени, при различных режимах переработки исходного сырья. Из приведенных данных легко получить (формулы 4 – 6) исходные данные для расчета кинетических параметров конверсии конденсирующихся газов и паров в процессе объемного и гетерогенного крекинга.

2. Численное моделирование: математическая модель, метод решения и программа.

Математическая модель. Рассмотрим одномерную нестационарную задачу фильтрации газа через пористую среду.

Уравнение неразрывности по высоте реактора h имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} = -q\,, \qquad (10)$$

где ρ – плотность газа, u – скорость, q – скорость разложения газа. В нашем случае мы рассматриваем задачу термической деструкции конденсирующихся газов и паров (именно из них формируется жидкая фракция), в результате чего они превращаются в неконденсирующиеся газы.

Уравнение (10) применимо как для процесса фильтрации конденсирующихся газов и паров через угольный фильтр, так и для процесса их свободного течения. Разница состоит только в выражении для скорости разложения.

Выражение для q в предположении аррениусовой зависимости для константы скорости в случае свободного течения имеет вид

$$q = k_1 \exp\left(-\frac{E}{T}\right)\rho^n, \qquad (11)$$

а в случае фильтрации конденсирующихся газов и паров через угольный фильтр принимает вид

$$q = k_2 S \exp\left(-\frac{E}{T}\right)\rho^n, \qquad (12)$$

где k_1, k_2 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации (К), n –

порядок реакции, T – температура (К), S – удельная поверхность угольного фильтра ($м^{-1}$) .

Уравнения (2) и (3) в обобщенном виде можно записать как

$$q = k \exp\left(-\frac{E}{T}\right)\rho^n, \qquad (13)$$

где $k = k_1 S$ или $k = k_2$.

Уравнение (10) можно переписать в виде

$$\frac{\partial m}{\partial t} + \frac{\partial mu}{\partial x} = -\frac{k \exp\left(-\frac{E}{T}\right) m^n}{V^{n-1}}, \qquad (14)$$

где $m = V\rho / m_0$, $V = \Delta x \Omega$, где Ω – площадь поперечного сечения.

Запишем конечно-разностную аппроксимацию уравнения (14) на равномерной пространственно-временной сетке в терминах метода контрольного объема [1] с использованием неявной схемы [2]. Для этого проинтегрируем уравнение (14) по временному интервалу от t до t+Δt и по объему. При этом $\Delta x = h/(N-1)$ – шаг по пространственной координате, N – количество точек разбиения, h – длина расчетного участка (см. рисунок 3).

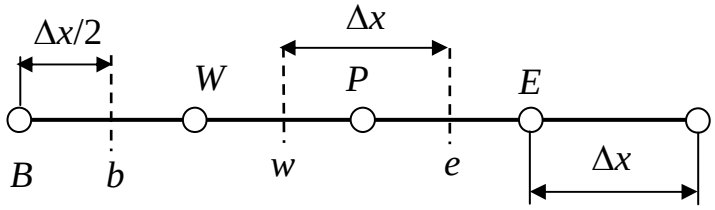


Рис. 3. Сетка интегрирования (основная сетка: P – внутренняя точка, B – граничная точка, W, E – узловые точки; e, w – грани контрольного объема; b – грань граничного контрольного объема)

Таким образом

$$\int_w^e \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial m}{\partial t} dtdx + \int_w^e \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial mu}{\partial x} dtdx = -\int_w^e \int_t^{t+\Delta t} \frac{k \exp\left(-\frac{E}{T}\right) m^n}{V^{n-1}} dtdx , \qquad (15)$$

Для представления члена $\partial m/\partial t$ предположим, что значение m в узловой точке распространено на весь контрольный объем. Тогда, используя неявную схему, получим

$$\int_w^e \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial m}{\partial t} dtdx = \left(m_P - m_P^{old}\right)\Delta x . \qquad (16)$$

Аппроксимацию второго члена, в предположении, что $u=u(t)$, можно представить в виде

$$\int_w^e \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial mu}{\partial x} dtdx = u\left(m_e - m_w\right)\Delta t . \qquad (17)$$

Для аппроксимации членов уравнения (17) используем схему против потока [1], тогда

$$\int_w^e \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial mu}{\partial x} dtdx = u\left(m_P - m_W\right)\Delta t . \qquad (18)$$

Третий член уравнения (15) имеет вид

$$\int_w^e \int_t^{t+\Delta t} \frac{k \exp\left(-\frac{E}{T}\right) m^n}{V^{n-1}} dtdx = \frac{k \exp\left(-\frac{E}{T}\right) m_P^n}{V^{n-1}} \Delta x \Delta t . \qquad (19)$$

Тогда конечно-разностную аппроксимацию уравнения (14) с учетом (15) – (19) можно представить как

$$\left(m_P - m_P^{old}\right)\frac{\Delta x}{\Delta t} + u\left(m_P - m_W\right) = -\frac{k\exp\left(-\frac{E}{T}\right)m_P^n}{V^{n-1}}\Delta x\,. \qquad (20)$$

Уравнение (1.20) можно переписать в виде

$$m_P = \frac{m_P^{old}\frac{\Delta x}{\Delta t} + m_W u}{\frac{\Delta x}{\Delta t} + u + k\exp\left(-\frac{E}{T}\right)\left(\frac{m_P}{V}\right)^{n-1}\Delta x}\,. \qquad (21)$$

Граничные условия. Уравнение (14) дополняется граничным условием при $x = 0$, а именно, задается массовый расход $w(t)$ через переднюю границу угольного фильтра. Тогда уравнение для точки В получается интегрированием по половинному контрольному объему [1] (см. рисунок 3).

$$\int_B^b\int_t^{t+\Delta t}\frac{\partial m}{\partial t}dtdx + \int_B^b\int_t^{t+\Delta t}\frac{\partial mu}{\partial x}dtdx = -\int_B^b\int_t^{t+\Delta t}\frac{k\exp\left(-\frac{E}{T}\right)m^n}{V^{n-1}}dtdx\,, \qquad (22)$$

Используя неявную схему, первый член уравнения $\partial m/\partial t$ можно записать в виде

$$\int_w^e\int_t^{t+\Delta t}\frac{\partial m}{\partial t}dtdx = \left(m_B - m_B^{old}\right)\frac{\Delta x}{2}\,. \qquad (23)$$

С использованием схемы против потока аппроксимация второго члена представляется в виде

$$\int_B^b\int_t^{t+\Delta t}\frac{\partial mu}{\partial x}dtdx = \left(\left(\frac{\partial mu}{\partial x}\right)_b - \left(\frac{\partial mu}{\partial x}\right)_B\right)\frac{\Delta x}{2}\Delta t = \\ = \left(\frac{u(m_W - m_B)}{2\Delta x} - \frac{u(m_W - m_B)}{\Delta x}\right)\frac{\Delta x}{2}\Delta t = -\frac{u(m_W - m_B)}{\Delta x}\frac{\Delta x\Delta t}{4} = -w(t)\frac{\Delta x\Delta t}{4} \qquad (24)$$

Третий член уравнения (22) имеет вид

$$\int_B^b\int_t^{t+\Delta t}\frac{k\exp\left(-\frac{E}{T}\right)m^n}{V^{n-1}}dtdx = \frac{k\exp\left(-\frac{E}{T}\right)m_B^n}{V^{n-1}}\frac{\Delta x}{2}\Delta t\,. \qquad (25)$$

Тогда конечно-разностную аппроксимацию уравнения (14) с учетом (23) – (25) можно представить в виде

$$\left(m_B - m_B^{old}\right)\frac{\Delta x}{2\Delta t} + w(t)\frac{\Delta x}{4} = -\frac{k\exp\left(-\frac{E}{T}\right)m_B^n}{V^{n-1}}\frac{\Delta x}{2}\,. \qquad (26)$$

Уравнение (20) можно переписать в виде

$$m_B = \frac{m_B^{old} + \frac{w(t)}{2}\Delta t}{1 + k\exp\left(-\frac{E}{T}\right)\left(\frac{m_B}{V}\right)^{n-1}\Delta t}\,. \qquad (27)$$

Метод решения. Уравнения (21) и (27), решение которых дает распределение $m(t, x)$ от x при фиксированном t, являются нелинейными относительно переменной m_B и m_P. В общем виде для каждой точки i разбиения

расчетной области (i=1…*N*) можно записать

$$m_i = f(m_i). \quad (28)$$

Используем метод простой итерации [2, 3]. Будем последовательно находить для каждого i решение по формуле

$$m_i^{(j+1)} = f(m_i^{(j)}), \quad (29)$$

где j=0,1,2,…, $m_i^{(0)}$ – начальное приближение. Процесс прекращаем, если для j+1-го решения выполняется условие

$$\left|m_i^{(j+1)} - m_i^{(j)}\right| < \delta, \quad (30)$$

где δ – заданная точность.

Оптимизационная задача. Кинетические параметры (k, E, n) определяются путем минимизации функционала ошибок

$$L = \sum_{j=1}^{N_T} \sum_{i=1}^{M(j)} \frac{\left(m_{jie} - m_{ji}\right)^2}{N(j)}, \quad (31)$$

где N_T – количество серий, равное числу значений температуры угольного фильтра, при которых проведены измерения, $N(N_T)$ – количество экспериментальных точек в j серии, т.е. количество измерений при фиксированной температуре.

Сформулируем следующую оптимизационную задачу:

найти такие Y = (k, E, n), при которых целевая функция (31) достигает минимума

$$L(Y_1,..,Y_N) \to \min, \quad (32)$$

причем $Y_{i,min} < Y_i \le Y_{i,max}$, Y= (k, E, n)=(Y_1, Y_2, Y_3), т.е. N=3.

Оптимизационная задача (32) является нелинейной задачей оптимизации с ограничениями $Y_{i,min} < Y_i \le Y_{i,max}$ и с размерностью N.

Большинство методов решения таких задач требует вычисления первых или даже вторых производных [4, 5]. На практике такие вычисления часто оказываются слишком трудоемкими, либо их в принципе невозможно осуществить точно по причине отсутствия явных выражений не только для производных (как и в данной задаче), но и для самой целевой функции (31).

Наиболее перспективным методом, не связанным с (точным или приближенным) вычислением производных, является метод покоординатного спуска [3], также называемый еще релаксационным методом [5].

Общая схема этого метода включает следующие шаги.

1. Задание нулевого приближения (l = 0 – номер приближения) $\mathbf{Y}^{(l)} = (Y_1^{(l)},..,Y_N^{(l)})$.

2. Рассмотрение функции $L(Y_1^{(l)},..,Y_N^{(l)})$ при фиксированных $Y_2^{(l)},..,Y_N^{(l)}$ как функции одной переменной Y_1,

3. Нахождение минимума функции одной переменной $L(Y_1,Y_2^{(l)}..,Y_N^{(l)})$ и определение соответствующего значения $Y_1^{(l+1)}$.

4. Повторение пунктов 2 и 3 для остальных переменных i = 2,…N для вычисления $Y_i^{(l+1)}$.

5. Проверка условия $\left|L\left(\mathbf{Y}^{(l+1)}\right) - L\left(\mathbf{Y}^{(l)}\right)\right| < \varepsilon$ (ε – заданная точность). Если условие выполняется – выход, в противном случае – $l = l+1$ и переход к п. 2.

При нахождении минимума функции одной переменной (пункт 3) используется алгоритм Брента [6], в основе которого лежит комбинация методов

золотого сечения и последовательной параболической интерполяции.

Алгоритм Брента требует унимодальности функции одной переменной $L(Y_1)$. Часто бывает известно, что функция $L(Y_1)$ убывает при возрастании Y_1 от 0 до некоторой неизвестной точки минимума $Y_1^{\min}$, после чего $L(Y_1)$ возрастает. Желательно как можно быстрее найти приближение к $Y_1^{\min}$, причем никакого априорного представления о том, где находится $Y_1^{\min}$, нет. Поэтому в программной реализации алгоритма выбирается некоторое число $a>0$ и затем вычисляются $L(0)$, $L(a)$, $L(2a)$, $L(2^2a), L(2^3a)$ и т.д., пока значение L продолжает убывать, и в качестве приближения к $Y_1^{\min}$ принимается значение кратное $2^k a$ с наименьшим $L(Y_1)$. Если $L(a)>L(0)$, то вычисляются значения, $L(2^{-1}a), L(2^{-2}a)$, …, пока не будет найдено $L(2^{-r}a)$, такое, что $L(2^{-r}a)<f(0)$ и тогда $2^{-r}a$ принимается за приближение $Y_1^{\min}$.

3. Результаты расчета. На рисунках 4 и 5 представлено сопоставление расчетных и экспериментальных значений массы конденсирующихся газов и паров на выходе из реактора для двух режимов («объемный крекинг» и «гетерогенный крекинг») при трех значениях температуры в верхней части реактора.

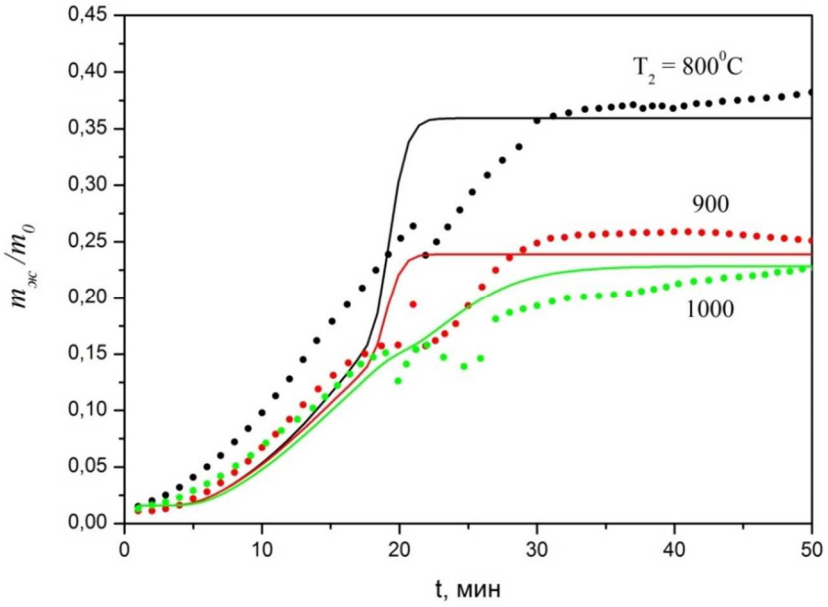


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) значения массы конденсирующихся газов и паров на выходе из реактора в режиме «объемный крекинг»

Из представленных данных видно, что расчетные кривые удовлетворительно описывают экспериментальные данные по динамике изменения массы конденсирующихся газов и паров на выходе из реактора при различных условиях переработки исходного сырья. При этом конечные значения массы жидкой фракции, полученные в эксперименте и рассчитанные по изложенной выше модели, совпадают с хорошей точностью.

В таблице 1 приведены значения кинетических параметров (порядок реакции, энергия активации, предэкспоненциальный множитель), которые характеризуют процесс объемной и гетерогенной термической деструкции конденсирующихся газов и паров, в предположении, что он описывается одной брутто-реакцией.

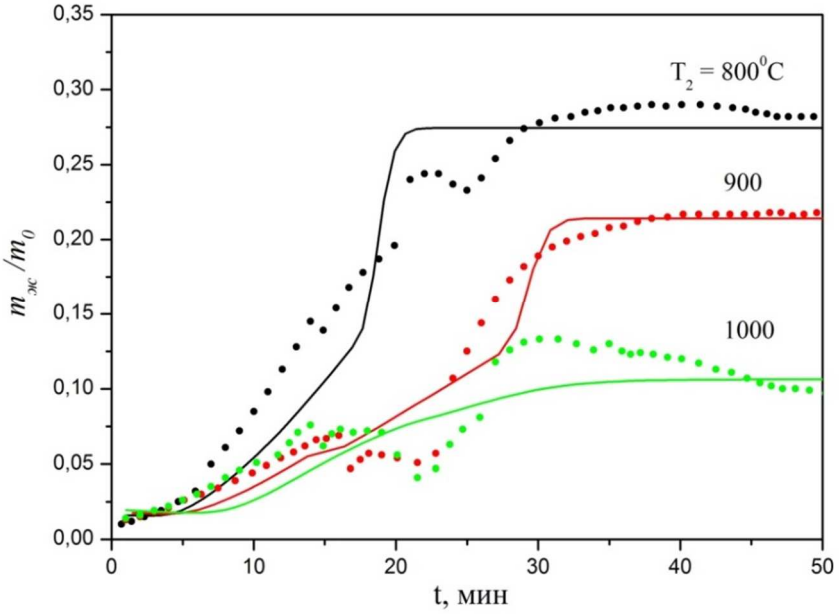


Рис. 5. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) значения массы конденсирующихся газов и паров на выходе из реактора в режиме «гетерогенный крекинг»

Таблица 1. Кинетические параметры, характеризующие скорость термической деструкции конденсирующихся газов и паров, выделяющихся в процессе нагрева исходного сырья.

Режим	*n*	*E*, К	*k*, $с^{-1}$
ОК (объемный крекинг)	2,72	29080	$1{,}61 \cdot 10^9$
ГК (гетерогенный крекинг)	2,03	22415	$5{,}47 \cdot 10^6$

Как видно из данных, приведенных в таблице 1, наличие гетерогенных процессов приводит к уменьшению порядка реакции и энергии активации.

Заключение. Получены экспериментальные данные по объемному и гетерогенному крекингу конденсирующихся газов и паров, выделяющихся в процессе нагрева углеводородного сырья растительного происхождения (древесина дуба).

Построена математическая модель в предположении, что процесс деструкции описывается одной брутто-реакцией. В результате решения оптимизационной задачи получены значения кинетических параметров, характеризующие процессы объемной и гетерогенной термической деструкции конденсирующихся газов и паров, выделяющихся в процессе нагрева углеводородного сырья.

Литература:

1. *S. Patankar*. Numerical heat transfer and fluid flow. NY. 1980. 135 p.
2. *Крылов В.И., Бобков В.В., Монастырный П.И.* Вычислительные методы высшей математики. Минск: Вышэйш. школа, 1975. Т2. 672с.
3. *Боглаев Ю.П.* Вычислительная математика и программирование. М.: Высшая школа, 1990. 544с.
4. *Измаилов А.Ф., Солодов М.В.* Численные методы оптимизации: Учеб. пособие. М.: Физматлит, 2005. 304с.
5. *Аоки М.* Введение в методы оптимизации. М.: Наука, 1977. 344с.
6. *Форсайт Д., Малькольс М., Моулер К.* Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. 280с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА ПРИ ГЕТЕРОГЕННОМ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Зайченко В.М., Косов В.Ф., Майков И.Л., Сычев Г.А.

ФГБУН Объединенный Институт высоких температур РАН;
Москва, Россия; 125412, ул. Ижорская 13, стр.2; e-mail: e-mail: george.sytchev@gmail.com

Введение. На протяжении ряда лет в ОИВТ РАН разрабатываются новые технологические процессы получения из древесины и других биоматериалов технического углерода различной модификации. Был накоплен опыт создания экспериментальных установок для проведения пиролиза биомассы в атмосфере восстановительных газов с получением в качестве целевых продуктов сажистых частиц, древесного и активированного угля, углерод-углеродных материалов, т.е. углеродных материалов, различающихся физическими и эксплуатационными свойствами, прежде всего пористостью и реакционной способностью. В ходе экспериментов выявлены некоторые закономерности предлагаемых процессов, в том числе время протекания пиролиза в зависимости от состава и температуры рабочей среды.

1. Экспериментальные исследования. Исследование процесса осаждения пироуглерода на поверхности углеродной матрицы проводилось на экспериментальном стенде (рис. 1.), представляющем собой реактор с внешним обогревом.

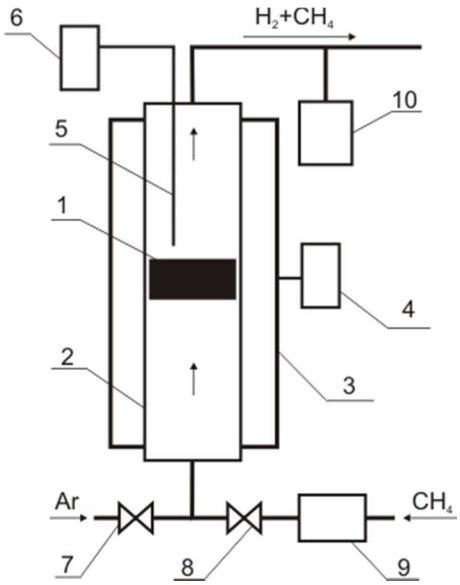


Рис.1. Стенд для исследования процесса образования углерод-углеродного композита

Исследуемый материал 1 (активированный уголь, полученный на специальной установке) помещался в реторту 2, находящуюся в термостате 3, температура которого изменялась с помощью терморегулятора 4 с заданным темпом от комнатной до 1000°С. Внутри реторты размещена хромель-алюмелевая термопара 5, выведенная на измеритель температуры 6.

Перед экспериментом реторта заполнялась аргоном и перекрывалась краном 7, во время эксперимента открывался кран 8 и через него в реторту подавался рабочий газ, в качестве которого использовались метан и бутан высокой чистоты. Расход газа регулировался с помощью регулятора массового

расхода газа и контролировался микропроцессорным многоканальным блоком индикации 9. Химический состав отходящих газов измерялся хроматографом 10.

Основная цель экспериментов состояла в том, чтобы выяснить степень влияния характеристик исходного материала на эффективность гетерогенного пиролиза газообразных предельных углеводородов и «напаковки» углеродной матрицы пироуглеродом. Для этого проводились измерения изменения массы образцов в зависимости от длительности процесса пиролиза. Результаты экспериментов, в которых в качестве газообразного углеводорода использовался метан, представлены на рис. [2]. На рис.2 приведены зависимости изменения относительной массы $\Delta m(\tau)/m(0) = (m(\tau)-m(0))/m(0)$ образцов неактивированного и активированного древесного угля в процессе пиролиза метана при температуре 1000°С.

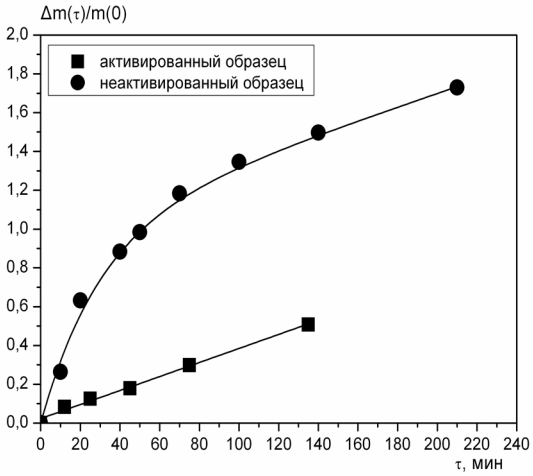


Рис. 2. Изменения относительной массы образцов неактивированного и активированного древесного угля в процессе пиролиза метана при температуре 1000°С.

Из данных, приведенных на рис. 2., видно, что характер набора массы за счет образования пироуглерода существенно зависит от пористости используемого образца. На начальном этапе образцы активированного угля набирают массу значительно быстрее, чем образцы неактивированного древесного угля: скорость набора массы.

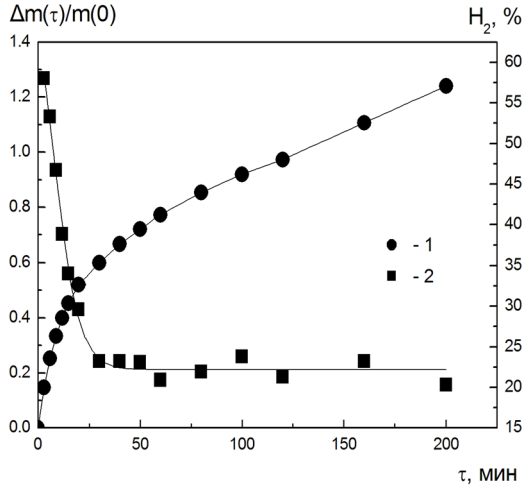


Рис.3. Соотношение объемов метана и водорода в газовой смеси на выходе из реактора (2) и изменение относительной массы образцов древесного угля (1) при температуре 1000°С.

Замедление процесса гетерогенного пиролиза метана и образования пироуглерода подтверждается результатами хроматографических измерений

соотношения метана и водорода в газовой смеси на выходе из реактора (см. рис. 3.). Приведенные на рис. 3 данные соответствуют высоте засыпки активированного угля в реакторе, равной 15 мм. При этом объемный расход метана через реактор составлял 530 см^3/мин.

О характере изменения структуры образцов в процессе гетерогенного пиролиза метана можно судить по результатам измерения их пористости. На рис. 4. представлена временная эволюция объемной доли W открытых и закрытых пор образца активированного угля. Видно, что в процессе гетерогенного пиролиза объемная доля закрытых пор растет, а открытых – падает. На рис.5 приведены зависимости темпа набора массы идентичными образцами активированного угля в процессе гетерогенного пиролиза метана и бутана при температуре 1000°С. Объемный расход газов составлял 300 см^3/мин.

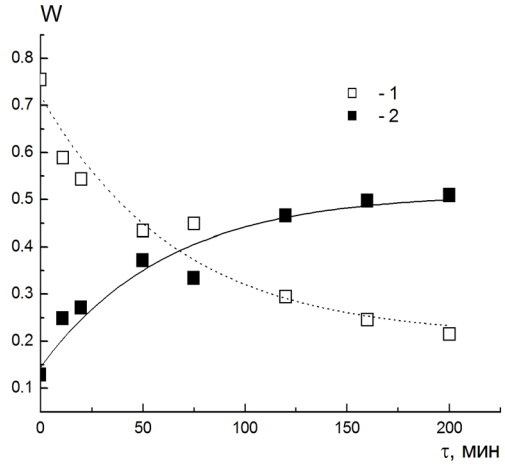


Рис.4. Изменение объемной доли открытых (1) и закрытых пор (2) в процессе гетерогенного пиролиза и образования пироуглерода на образце

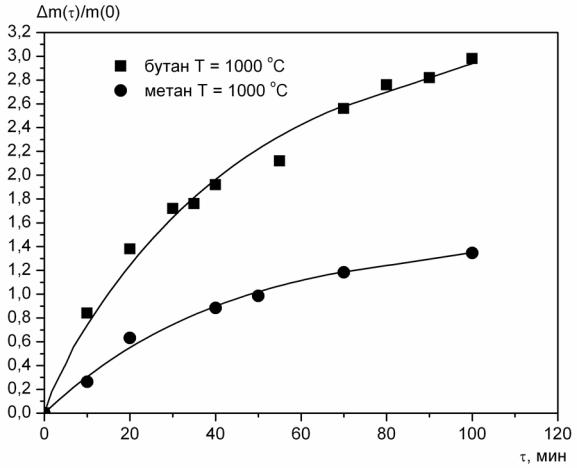


Рис. 5. Изменение относительной массы образцов активированного угля в процессе гетерогенного пиролиза бутана и метана при температуре 1000°С.

Из представленных данных следует, что переход к более тяжелым предельным углеводородам не меняет характера временной зависимости набора массы, но позволяет существенно увеличить скорость осаждения пироуглерода на активной поверхности пористого углеродного материала. Так, при температуре 1000°С масса пироуглерода, образовавшегося за 60 минут в результате пиролиза бутана, была вдвое больше, чем в случае пиролиза метана.

При сравнении поведения образцов из различного исходного материала на стадии уплотнения пироуглеродом использовались образцы, имеющие

одинаковую величину обгара. Наряду с измерениями изменения массы исследуемых образцов проводились хроматографические измерения состава газа на выходе из реактора. Прирост массы образца Δm, обусловленный отложением пироуглерода на его активной поверхности, связан с концентрацией водорода, образующегося за счет гетерогенных процессов, соотношением, полученным из баланса элементов:

$$\Delta m(\tau) = \frac{\mu_C Q}{22.4}\int_0^{\tau}\frac{y dt}{(2-y)},$$

где μ_C – молекулярный вес углерода, 22.4 –объем (в литрах) одного моля газа при нормальных условиях, Q – объемный расход метана, y – объемная доля водорода в смеси на выходе из реактора.

2. Математическое моделирование кинетики образования ПУ при пиролизе смеси углеводородов. Для описания процесса образования пироуглерода при термическом разложении смеси углеводородов воспользуемся двухстадийной моделью. Двухстадийная модель предполагает образование пироуглерода в результате двух процессов: образование зародышей кристаллитов мономолекулярной толщины и их прорастание в плоскости до встречи друг с другом. Предполагается, что образование зародышей происходит не по всей пленке, а только на границе кристаллитов. Предполагается, что зародыши кристаллитов образуются одновременно, и все кристаллиты имеют один размер. В результате получено выражение для скорости роста толщины пленки пироуглерода

$$V = 2d\sqrt{UW}, \qquad (1)$$

где V – скорость роста пленки пироуглерода, U – скорость образования зародышей на границе между кристаллитами, W – скорость роста кристаллита в горизонтальной плоскости, d – толщина монослоя пироуглерода. Скорость разложения углеводорода V можно записать в виде

$$V = \frac{k_s k C}{\rho_c} = \frac{k_s k \mu p}{\rho_c R T}, \qquad (2)$$

где k_s – коэффициент стехиометрии, C – концентрация углеводорода, ρ_c – плотность пироуглерода, μ – молекулярный вес, p – давление, T – температура, R – газовая постоянная, k – константа скорости

$$k = k_0 T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \qquad (3)$$

Пусть имеется два углеводорода с концентрациями C_1 и C_2, причем объемное отношение второго в первом равно α.

Если рост пленки пироуглерода из зародышей каждого углеводорода происходит независимо от другого, тогда суммарная скорость будет равна сумме скоростей

$$V_{add} = \frac{k_{s1} k_1 \mu_1 p(1-\alpha)}{\rho_c R T} + \frac{k_{s2} k_2 \mu_2 p \alpha}{\rho_c R T} = V_1(1-\alpha) + V_2\alpha. \qquad (4)$$

Если зародыши обоих углеводородов взаимозаменяемы, тогда скорости образования и роста кристаллитов будут аддитивными величинами. С учетом (1.1) получим

$$V_{su} = 2d\sqrt{(U_1+U_2)(W_1+W_2)} = 2d\sqrt{U_1 W_1(1-\alpha+\alpha m)(1-\alpha+\alpha n)} = \\ = V_1\sqrt{(1-\alpha+\alpha m)(1-\alpha+\alpha n)}, \qquad (5)$$

где $m = \frac{U_2}{U_1}$, $n = \frac{W_2}{W_1}$.

Найдем отношение (1.5) к (1.4)

$$\beta = \frac{V_{su}}{V_{add}} = \frac{\sqrt{(1-\alpha+\alpha m)(1-\alpha+\alpha n)}}{\left(1-\alpha+\alpha\frac{V_2}{V_1}\right)}. \quad (6)$$

Найденная таким образом функциональная зависимость $\beta(\alpha)$ позволит проводить расчеты при любых α.

При расчетах по формуле (1.5) необходимо определить два неизвестных параметра m и n с помощью оптимизационной процедуры минимизирующей следующий функционал ошибок

$$L = \sum_{j}^{NT}\sum_{i=1}^{M(j)}\frac{\left(m_{jie} - m_{ji}\right)^2}{M(j)}, \quad (7)$$

где NT – количество серий экспериментов при различных α, $M(NT)$ – количество экспериментальных точек в j серии, m_{jie} и m_{ji} – экспериментальные и расчетные величины набора массы.

При оптимизационных расчетах также использовалась и кривая по второму чистому углеводороду (α = 1) для согласования константы скорости с параметрами модели m и n. В этом случае формула (1.5) имеет вид

$$V_{su} = V_2 = V_1\sqrt{mn}. \quad (8)$$

В двухстадийной модели образования пироуглерода предполагается аддитивность отдельно по скоростям зародышеобразования и роста кристаллитов. Хотя концентрация второго углеводорода (бутана или пропана) мала, но скорость образования (следовательно, и количество) зародышей существенно выше, чем у метана. На образовавшихся зародышах (количество которых больше, чем было бы на чистом метане) распадаются и метан, и второй углеводород.

В расчетах были получены следующие значения: бутан – m = 1,35 и n = 118,2, пропан m = 2,12 и n = 81,75. Как видно из формулы (1.5) и (1.8) параметры m и n входят в формулы симметрично (поэтому они могут изменять свои значения в зависимости от используемой оптимизационной процедуры или начальных данных), и хотя они определены в (1.5) как отношения соответствующих скоростей, необходимы дополнительные соображения для того, чтобы определить к каким скоростям они относятся. Скорость роста в горизонтальной плоскости должна быть по порядку величины как у метана (за счет большей его концентрации), что соответствует параметру m. Коэффициент n (его величина ≈ 100) относится к скорости образования зародышей, которая увеличивает общую скорость образования пироуглерода при разложении смесей.

Зависимость β от доли бутана (кривая 1) и пропана (кривая 2) в метане представлены на рис. 6. Обе кривые имеют максимум в области малых α ($\alpha \approx$ 0,08-0,1), что говорит о двухстадийности процесса и определяющей роли зародышеобразования более тяжелого углеводорода (по сравнению с бутаном скорость образования зародышей из пропана меньше, а скорость роста кристаллитов в горизонтальной поверхности больше).

Зависимость отношения скоростей образования пироуглерода при термическом разложении смесей бутан-метан и пропан-метан от α представлены на рис.7. Кривая имеет максимум в области малых α, что соответствует большей скорости разложения метана в присутствии бутана, чем пропана, при одинаковых объемных долях последних.

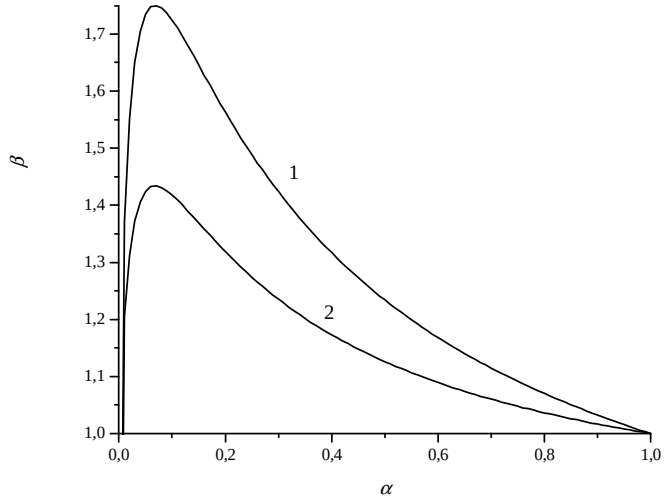


Рис.6. Зависимость β от доли углеводорода в метане. 1 – бутан, 2 – пропан

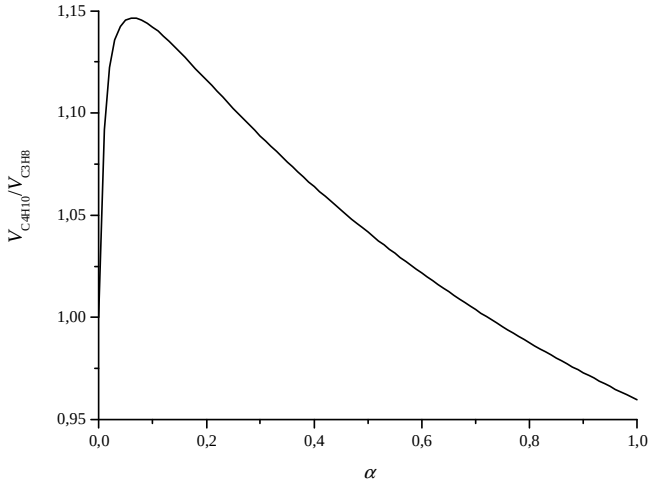


Рис. 7. Зависимость отношения скоростей от доли углеводорода в метане

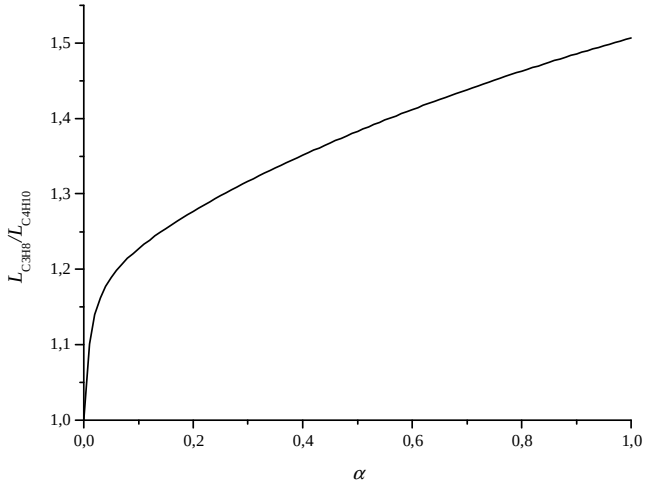


Рис. 8. Зависимость отношения размера кристаллитов от доли углеводорода в метане.

Через полученные значения параметров m и n можно вычислить размеры кристаллитов в смеси, используя формулу 3.1.

$$L = \sqrt{\frac{W}{U}} = \sqrt{\frac{W_1 + W_2}{U_1 + U_2}} = L_1 \sqrt{\frac{1 - \alpha + \alpha m}{1 - \alpha + \alpha n}}, \quad (8)$$

где L_1 – размер кристаллита метана.

Зависимость отношения размера кристаллитов при термическом

разложении смесей пропан-метан и бутан-метан от α представлены на рис.8.

Отношение размеров кристаллитов увеличивается от 1 (чистый метан) до отношения чистого пропана и бутана. Основное изменение происходит при значениях α<0,1, что соответствует зависимости отношения скоростей (рис. 7).

Выводы. В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований можно наметить следующие пути оптимизации технологии углерод-углеродных материалов при осаждении углерода углеводородов на поверхности пор углеродной матрицы с образованием углеродного композита:

1. За счет предварительной активации углеродного остатка, полученного при пиролизе биосырья, можно на порядок увеличить скорость образования углерод-углеродного композита. Включение стадии активации в единый технологический процесс приведет к существенному повышению производительности.
2. Сопоставление скорости набора массы исходной углеродной матрицы углеродом метана и его гомологов показало, что она увеличивается при переходе к более тяжелым предельным углеводородам.
3. Использование газообразного углеводородного сырья, содержащего заметную долю тяжелых предельных углеводородов, дает возможность снизить температуру в реакционной зоне без заметного снижения производительности технологического процесса.
4. Использование углеводородов, образующих малые размеры кристаллитов пироуглерода, например, ацетилена способствует замедлению образования закрытых пор. Кроме того, реакция $C_2H_2 \leftrightarrow 2C+H_2$ не приводит к увеличению объема реагентов, чем ослабляется эффект водородного торможения.
5. Полученная математическая модель кинетики образования ПУ при пиролизе смесей углеводородов позволяет приступить к ОКР по практической реализации технологий получения композитов с использованием в качестве сырьевых различных смесей углеводородов, например, попутных нефтяных газов.

Литература:

1. *Путилов К.А.* Термодинамика.– М.,Наука, 1971.
2. *Кикоин А.К., Кикоин И.К.* Молекулярная физика.– М., Наука, 1976.
3. *Дубинин М.М., Николаев К.М., Поляков Н.С.* // Молекулярно-ситовые эффекты как следствие активированного характера физической адсорбции.– В кн. Кинетика и динамика физической адсорбции.– М., Наука, 1973.
4. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов.–СО РАН, Новосибирск, 2002.
5. *Казанская А.С., Скобло В.А.* Расчеты химических равновесий. – М., Высшая школа, 1974.
6. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.
7. Рациональное использование газа в энергетических установках. Справочное руководство под ред. А.С. Иссерлина.– Л., Недра, 1990.
8. *Майков И.Л., Директор Л.Б., Зайченко В.М.* Методы теплогидравлической оптимизации и управления тепловыми сетями// Управление большими системами. Сборник трудов. Выпуск 32. М.: ИПУ РАН, 2011. С.205-220.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТОРРИФИКАЦИИ ПЕЛЛЕТ ИЗ ОТХОДОВ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Бессмертных А.В., Зайченко В.М., Кузьмина Ю.С., Сычев Г.А.

ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН
Москва, Россия; 125412, ул. Ижорская, 13, стр.2; e-mail: george.sytchev@gmail.com

Согласно маркетинговому исследованию, проведенному компанией GLOBAL REACH CONSULTING Россия находится на 7 месте в мире по объему производства куриного мяса.

Куриный помет содержит в своем составе: воды – 50–70 %, азота – 0,7–1,9 %, фосфорной кислоты – 1,5–2,0 %, окиси калия – 0,8–1,0 %, извести – 2,4 %, магния – 0,8 %, серы – 0,5 %. В помете содержатся и ценнейшие микроэлементы: медь, марганец, цинк, кобальт, бор, а также биоактивные вещества (среди них ростовые вещества – ауксины). Азота и фосфора в курином помете содержится в 4-5 раз больше, чем в навозе крупного рогатого скота [1].

Каждая птицеферма производит до 300 тонн птичьего помета в день. Простое складирование помета приводит к бактериальному загрязнению почвы, поверхностных и грунтовых вод, воздуха. В верхнем слое почвы такой почвы на глубине до 0,4 м содержится до 4950 кг/га минерального азота (из них 2500 кг/га нитратного), что в 17 раз выше по сравнению с незагрязнённой почвой.

Существуют два способа утилизации отходов птицеводства: использование в качестве удобрения и в качестве топлива.

Наибольшее распространение нашло использование биогазовых технологий для переработки органики (помета) с получением двух продуктов: биогаз и биоудобрения.

Другие виды переработки помета в топливо требуют предварительной механической подготовки – пеллетизации. Готовые пеллеты можно сжигать как в существующих котлах для сжигания твердого топлива, так и в специальных пеллетных котлах. Возможно совместное сжигание топливных гранул из помета с соломой, древесной щепой или углем. Основной недостаток этой технологии – низкая теплота горения гранул из пометно-подстилочной массы (ППМ).

В ОИВТ РАН проводятся исследования ППМ-пеллет в целях определения целесообразности их использования в качестве твердого топлива.

Ниже приведены данные по исследованию ППМ-гранул, предоставленных фирмой КЭР-Холдинг, г. Казань.

Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия ППМ.

- <u>Нагрев в среде азота с темпом 10 град/мин.</u> На рис.1 на графике представлена измеренная зависимость изменения массы образца от его температуры в процессе нагрева (термогравиметрическая кривая). Из нее следует, что влажность используемого сырья составляет 6-8%.

На рис.2 на графике представлен тепловой поток образца за все время его нагрева. Явно видны области экзо- и эндотермии.

Наиболее интересной являются область экзоэффекта в диапазоне температур 600-700ºС.

- <u>Нагрев в воздухе с темпом 10 град./мин.</u>

Использование дифференциальной сканирующей калориметрии позволило определить теплоту сгорания Q исходного сырья, которая составляет

7,7 МДж/кг. Полученная величина Q более чем в 2 раза меньше теплоты сгорания древесины и сопоставима с теплотой сгорания сланцев. Средняя величина зольности, определенная по массе несгоревшего остатка, равна 16% (в расчете на рабочее состояние). Это достаточно большое значение. Для сравнения можно сказать, что зольность низинных торфов средней полосы России обычно не превышает 10%. Подобные эксперименты были проведены также на гранулах, торрифицированных при трех температурах (230, 250 и 270°С) образцах.

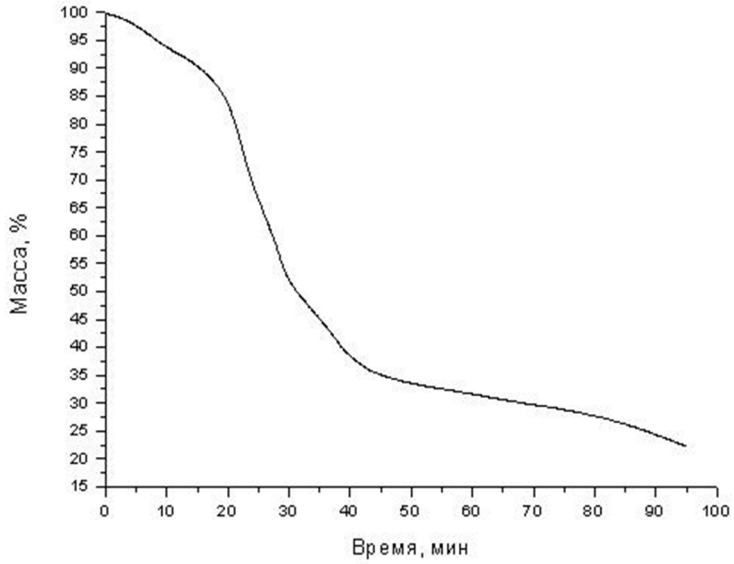


Рис.1. Изменение массы в процессе пиролиза

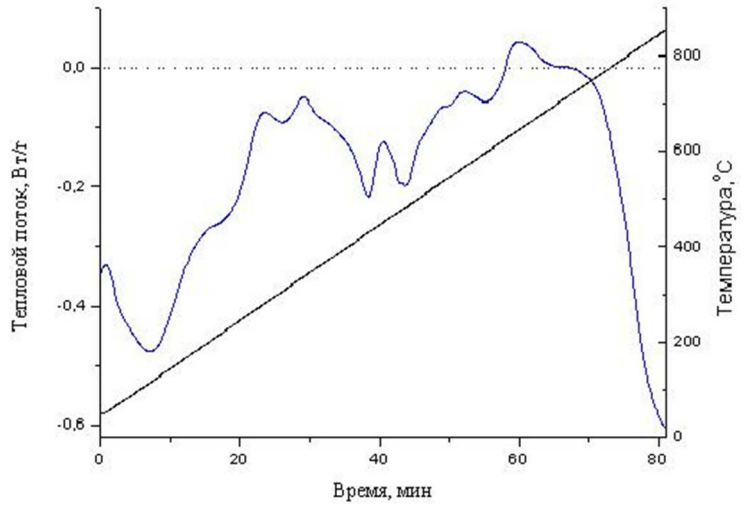


Рис.2. Тепловыделение в процессе пиролиза

Торрификация проводилась в целях улучшения качества топлива (повышение теплоты сгорания и снижение гигроскопичности). Этот метод представляет собой нагрев и выдержку в инертной среде образца в течение некоторого времени. Темп нагрев был выбран равным 10°С/мин в атмосфере азота, а время выдержки – 40 минут.

На графиках рис. 3 представлены динамика тепловых потоков процесса горения образцов при различных режимных параметрах торрификации. Как видно из графика – наиболее интенсивным является процесс горения торрифицированной при 270°С пеллеты. Область горения более узкая, чем при остальных режимах, соответственно, резкий скачок температуры в этой области можно считать практически локализованным.

Полученные данные приведены в таблице.

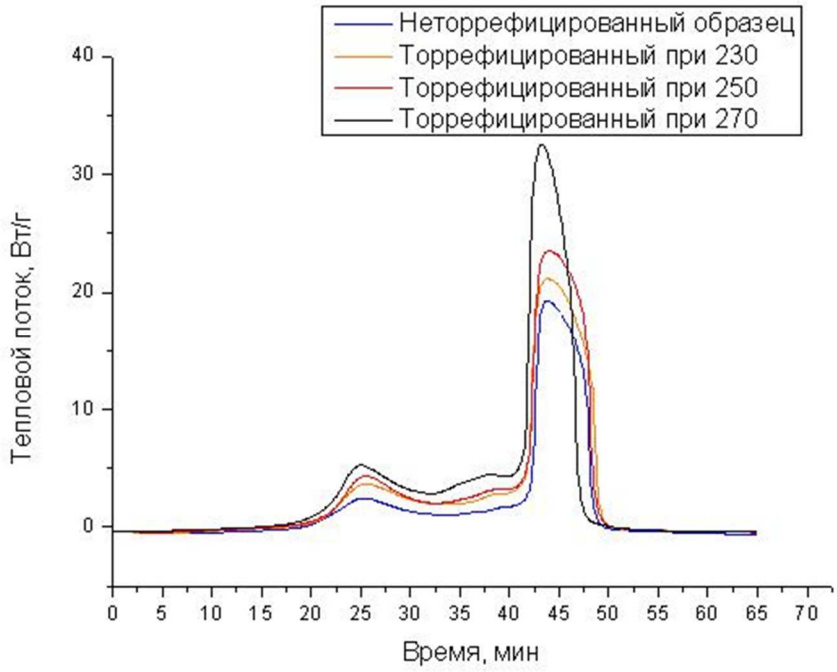


Рис.3. Динамика процесса горения пеллет при различных режимных параметрах торрефикации

Таблица

	Исх. пеллета	Торр. при 230	Торр. при 250	Торр. при 270
Относительная теплота сгорания, Дж/г	7761	10245	11013	12810
Зольность, %	16	17	17	19
Потеря массы при торрификации,%	-	27	34	37
Влажность,%	8	3	3	2

Также были проведены исследования на гигроскопичность торрифицированных и неторрифицированных пеллет.

Результаты представлены в графической форме (рисунок 4).

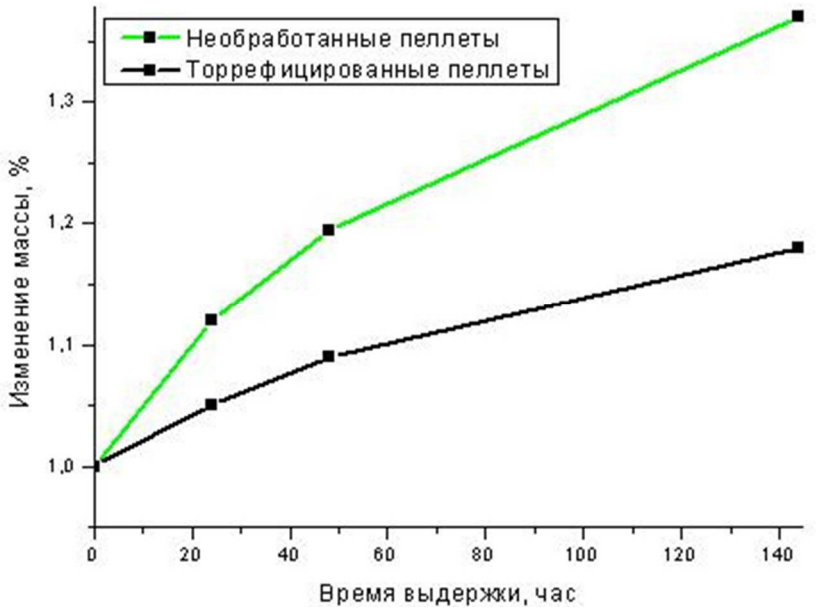


Рис.4. Сравнение гигроскопичности торрифицированных и исходных образцов

В результате эксперимента были выявлены следующие изменения образцов: через 6 суток выдержки необработанные пеллеты полностью разрушились, в то время, как торрифицированные сохранили форму, оставшись твердыми.

Следовательно, обработанные пеллеты менее притязательны к условиям хранения.

Сделан вывод о целесообразности использования торрифицированных при 270ºС пеллет в качестве твердого топлива.

Выводы. По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1.Прямое сжигание ППМ является малоэффективным из-за низкой теплоты сгорания.

2.По теплоте сгорания торрифицированная ППМ близка к торфу (10-12.5 МДж/кг) и может быть рекомендована к использованию в качестве твердого топлива.

3.Использование ППМ в качестве сырья для получения высококалорийного газа является перспективным направлением.

Литература:

1. Переработка отходов животноводческих и птицеводческих комплексов и ферм в эффективные биологические удобрения и энергию. ОАО «БАШГИПРОАГРОП» Уфа – 2010.
2. *Батенин В.М., Бессмертных А.В., Зайченко В.М., Косов В.Ф., Синельщиков В.А.* Термические методы переработки древесины и торфа в энергетических целях. Теплоэнергетика, N11, 2010. с. 36-42.
3. РБК. Исследования рынков «Маркетинговое исследование рынка куриного мяса».

СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД С ТЕРРИТОРИИ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Антропов А.П.[1], Зайченко В.М.[2], Куфтов А.Ф.[3], Умнова О.М.[2]

[1]Министерство образования и науки РФ;
Москва, Россия; 125993, ул.Тверская, 11, ГСП-3.

[2]ФГУБН Объединенный институт высоких температур РАН;
Москва, Россия; 125412, ул. Ижорская 13, стр.2; e-mail: umnova.olya@gmail.com

[3]Московский государственный технический университет им.Н.Э.Баумана;
Москва, Россия; 105005, 2-я Бауманская ул., 5; e-mail: kuftov_a@mail.ru

Вся производственная деятельность человека связана с образованием различного вида отходов, часть которых в виде осадка сточных вод (ОСВ) скапливается на территории очистных сооружений на иловых картах. Осадок представляет собой смесь органики, песка и разных примесей (тяжелые металлы, кислоты, патогенная микрофлора). Эти примеси в результате переполнения иловых карт загрязняют атмосферу и грунтовые воды, ухудшая экологическую и санитарную обстановку близлежащих районов. Существующие в настоящее время способы переработки ОСВ (механическое обезвоживание, сбраживание) не решают проблемы полной утилизации накопленного осадка.

В работе предложены различные безотходные технологии утилизации ОСВ с территории очистных сооружений, включающие в себя возможность получения тепловой и электрической энергии.

Выбрана безотходная схема с использованием химической и термической сушки осадка, его пиролиза и получением тепловой и электрической энергии в газотурбинной установке. Приведены результаты исследования процесса пиролиза осадка, получен состав неконденсируемых пиролизных газов и определена теплота сгорания осадка с целью использования его в виде топлива.

Работа проведена на примере осадков, взятых с Домодедовских и Щелковских межрайонных очистных сооружений.

Введение. Вся производственная деятельность человека связана с образованием различного рода отходов, часть которых поступает на очистные сооружения в виде канализационных стоков, что приводит к накапливанию на территории очистных сооружений осадок сточных вод (ОСВ), представляющий собой многокомпонентную смесь из органики, песка, минеральных примесей и воды.

В зависимости от происхождения канализационных стоков такие примеси могут содержать различные вредные вещества: тяжелые металлы, фенолы, органические и неорганические кислоты, патогенную микрофлору. В результате испарения эти вещества загрязняют атмосферный воздух, а фильтрация их в почву приводит к загрязнению грунтовых вод и близлежащих водоемов [1].

На сегодняшний день основным способом утилизации ОСВ является его захоронение на специальных полигонах после предварительной обработки, включающей частичное обезвоживание [1]. Этот способ является материально затратным, поэтому ОСВ, в основном, после очистки канализационных стоков складируются на иловых картах на территории очистных сооружений. Иловые карты представляют собой участок земли ограниченной площади, окруженный валиками.

Исходный объем ОСВ велик в связи с его большой относительной влажностью – 96 – 98 %. Переполнение иловых карт приводит к экологической катастрофе близлежащих районов. На территории России выделяется

значительное количество регионов, где существует реальная угроза ухудшения экологической и санитарной обстановки по причине нехватки площадей под ИК при дальнейшем росте объемов осадков (Московская обл., Санкт-Петербургская обл., Комсомольск-на-Амуре).

Для уменьшения объемов ОСВ, в основном, используют механическое обезвоживание или анаэробное сбраживание осадка в метантенках.

Механическое обезвоживание осадков происходит в центрифугах, ленточных прессах и др. оборудовании. Этот процесс малоэффективен, потому что, во-первых, является энергозатратным, а, во-вторых, влажность ОСВ при механическом обезвоживании снижается всего лишь до 70 % и выше при наличии коагулянта. После механического обезвоживания осадок складируется на иловых картах.

При анаэробном сбраживании ОСВ в метантенках уменьшается его масса вследствие частичного преобразования в биогаз и снижается санитарная зараженность осадка. Несмотря на применение биогаза в качестве топлива в технологических котельных очистных сооружений, в двигателях генераторов электрической и тепловой энергии, процесс сбраживания также малоэффективен. В биогаз переходит небольшая часть исходного ОСВ, поэтому требуются большие площади иловых карт под складирование сброженного осадка [2].

Таким образом, современные способы переработки ОСВ не решают проблемы их утилизации, что требует разработки новых технологий, позволяющих полностью (или почти полностью) утилизировать ОСВ с минимизацией затрат на переработку с получением прибыли от конечного продукта.

Вариант технологической схемы утилизации ОСВ с очистных сооружений. Состав конечного продукта зависит от элементарного и минералогического состава исходного топлива и от технологических переделов выбранного способа его переработки.

Исходные ОСВ представляют собой коллоидную смесь воды, органической и минералогической частей (песок, глина, известняк и другие нерастворенные в воде соединения). Кроме того, в малых дозах в составе ОСВ могут содержаться тяжелые металлы, фенолы, органические и неорганические кислоты, патогенная микрофлора (яйца гельминтов, кишечные палочки и др.) и другие вредные элементы.

Технологическая схема определяется, в первую очередь, исходным составом ОСВ. В результате технологической переработки образуются вода, органическая часть и минералогическая часть. Вода после очистки от вредных элементов сливается в близлежащие водоемы, органическая часть может быть переработана в промышленное топливо, а минеральная составляющая – в строительные или иные материалы, в случае большого количества вредных веществ – депонирована.

Технологическую переработку ОСВ можно разделить на несколько этапов:

1. Предварительная обработка сточных вод.

На этом этапе происходит очистка поступающих на очистные сооружения сточных вод (химическая обработка, удаления песка, метанирование). В случае поступления сточных вод со спальных районов осадок сточных вод после сушки может применяться как удобрение.

2. Обезвоживание осадка.

Осадок, оставшийся после очистки сточных вод, подвергается

обезвоживанию: механическому, химическому или термическому.

Механическое обезвоживание с использованием коагулянтов происходит в центрифугах и ленточных прессах. Преимущества и недостатки были описаны выше.

Химическое обезвоживание происходит на иловых картах с помощью флокулянтов.

Термическое обезвоживание происходит с помощью высокотемпературных и низкотемпературных сушильных агрегатов. Эти агрегаты требуют дополнительного подвода тепла для образования теплоносителя.

3. Переработка твердого осадка.

Чтобы ОСВ представлял собой твердое топливо, пригодное для дальнейшей переработки, его необходимо подвергнуть пеллетизации.

Полученные пеллеты из ОСВ поступают на линии термохимической конверсии (газификация, пиролиз).

Использование в данном случае напрямую сжигания ОСВ не рекомендуется. Температура горения ОСВ составляет более 1000 ºС, при такой температуре образуются химические соединения (SO_2, NO_x), которые существенно загрязняют атмосферу и влияют на здоровье человека.

Полученные после термохимической конверсии высокоэнергетические газы используются для получения тепловой и электрической энергии в газотурбинных установках, газодизельных установках, котлах и др.

В данной работе для создания схемы безотходной утилизации ОСВ были использованы осадки сточных вод с Щелковских межрайонных очистных сооружений (табл. 1).

Таблица 1. Результаты анализов физико-химических свойств ОСВ, взятого с Щелковских межрайонных очистных сооружений*

№	*Название величины*		*Обозн.*	*Из чаши хранения*	*После цеха механического обезвоживания*
1	Содержание влаги на рабочую массу	%	W^p	84,3	86,3
2	Содержание влаги в аналитической пробе	%	W^a	10,1	8,5
3	Зольность на сухую массу	%	A^d	38,6	30,2
4	Содержание серы на сухую массу	%	S^d	1,9	1,5
5	Содержание углерода на сухую массу	%	C^d	35,1	41,1
6	Содержание азота на сухую массу	%	N^d	4,1	4,6
7	Содержание водорода на сухую массу	%	H^d	4,2	5,0
8	Содержание кислорода на сухую массу	%	O^d	13,2	15,0
9	Низшая теплота сгорания на сухую массу	ккал/кг	$Q_н^d$	3336	4025
10	Высшая теплота сгорания на сухую массу	ккал/кг	$Q_в^d$	3586	4317
11	Теплота сгорания на сухую массу по бомбе	ккал/кг	$Q_{бомба}^d$	3634	4357
12	Выход летучих на горючую массу	%	V^{daf}	52,4	60,1
13	Диоксид углерода	%	CO_2	2,8	2,4
14	Элементный состав золы	%	SiO_2	27,9	31,7
15			Al_2O_3	0,9	1,1
16			TiO_2	11,2	12,0

17			Fe_2O_3	11,1	11,1
18			CaO	16,6	16,3
19			MgO	3,7	3,3
20			K_2O	2,2	2,0
22			Na_2O	0,8	0,9
23			SO_3	7,7	8,9
24			P_2O_5	17,9	12,9
25	Микроэлементный анализ золы	мг/кг	V	434	351
26			Co	30	23
27			Mn	620	542
28			Cu	1462	1152
29			As	27	35
30			Ni	282	179
31			Sr	1343	1071
32			Pb	2023	3395
33			Cr	434	351
34			Zn	4649	4630
35			Ba	1102	948
36			Cl	736	975
37	Температура деформации	°C	t_A	960	900
38	Температура полусферы	°C	t_B	1230	1200
39	Температура растекания	°C	t_C	1270	1260

*результаты представлены ЗАО «Энергетические схемы и технологии»

Была спроектирована схема безотходной утилизации ОСВ с иловых карт, обладающая тепловым и электрическим самообеспечением (рис. 1).

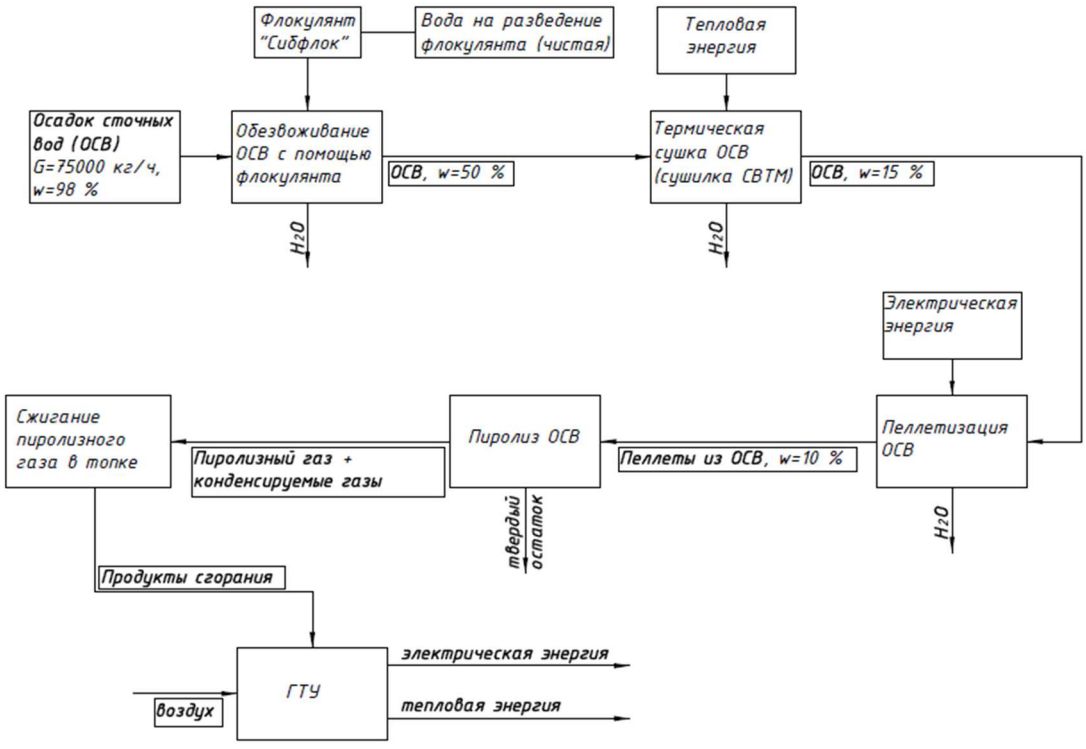


Рис.1. Технологическая схема утилизации ОСВ

ОСВ влажностью 98 % в количестве 75 000 кг/ч поступает на иловые карты. В процессе его движения на иловые, к нему добавляется 0,1 % раствор флокулянта Сибфлок с водой.

Флокулянт Сибфлок используется для интенсификации процесса отдачи воды осадком за счет его физико-химических превращений. Достигаемая влажность после обезвоживания – 50 %. При использовании крытых карт влажность можно снизить до 30-40 %.

После флокуляции осадок отправляется на линию термической сушки.

В качестве аппарата для термической сушки была предложена высокотемпературная сушилка высоковлажных термочувствительных материалов СВТМ. Она является двухстадийной. На первой стадии удаляется вся свободная влага, а на второй стадии удаляется часть связанной. В результате расчета сушилки было получены ее габаритные размеры и КПД – 64 %. Сушим до 15 %.

После термической сушки ОСВ поступает на линию пеллетизации.

Таким образом, в результате физико-химического и термического обезвоживания ОСВ представляет собой топливо с относительной влажностью 10 % и расходом 1670 кг/ч.

Далее осадок поступает на термохимическую конверсию. Наиболее простой способ в данном случае – сжигание его. Но по результатам анализов золы осадка есть ограничения по температуре плавления золы – 960 °С (табл. 1). Таким образом, его сжигание, так же как и газификация, использовано быть не может. Потому в данной схеме используется пиролиз при 500 °С.

Альтернативой низкотемпературному пиролизу может выступать каталитическое сжигание ОСВ в котлах (температура процесса 600-700 ºС). Но катализаторы, используемые в таких котлах, имеют высокую стоимость и проблемы с отравлением катализаторов (частичная или полная потеря активности катализатора под действием небольшого количества веществ, называемых контактными ядами, поступающих с реакционной смесью).

В результате пиролиза образуются неконденсируемые пиролизные газы, конденсируемые пиролизные и угольный остаток. Далее конденсируемые и неконденсируемые пиролизные газы при температуре 300 °С подаются в вихревую топку для сжигания.

Для выработки электрической и тепловой энергии была выбрана схема ГТУ с внешним подводом тепла, полученной из вихревой топки.

Часть отработанных в ГТУ продуктов сгорания пиролизных газов подается на термическую сушку, а оставшееся тепло отдается потребителю. В результате ГТУ вырабатывает 1,4 МВт эл. мощности, которая идет на собственные нужды схемы, электрический КПД – 26 %.

В данной схеме может быть выработана и большая мощность, которую можно направить на продажу потребителю.

В рамках данной работы проводились исследования процесса пиролиза образца ОСВ, высушенного в сушильном шкафу до относительной влажности 10 %. Все исследования проводились в Лаборатории проблем энергосбережения Объединенного института высоких температур РАН. Образец осадка для исследования взят с Домодедовских очистных сооружений.

В результате исследования образца ОСВ в термоанализаторе было получено, что его теплота сгорания составляет 4800 кДж/кг (рис.3), что соответствует среднестатистическим данным ОСВ различных станций аэрации.

Кроме того, было получено, что в зольный остаток процесса пиролиза переходит 35% первоначальной массы ОСВ (рис.2); в зольный остаток при горении образца ОСВ переходит 37 % (рис.3).

Процесс пиролиза образца ОСВ массой 10 г был проведен на лабораторной пиролизной установке. Пробы неконденсируемых пиролизных

газов для хроматографа были взяты при температурах пиролиза 250, 350, 450, 500 °С. На рис.4 представлены результаты обсчета хроматограммы в виде зависимости объемной доли каждого из компонентов выделившихся неконденсирующихся пиролизных газов от температуры внутри реактора установки пиролиза.

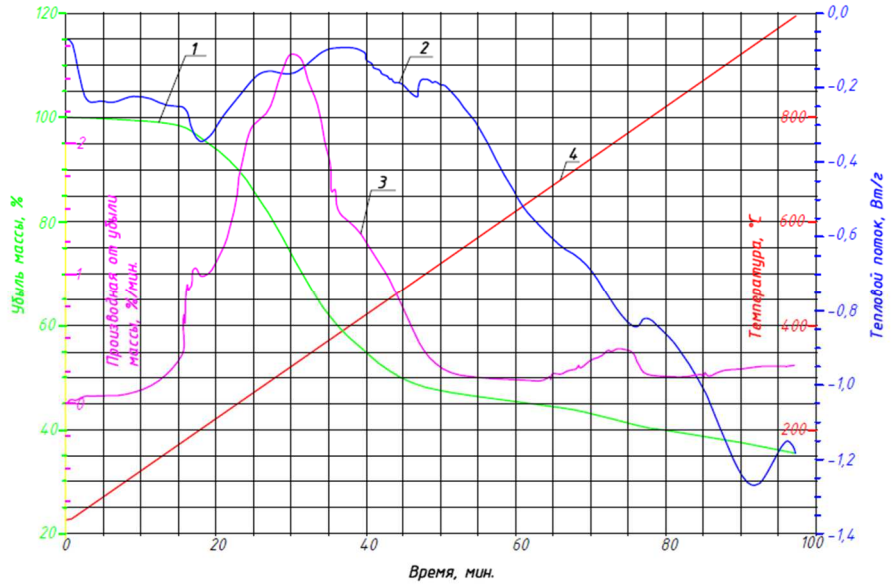


Рис.2. Результаты эксперимента (пиролиз ОСВ): 1 – изменение массы образца с ростом температуры (в % от первоначальной массы), 2 – тепловой поток процесса пиролиза, 3– производная от изменения массы образца с ростом температуры (%/минуты); 4 – изменение температуры пиролиза во времени

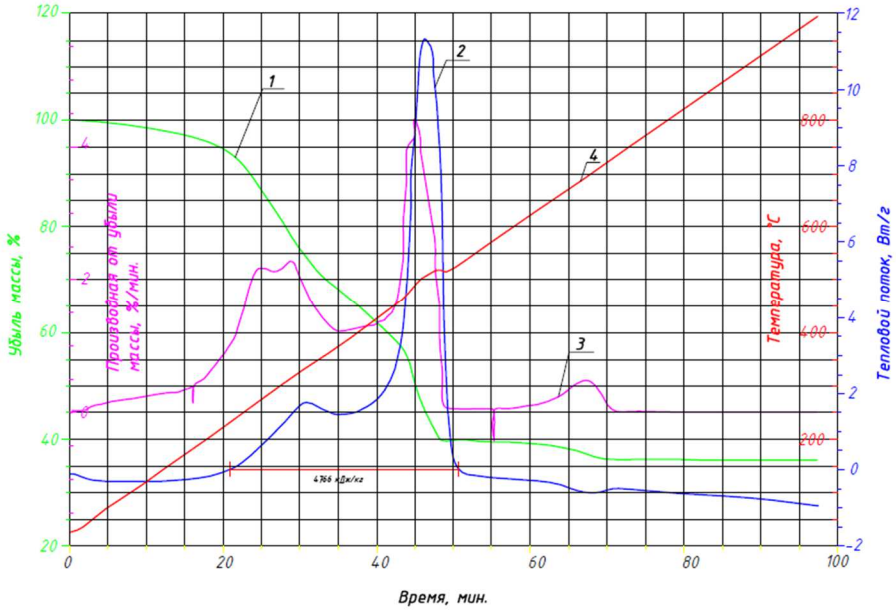


Рис.3. Результаты эксперимента (горение ОСВ): 1 – изменение массы образца с ростом температуры (в % от первоначальной массы), 2 – тепловой поток процесса пиролиза, 3– производная от изменения массы образца с ростом температуры (%/минуты); 4 – изменение температуры пиролиза во времени

Заключение. Предложенная безотходная схема утилизации осадков сточных вод позволяет обойтись без затрат на механическое обезвоживание, сократить до минимума площади иловых карт и решить экологические вопросы, связанные с утилизацией ОСВ.

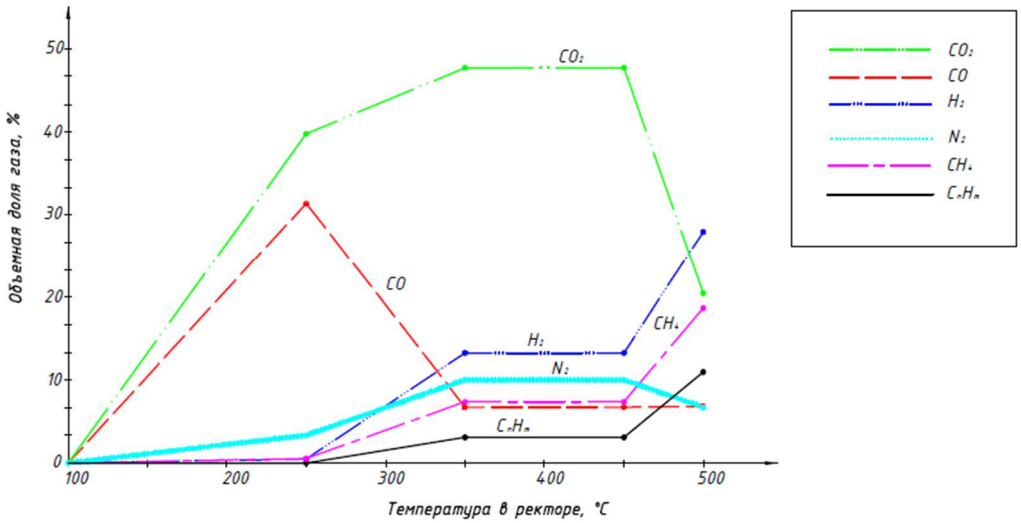


Рис. 4. Зависимость объемной доли компонентов газовой смеси в зависимости от температуры внутри реактора

Литература:

1. *Воронин Ю.В., Яковлев С.В.* Водоотведение и очистка сточных вод. – М: МГСУ, 2006 г, 335 с.
2. *Жуков А.И., Монгайт И.П., Родзиллер И.Д.* Методы очистки производственных сточных вод», справочное пособие. – М: Стройиздат, 1977г., 406с.
3. *Куфтов А.Ф., Лихачева А.В.* Биохимическая и термическая переработка органосодержащих материалов. – М: МГТУ, 2012, 71с.
4. *Бессмертных А.В., Зайченко В.М.* Технологии конверсии биомассы. – М: ОИВТ РАН, 2009 г., 143с.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ КОМПЛЕКСИРОВАНИЯ ГЕОЛОГО-ГЕОФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ИЗУЧЕНИЮ КЕПРОКА ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Павлова В.Ю.

Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН;
Камчатский государственный университет имени Витуса Беринга;
Петр.-Камчатский, Россия; 683002, ул. Дальневосточная, 8 кв.24; e-mail: sacura17041988@mail.ru

Изучение кепрока геотермальных систем - это важная задача геологии геотермальных полей и геотермии, поскольку позволяет более эффективно осуществлять эксплуатацию содержащегося в нем теплоносителя. В работе отражена особенность строения кепрока на примере некоторых геотермальных систем. Рассмотрены методы комплексирования геолого-геофизических исследований для изучения кепрока.

Введение. В простейшем случае горизонтального или наклонного пласта с поровым, трещинным или трещинно-жильным типами проницаемости, резервуар геотермальной системы однороден по своим свойствам. Однако это бывает крайне редко, обычно более проницаемые участки (продуктивные зоны) чередуются с мало проницаемыми (водоупоры). Строение резервуара может быть осложнено фациальной неоднородностью слагающих его пород, дизъюнктивной тектоникой, развитием гидротермалитов в нем, что приводит к проявлению блочности в строении резервуара.

Понимание трехчленности строения гидротермальных систем (рис. 1) пришло еще в начале прошлого века, и к настоящему времени окончательно оформилось в концепции гидротермальных резервуаров [2].

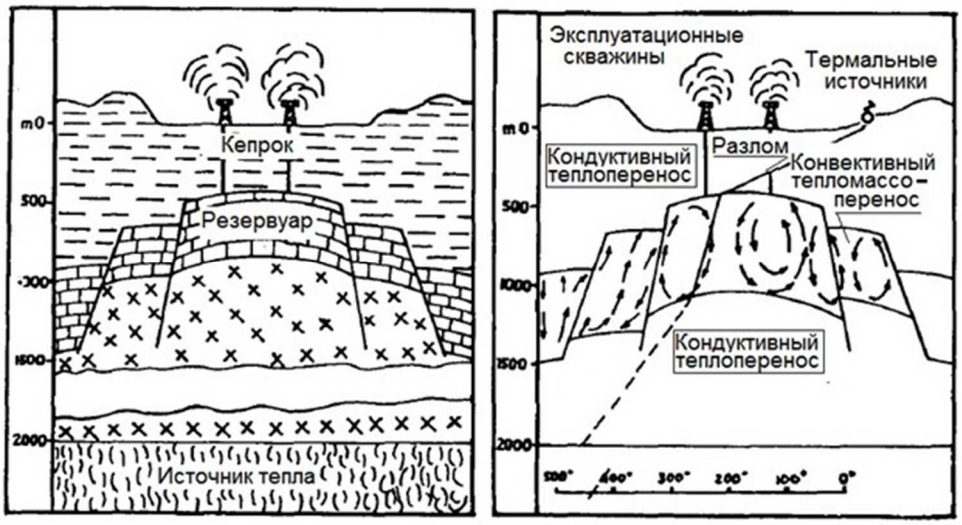


Рис.1. Схема трехчленного строения гидротермальной системы в вертикальном сечении согласно Тонани и др., 1964 [13]

Что касается использования термина «кепрок» (например, концептуальная модель строения Мутновского геотермального района, разработанная В.Л. Леоновым (2001), в трактовке С.Н. Рычагова (2005)), то за рубежом и в России под кепроком (от английского “cap” — шапка, “rock” — порода) часто понимают вообще породы, независимо от их состава и происхождения, играющие роль непроницаемой покрышки для нефтяных и газовых залежей [1]. Кепрок геотермальной системы - это слой пород с низкой

проницаемостью, который перекрывает проницаемые породы резервуара [9]. Факка и Тонани (1967) отметили, что кепрок необходим для существования резервуара. Он может служить как барьер для циркуляции конвекционных потоков теплоносителя, как теплоизолятор, тем самым способствующий увеличению температуры в геотермальной системе. Толщина кепрока может меняться, например, в геотермальном месторождении Солтон-Си, она переменная - в северной части месторождения кепрок мощный (около 700 м), тогда как в южной - мощность понижена (около 250 м) [10].

Кепрок может состоять как из одного водоупора, так и из пачки водоупоров и проницаемых зон. В отличие от резервуара, для кепрока характерен кондуктивный теплоперенос. Кепрок – активная динамическая система, в которой проницаемость может увеличиваться из-за деформаций, источником которых являются геомеханические и флюидомеханические процессы в резервуаре, а также уменьшаться вследствие кольматации трещин и минералообразования на геохимических барьерах.

Горячая вода, циркулирующая в гидротермальной системе, может привести к изменению и осаждению минералов в кепроке, снизив тем самым его проницаемость. Таким образом, геотермальная система может самоуплотняться, а также производить и восстанавливать кепрок. Направление исследования эффекта самоуплотнения было предложено Батзл и Симмонсом [7], которые исследовали образцы горных пород кепрока из площади Дюна прогиба Солтон-Си с использованием сканирующего электронного микроскопа. Они обнаружили, что прожилки и микротрещины заполнены минералами, выделяющимися из циркулирующей жидкости [12]. По данным А.Д. Коробова, для кепрока (верхний водоупор по А.А. Кирюхину [3]) характерна ассоциация гидротермальных минералов - трассеров слабопроницаемых зон (хлорита, смектита и кальцита), тогда как гидротермальные минералы - трассеры высоко проницаемых зон в гидротермально изменённых породах резервуара представлены ломонтитом [6].

В вулканических районах кепрок сложен преимущественно разновозрастными лавами, плотными туфами и игнимбритами (N_1-Q_4) и разбит серией термовыводящих разрывных нарушений, но может пересекаться и несколькими пологими проницаемыми зонами. Чаще это типично для систем с преобладанием поровой проницаемости над трещинной (Паужетская или Вайракейская геотермальные системы, Новая Зеландия). На других системах (Мутновская геотермальная система) пологие зоны имеют ограниченное распространение. Важной составляющей кепрока являются высокопроницаемые образования (песчаники и псефитовые туфы на Паужетской геотермальной системе, выщелоченные кварц-карбонатные жилы Войновской и т.д.). По ним происходит перетек и локальная разгрузка термальных вод.

Структура кепрока не является постоянной во времени. Так, например, в работе Дж. Смита с соавторами показано на примере подземных хранилищ углекислого газа в рассолосодержащих резервуарах, что инжекция воды в резервуар приводит к дополнительному раскрытию ранее закрытых трещин, либо соединение открытых, но бывших до инжекции изолированных трещин, что увеличивает длину сети соединяющихся проницаемых для просачивания по ним флюида (перколяционных) трещин [11].

На термальных полях, при значительном развитии метасоматической трещиноватости и трещин гидроразрыва над паровыми резервуарами, кепрок отсутствует. В кальдерах, выполненных пористыми осадками, первичный кепрок также отсутствует, но система сама создает кепрок путем кольматации

(Йеллустоун, Ксудач, Узон - Камчатка).

1. Постановка задачи. Подземное тепло Земли является одним из наиболее перспективных альтернативных источников энергии. Если извлечение тепла сухих горячих пород пока что дело будущего, то использование энергетических ресурсов гидротермальных систем уже сейчас осуществляется во многих странах мира, в том числе в России. Для наращивания ресурсов теплоносителя в геотермальных системах необходимо знать их строение. Однако геотермальные резервуары (особенно имеющие большую мощность), не всегда удается вскрыть скважинами на всю глубину. Поэтому большой интерес представляет возможность изучения кепрока геотермальных систем. Его изучение можно включить в одну из важнейших задач геологии геотермальных полей, поскольку позволяет уточнить геометрию и пространственное положение проницаемых зон и разрывных зон в приповерхностной части месторождения, определить соотношение поверхностных зон разгрузки термальных вод со строением более глубинных частей месторождения. Особенности строения кепрока могут быть полезны при оценке дальнейшего проведения разведки и эксплуатации месторождения. А также служить индикатором эволюции геотермальной системы.

В настоящее время хорошо развита методика и широко применимы геолого-геофизические методы изучения геотермальных систем: геофизические исследования скважин, электроразведка, сейсморазведка и т.д. Однако необходим комплекс методов для изучения кепрока с целью выявления его особенностей строения по параметрам строения толщи пород, перекрывающих резервуар.

2. Методы изучения кепрока геотермальных систем. Наиболее значимую информацию о строении кепрока можно получить ***при разбуривании геотермального резервуара и вышележащих пород скважинами.*** Так как скважинами разбурены не все геотермальные системы, то представляет интерес использование данных о строении кепрока для прогноза строения резервуаров. Так, на Паужетской гидротермальной системе (Камчатка), резервуар которой представлен чередованием полого наклонных и субгоризонтальных высокопористых слоев, разбитых серией проницаемых для воды и пара вертикальных и крутопадающих разрывов, подошва кепрока определяется по градиенту температур, измеренных в скважинах (пример, рис. 2).

Использование морфометрических характеристик, например, бинарных схем эрозионного расчленения рельефа, схем трещиноватости, проявленной в спрямленных элементах рельефа и др., позволяет выявить особенности в строении рельефа и определить кепрок на поверхности.

Комплексирование морфометрических методов изучения кровли кепрока с ***геофизическими методами*** (пример, рис.3) позволяет более уверенно выполнять индикацию глубинного строения резервуаров.

Среди геофизических методов исследования, используемых для изучения строения кепрока геотермальных систем, применяется:

- Количественная и качественная интерпретация диаграмм ***геофизических исследований в скважинах*** (в частности, методы гамма-каротажа, кажущегося сопротивления, потенциалов собственной поляризации, термокаротажа) позволяет с большой детальностью изучать разрез, вскрываемый скважиной, получать непрерывную информацию о составе и свойствах пород по вертикали, а также прослеживать их изменение по латерали (например, [4, 5]).
- ***Георадиолокационная съемка*** позволяет проследить геометрию относительно протяженных границ, поверхности коренных пород под рыхлыми осадками,

границ между слоями с различной степенью водонасыщения, а также определить свойства различных отложений по скорости распространения электромагнитных волн, опираясь на связь этих свойств с диэлектрической проницаемостью пород. Например, в результате проведения георадиолокационной съемки с использованием георадара “ОКО-250” на Карымшинской гидротермальной системе (Камчатка) построена геолого-геофизическая модель кепрока, что позволило также выявить морфологические особенности его строения и зоны обводненности. Проведение георадиолокационной съемки с использованием георадара “ОКО-150” на Дагинских термальных источниках (Сахалин) позволило выявить особенности строения палеорельефа, что позволило оценить зоны разгрузки термальных вод.

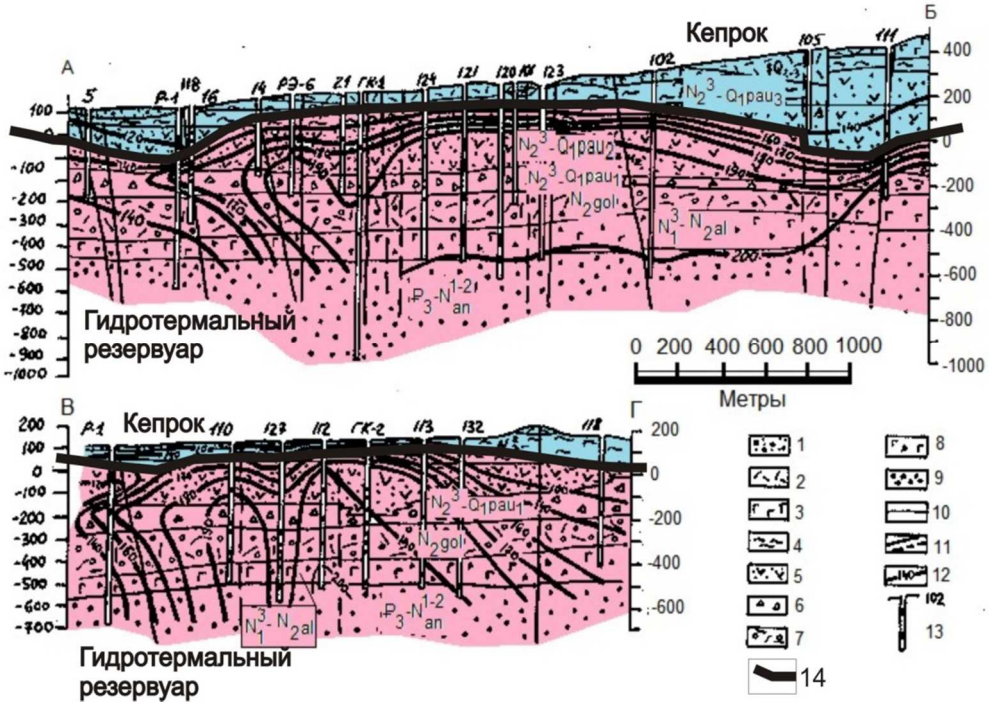


Рис.2. Определение положения границы кепрока и гидротермального резервуара в пределах центральной части Паужетского геотермального месторождения (по данным В.А. Ямпольского). Условные обозначения: 1 - современные аллювиальные валунно-галечные отложения (Q_4) 2 - средне-верхнечетвертичные дациты и андезито-дациты (ξQ_{2-3}); 3 - средне-верхнечетвертичные базальты и андезито-базальты (βQ_{2-3}); 4 - паужетская свита, средняя подсвита (N_2^3-$Q_1 pau_2$), чередование псефитовых, псаммитовых и алевропелитовых туффитов и туфов дацитового состава; 5 - паужетская свита, верхняя подсвита (N_2^3-$Q_1 pau_3$), псефитовые и псаммитовые туфы дацитового состава с прослоями туфобрекчий того же состава; 6- паужетская свита, нижняя подсвита (N_2^3-$Q_1 pau_1$), туфобрекчии андезитового состава с потоками лав андезитов; 7 - голыгинский горизонт($N_2 gol$), спекшиеся псефо-псаммитовые туфы дацитового состава; 8 - алнейская серия (N_1^3-$N_2^1 al$), туфобрекчии и туфы 9 - анавгайская серия (P_3-$N_1^{1-2} an$), вулканомиктовые песчаники с прослоями гравелитов и алевролитов; 10 - границы слоев; 11 - тектонические нарушения; 12 - геоизотермы; 13 - скважины и их номера; 14 – условная граница, разделяющая кепрок и гидротермальный резервуар

Интересна методика оценки “качества” кепрока, применимая в Италии [8]. Для 7575 скважин с использованием жестких критериев рассчитана оценка проницаемости для разного типа горных пород на разные глубины. Мы пробовали применить эту методику для геотермальных систем Камчатки, однако столкнулись с проблемой: отсутствие такого большого количества скважин, а это важно для качественных расчетов, а также осложненная геология разными типами

горных пород, разрывными нарушениями и т.п.

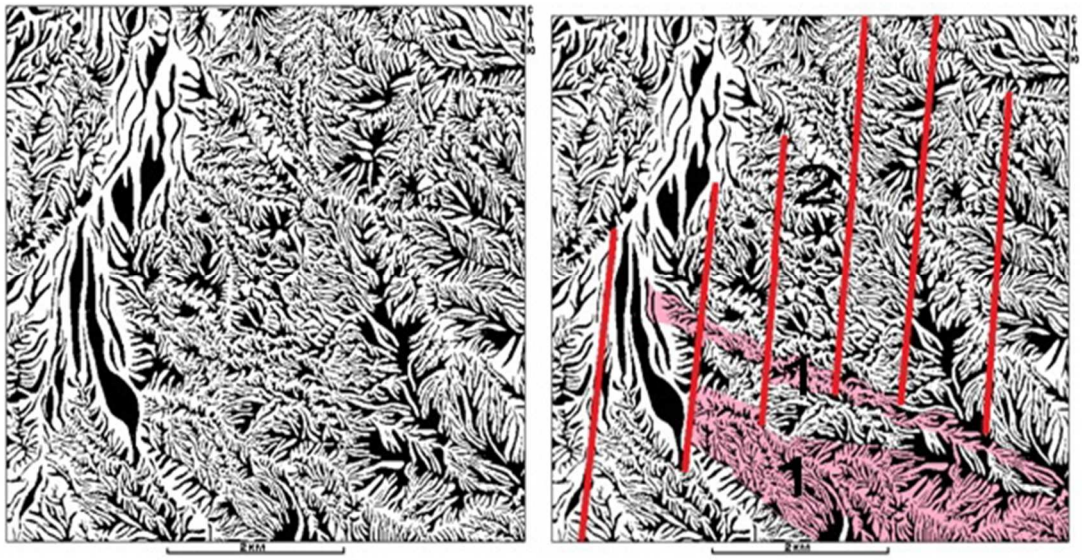


Рис.3. Выраженность двух зон дробления, выявленных методом ВЭЗ, на бинарной схеме расчленения рельефа Паужетской геотермальной системы (черное - водоразделы, белое - тальвеги). 1 - зоны дробления, 2 - субмеридиональные сбросы показаны линиями.

Заключение. Геолого-геофизические методы изучения кепрока геотермальных систем позволяют выявить особенности его строения (морфологические характеристики, геологическое строение, петрофизические параметры горных пород), что имеет важное значение при оценке дальнейшего проведения разведки и эксплуатации месторождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 11-05-00602, Государственного задания № 5.3799.2011 и Минобрнауки России (в рамках программы стратегического развития ФГБУ ВПО «Камчатский государственный университет имени Витуса Беринга» на 2012 – 2016 г.).

Литература:

1. Геологический словарь: в 2-х томах. М.: Недра. Т.1. 1973. 486 с.
2. *Кирюхин А.В., Делемень И.Ф., Гусев Д.Н.* Высокотемпературные гидротермальные резервуары. М.: Недра. 1991. 160 с.
3. *Кирюхин А.В., Кирюхин В.А., Манухин Ю.Ф.* Гидрогеология вулканогенов. СПб: Наука. 2010. 395 с.
4. *Павлова В.Ю.* Строение геотермального резервуара Дачного участка Мутновского месторождения парогидротерм по данным интерпретации геофизических исследований в скважинах // Материалы II Международной конференции. Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Махачкала: ИП Овчинников (АЛЕФ), 2010. С. 368-378.
5. *Павлова В.Ю.* Литологическое расчленение кепрока геотермального резервуара Мутновского месторождения парогидротерм по данным геофизических исследований скважин // Научная молодежь – Северо-Востоку России / Материалы IV Межрегиональной конференции молодых ученых, приуроченной к 35-летнему юбилею Музея естественной истории СВКНИИ ДВО РАН. Научная молодежь – Северо-Востоку России. Магадан: ООО “Новая полиграфия”, 2012. С. 13–18.
6. *Рычагов С.Н., Коробов А.Д., Королева Г.Н. и др.* Структура гидротермальной системы. М.: Наука. 1993. 295 с.
7. *Batzle M. L., Simmons G.* Microfractures in rocks from two geothermal areas, Earth

Plant. Sci. Lett., 30, 1976. P. 71-93.

8. *Buttinelli M., Procesi M., Cantucci B. et al.* The geo-database of caprock quality and deep saline aquifers distribution for geological storage of CO2 in Italy // Energy 36, 2011. pp. 2968-2983. journal homepage: www.elsevier.com/locate/energy
9. *Facca G., Tonani F.* The self-sealing geothermal field, Bull. Volcano! 30, 1967. 271 p.
10. *Randall W.* An analysis of the subsurface structure and stratigraphy of the Salton Sea geothermal anomaly, Imperial Valley, California. Ph.D. Thesis, University of California, Riverside, Calif. (unpublished), 1974. www.scientsdirect.ru
11. *Smith J., Durucan S., Korre A., Ji-Quan Shi.* Carbon dioxide storage risk assessment: Analysis of caprock fracture network connectivity // International Journal of Greenhouse Gas Control 5, 2011. P. 226-240. journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijggc
12. *Younker L. W., Kasameyer P. W., Tewhey J. D.* Geological, geophysical and thermal characteristics of the Salton Sea geothermal field, California // Journal of Volcanology and Geothermal Research. June 18, 1981. P. 5-6.
13. *Zen M. T.* Geothermy and its future in Indonesia. Proceedings ITB Vol. 7, №1, 1973, P. 30-32.

НАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ВОДОНАГРЕВАТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ АККУМУЛЯЦИОННОГО ТИПА ИЗ ТЕПЛОСТОЙКИХ ПЛАСТМАСС В КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ Г. МОСКВЫ

Сулейманов М.Ж.

ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН;
125412, г. Москва, ул. Ижорская, 13 стр.2; e-mail: smusi@mail.ru

Повышение спроса на солнечные водонагревательные установки (СВУ) и рост предложений таких установок от различных производителей, в том числе зарубежных, делает актуальным обеспечение потребителей объективной информацией об эффективности их использования в российских климатических условиях [1]. В данной работе, на примере разработанной в ОИВТ РАН СВУ аккумуляционного типа, изготовленной из полимерных и композитных материалов представлено краткое описание методики и результатов испытаний СВУ в условиях г. Москвы, а также продемонстрировано как результаты испытаний могут быть использованы для предсказания эффективности ее работы в отличных от места и времени испытаний условиях.

Общий вид экспериментального образца СВУ приведен на рис. 1. Габаритная площадь установки – около 1,5 м^2.

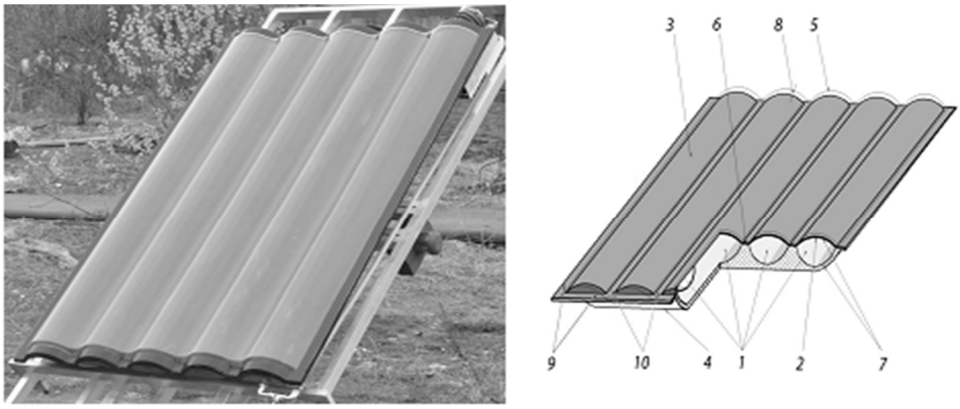


Рис.1. Экспериментальный образец СВУ из полимерных и композитных материалов. 1 – аккумулирующая емкость, 2 – верхняя стенка, 3 – тепловоспринимающая поверхность, 4 – теплоизолированный корпус, 5 – прозрачное покрытие, 6 – плоские поверхности корпуса, 7 – герметичная полость, 8 – зазор, 9 – проклеенный периметр, 10 – внутренняя плоская поверхность

Стеклопластиковый корпус СВУ состоит из пяти объединённых между собой секций, объёмом около 20 л каждая, т.е. емкость бака-аккумулятора составляет 100 л (около 66 л/м^2). Тонкостенная (1 мм) поглощающая панель соединена герметично с корпусом. Прозрачное покрытие изготовлено из полиметилметакрилата методом термовакуумформования. Толщина воздушного зазора – 25 мм. Соединение прозрачного покрытия с корпусом – клеевое, с применением термостойкого полиуретанового клея, обладающего эластичностью для предотвращения растрескивания отформованного полиметилметакрилата. Тыльная сторона СВУ теплоизолирована вспененным материалом с добавками стекловолокна, теплоизоляция составляет единое целое с корпусом установки.

Применение полимерных материалов позволило снизить удельную массу СВУ до величины порядка 20 кг/м^2. Оценки показывают, что себестоимость установки при переходе на крупносерийное производство (более 5000 изделий в

год) не превышает 7000 р., т.е. 120 евро/м^2, что в 3–5 раз ниже стоимости известных традиционных СВУ. Предварительные испытания подтвердили работоспособность установки при давлениях до 0,25 МПа, установка обладает достаточным запасом прочности для работы в безнапорных системах теплоснабжения [2, 3].

Нормативные документы, формулирующие требования к СВУ аккумуляционного типа, в настоящее время в России отсутствуют. Имеющийся ГОСТ Р 51595-2000 [4] регламентирует параметры плоских солнечных коллекторов, а ГОСТ Р 51596-2000 [5] – процедуру их испытаний. Испытания СВУ аккумуляционного типа не подпадают под действие каких-либо отечественных нормативных документов.

Для испытаний использовалась международная методика ISO 9459-2:1995 [6].

В мае-июле 2013 г. на специализированном теплогидравлическом стенде «Атон» ОИВТ РАН проводились тепловые испытания экспериментальных образцов интегрированной СВУ.

Основной целью испытаний является получение обобщенных зависимостей дневной теплопроизводительности установки и максимальной температуры нагрева воды в баке аккумуляторе от дневной суммы солнечного излучения, поступающего на поверхность СВУ, с учетом начальной температуры нагреваемой воды и температуры окружающего воздуха.

Методика предусматривает непрерывное измерение в течение дневного эксперимента плотности потока солнечного излучения в приемной плоскости СВУ и температуры окружающей среды (рис. 2). Результаты измерений солнечной радиации интегрируются, в результате чего определяется дневная сумма солнечной энергии H (МДж/м^2), поступившей на остекление. После захода Солнца производится отбор нагретой воды из бака аккумулятора путем вытеснения ее холодной водопроводной водой с одновременным измерением температуры сливаемой воды T_o (рис. 3). Фиксируется максимальная температура нагрева воды в баке T_{max}. Отбор воды осуществляется до тех пор, пока разность температур сливаемой и вытесняющей воды не становится пренебрежимо малой (менее 1^{o}C). Данная процедура позволяет путем интегрирования определить количество накопленного СВУ за день тепла Q.

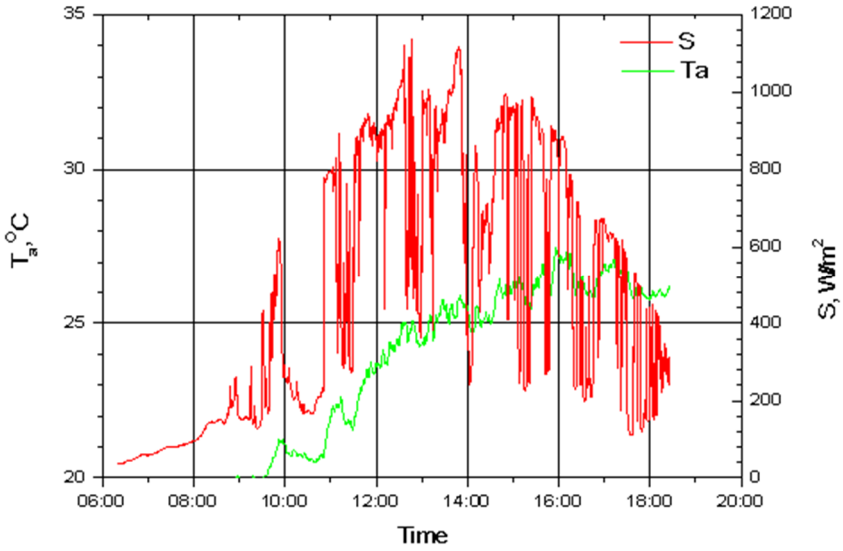


Рис. 2 Изменение потока солнечной радиации S и температуры окружающего воздуха Ta в течение одного из экспериментов

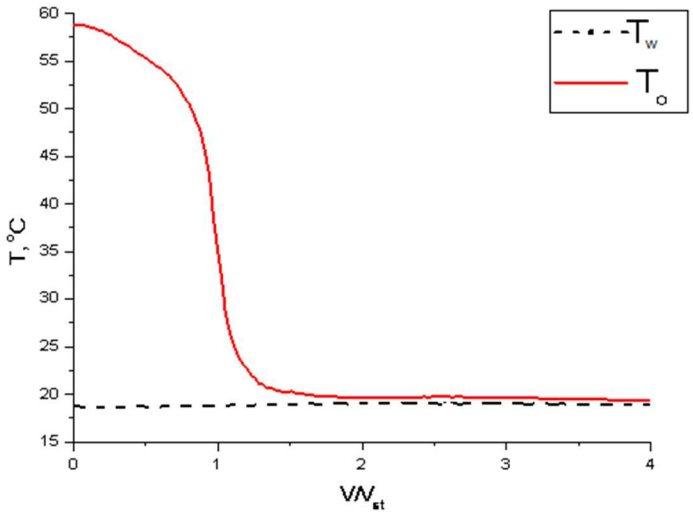


Рис. 3 Изменение температуры воды в зависимости объема (в долях объема бака СВУ) слитой воды

В соответствии с используемой методикой требуется проведение не менее 8 дневных экспериментов с различными погодными условиями. Для аппроксимации полученных экспериментальных данных по дневной производительности СВУ Q и максимальной температуре нагрева воды в баке T_{max} в зависимости от дневной суммы солнечного излучения H и разности между среднедневной температурой окружающего воздуха, T_a, и температурой холодной воды, T_w используются соотношения:

$$Q = a_1 H + a_2 (T_a - T_w) + a_3, \quad (1)$$

$$T_{max} = T_w + b_1 H + b_2 (T_a - T_w) + b_3 \quad (2)$$

где: a_1 – a_3 и b_1 – b_3 – коэффициенты аппроксимации, определяемые с использованием линейного метода наименьших квадратов и используемые для построения обобщенных зависимостей (рис. 4 и 5).

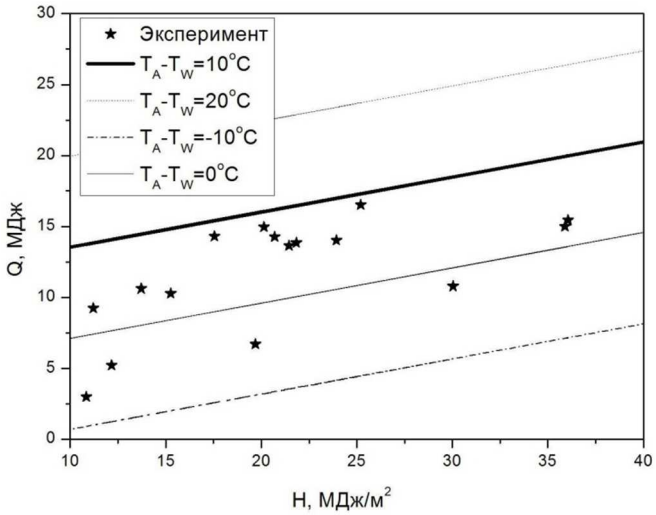


Рис. 4. Обобщенная зависимость теплопроизводительности СВУ от дневной суммы солнечной радиации

Полученные зависимости позволяют проводить оценки эффективности работы испытанной СВУ в достаточно широком диапазоне изменения дневной суммы солнечной радиации, среднедневной температуры наружного воздуха и температуры воды, заливаемой в СВУ для нагрева.

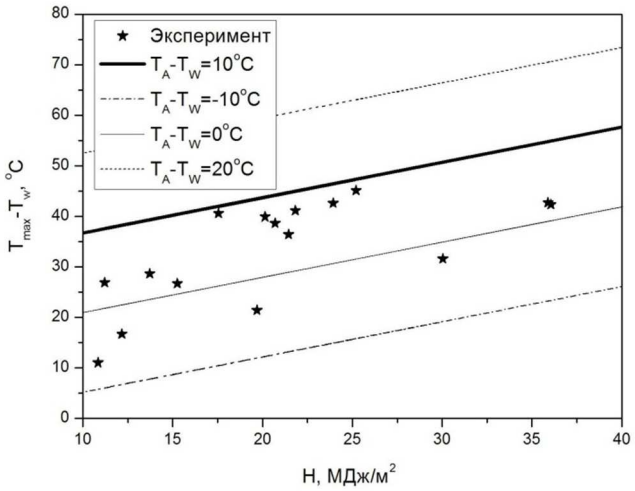


Рис.5. Обобщенная зависимость максимальной температуры нагрева воды в СВУ от дневной суммы солнечной радиации

Так, например, допустим, что среднедневная сумма солнечной радиации в месте предполагаемой эксплуатации рассмотренной СВУ составляет 20 МДж/м^2. Такая сумма является характерной для летних солнечных дней во многих регионах страны, в том числе и в Москве. Среднедневная температура наружного воздуха допустим равна +15^{o}C, а температура водопроводной воды, заливаемой в СВУ +5^{o}C (т.е. T_a-T_w= +10^{o}C). С помощью рис. 4 найдем, что теплопроизводительность СВУ составит около 15 МДж, откуда легко рассчитывается кпд СВУ, имеющей площадь 1,5 м^2: 15/(1,5 х 20)100% ≈ 50%. Из рис. 5 легко определить, что ожидаемая максимальная температура нагрева воды в баке T_{max}-T_w рассмотренной СВУ в этих условиях составит около 40^{o}C.

Итак, проведение описанных выше испытаний и включение их результатов в соответствующий технический паспорт СВУ позволяет обеспечить потребителя необходимой информацией для оценки эффективности использования СВУ в тех или иных условиях предполагаемой эксплуатации.

Литература:

1. *Фортов В.Е., Попель О.С.* Энергетика в современном мире – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011.
2. *Сулейманов М.Ж., Коломиец Ю.Г., Фрид С.Е., Мордынский А.В., Попель О.С., Арсатов А.В.* Испытания солнечной водонагревательной установки аккумуляционного типа нового образца из теплостойких пластмасс // V Школа молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемыхэнергоресурсов» имени члена-корреспондента РАН Э.Э. Шпильрайна, октябрь 2012г. в г. Махачкала С. 220-223.
3. *Попель О.С., Фрид С.Е., Мордынский А.В., Сулейманов М.Ж., Арсатов А.В., Ощепков М.Ю.* Результаты разработки солнечной водонагревательной установки аккумуляционного типа из полимерных и композиционных материалов // Теплоэнергетика. 2013. №4. С. 40-42.
4. ГОСТ Р 51595-2000. Коллекторы солнечные. Общие технические условия. М.: Госстандарт. 2000.
5. ГОСТ Р 51596-2000. Коллекторы солнечные. Методы испытаний. М.: Госстандарт. 2000.
6. ISO 9459-2:1995. Solar Heating – Domestic water heating systems – Part 2: Outdoor test methods for system performance characterization and yearly performance prediction of solar-only systems. – Geneva. 1995.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ВЫБОР НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ АВТОНОМНЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВОК НА ВИЭ[1]

Тарасенко А.Б.[1,2], Коломиец Ю.Г.[1], Попель О.С.[1], Фрид С.Е.[1]

[1]*ФГБУН Объединенный Институт высоких температур РАН;*
Москва, Россия; 125412, ул. Ижорская 13, стр. 2.

[2]*ЗАО «Энергетические проекты»;*
Москва, Россия; 117465, ул.Генерала Тюленева, 29, корп.1, e-mail: tarasenko@energyprojects.ru

Бурное развитие рынка фотоэлектрических и ветроэнергетических автономных энергоустановок обуславливает необходимость их комплексного анализа с учетом климатических условий региона применения и температурных режимов эксплуатации. Существенные различия климатических условий регионов РФ делают эту проблему особенно актуальной. Неучет температурных режимов при проектировании и создании энергоустановок в ряде случаев приводит к потере работоспособности установок и снижению показателя гарантированности энергопитания потребителя. Наиболее чувствительными к температурным режимам являются используемые в установках накопители энергии. В статье представлен краткий анализ проблемы влияния высоких и низких температур окружающей среды на работоспособность автономных фотоэлектрических светосигнальных устройств и устройств наружного освещения, находящих все более широкое применение в различных регионах России.

Введение. В настоящее время использование энергии возобновляемых источников для нужд автономного энергоснабжения активно развивается в мире [1]. Среди маломощных устройств наибольшее распространение получили автономные светосигнальные устройства и установки наружного освещения [2]. Поиск эффективных технических решений автономного электропитания светосигнальных устройств, особенно расположенных на удалении от электрических сетей и пунктов возможного электрического подключения, привлекает все большее внимание разработчиков, потребителей и энергосервисных компаний. Применение автономных систем электропитания таких устройств актуально и с точки зрения повышения надежности на случай аварий в электросетях.

Фотоэлектрические преобразователи, работающие совместно с электрохимическими аккумуляторами, сегодня можно встретить на улицах и автомобильных магистралях многих зарубежных городов. Растет число фирм, продвигающих различные модификации таких установок и на российский рынок. Большой интерес в этой сфере проявляется во многих российских регионах, в частности в Москве, где установлены уже сотни различных типов дорожных светосигнальных устройств на пешеходных переходах [3].

Типичное решение включает в себя фотоэлектрический модуль, контроллер заряда, свинцово-кислотный аккумулятор с гелевым электролитом и светодиодный светильник. Для максимального удешевления обычно используется контроллер с широтно-импульсной модуляцией, без контроля точки

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (госконтракт № 14.516.11.0001) и Программы фундаментальных исследований президиума РАН "Физико-технические принципы создания технологий и устройств для интеллектуальных активно-адаптивных электрических сетей"

максимальной мощности. В ряде случаев система дополняется ветроустановкой [4]. Особенно широко такие системы применяются в Китае и Германии, причем системы китайского производства активно экспортируются за рубеж. По компоновочному исполнению такие системы можно разделить на блочные, в которые встроены фотоэлектрический модуль, аккумулятор, контроллер и светильник, и раздельные, монтируемые на обычные столбы с раздельной установкой фотоэлектрических модулей (ФЭМ) и блока аккумулирования и преобразования электрической энергии, также размещаемого в подвешенном на столбе герметичном монтажном шкафу. Угол наклона ФЭМ к горизонту задается опорной конструкцией.

Следует отметить, что подавляющее большинство зарубежных образцов ориентировано на использование в южных районах, и попытки их применения в средних и высоких широтах российских регионов, в том числе в Москве, оказываются не всегда удачными. Так практически все установленные в Москве автономные светосигнальные системы предупреждения водителей на нерегулируемых пешеходных переходах [5] в конце 2011 – начале 2012 года оказались неработоспособными в зимнее время (рис.1).

Рис.1. Вышедшее из строя автономное светосигнальное устройство на одной из московских улиц

Вопросы оптимизации состава энергоустановки с точки зрения подбора соотношения мощности модуля и энергоемкости аккумуляторной батареи были достаточно подробно рассмотрены в [2]. В данной статье основное внимание уделяется проблеме применения в автономных энергоустановках накопителей электрической энергии, призванных обеспечивать энергией светосигнальное устройство в ночное время и в периоды длительного снижения мощности первичных источников энергии. Проблема состоит в том, что, помимо неоптимального состава установки (батарея разряжается раньше, чем заканчивается темное время суток или бессолнечные дни), к прекращению работы устройства и даже его полному выходу из строя может привести воздействие температуры окружающей среды на накопитель электрической энергии.

Разновидности накопителей электрической энергии и их устойчивость к воздействию низких и высоких температур

Снижение температуры до –20…–30°С приводит к резкому росту внутреннего сопротивления большинства аккумуляторов, что прежде всего ведет к снижению их способности воспринимать заряд [6]. Длительное нахождение свинцово-кислотных аккумуляторов при пониженной температуре в состоянии

глубокого разряда ведет к необратимой потере энергоемкости за счет запуска паразитных электрохимических реакций на электродах, причем опасные глубины разряда начинаются с 40 – 50%. Для литий-ионных аккумуляторов эта проблема не так актуальна в силу того, что рабочая глубина разряда этих систем составляет 70…90% [7].

Высокие температуры также отрицательно влияют на химические источники тока и приводят к их ускоренной деградации. В этой связи целесообразно рассмотреть те диапазоны температур, в которых аккумуляторы функционируют нормально, и те, в которых эксплуатация аккумуляторных батарей либо сильно затруднена, либо ведет к стремительной деградации электрохимической системы. Для анализа применимости различных типов электрохимических источников тока целесообразно рассмотреть как особенности их отдельных типов, так и характерный для каждого региона страны годовой ход температур.

Для применения в энергоустановках на основе возобновляемых источников энергии обычно рассматриваются следующие электрохимические источники тока.

Свинцово-кислотный аккумулятор известен как наиболее отработанная и широко используемая система не только на электротранспорте, но и в энергетике вообще.

В настоящее время существует несколько разновидностей свинцово-кислотных аккумуляторов [8]. Они различаются химическими добавками к материалу положительных и отрицательных пластин, состоянием электролита и областями применения. Самыми первыми по времени создания являются заливные аккумуляторы со свободным электролитом, в которых положительный и отрицательный электроды погружены в водный раствор серной кислоты.

Позднее на рынке появились аккумуляторы с иммобилизованным в полимерной матрице (зарубежное обозначение AGM – Absorbed glass mate) и гелевым (зарубежное обозначение Gel) электролитом. Такие аккумуляторы могут эксплуатироваться в любом положении относительно поверхности земли, и не требуют обслуживания. Общее название данного типа систем – герметизированные аккумуляторы. Они снабжены рекомбинаторами водорода, превращающими выделившийся в процессе электролиза газ в воду и, таким образом, компенсирующим потери электролита при перезаряде [8].

Гелевые аккумуляторы оптимизированы для постоянных глубоких зарядов и разрядов, поэтому они наиболее часто применяются в системах с ВИЭ. Рядом зарубежных компаний выпускаются специальные «солнечные» серии аккумуляторов номинальным напряжением 2, 6 и 12 В для использования в солнечных энергоустановках («Sonenschein», «Delta», «Hoppecke», «Fiamm», «Rittar», «Prosolar», «Haze» и др.).

Близким к свинцово-кислотным аккумуляторам по идеологии источником тока, нашедшим применение, прежде всего, на электрическом и гибридном транспорте, является гибридный двойнослойный суперконденсатор с сернокислотным электролитом [9], который отличается от свинцово-кислотного аккумулятора заменой катодного электрода на углеродный пористый материал и переходом от электрохимических реакций при заряде-разряде накопителя к процессам формирования двойного электрического слоя на границе раздела электрода и электролита. Более подробно данные процессы описаны в [10].

Энергоемкость свинцово-кислотного аккумулятора существенно уменьшается при снижении температуры. Так, при –18°С свинцово-кислотный

аккумулятор может выдать только 50% энергоемкости и то лишь при разряде малыми токами. Практически у всех типов свинцово-кислотных аккумуляторов при пониженных температурах заряд существенно затруднен. При –20°С гелевые свинцово-кислотные аккумуляторы заряжаться не могут, заряжаются (малыми токами) только AGM-аккумуляторы [6]. Влияние температуры на внутреннее сопротивление и, как следствие, на отдаваемую энергоемкость отражено на рис. 2 на примере аккумулятора Leoch. Для компенсации этого эффекта аккумулятор рекомендуется разряжать малыми токами (составляющими 0,1 номинальной энергоемкости аккумулятора), что для автономной фотоэлектрической системы освещения вполне допустимо.

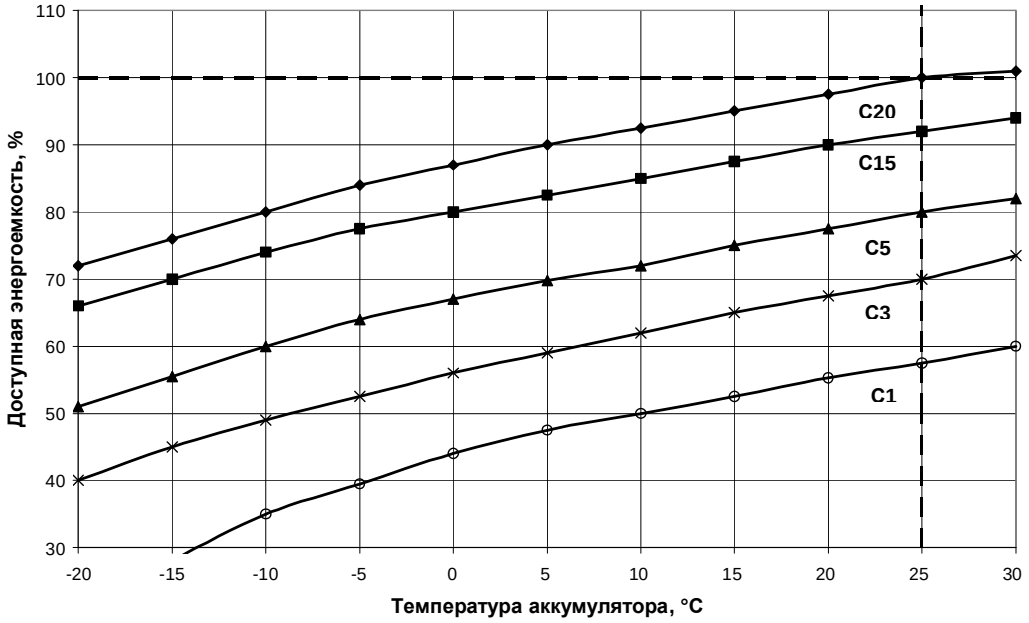


Рис.2. Влияние температуры свинцово-кислотного аккумулятора с матричным электролитом на его разрядные характеристики (С20, С15, С5, С3, С1 – токи, при которых аккумулятор отдает номинальную емкость за 20, 15, 5, 3 и 1 часов соответственно)

Повышение температуры хранения увеличивает подвижность ионов, снижая внутреннее сопротивление и ускоряет химические реакции на электродах. Побочным результатом этого является увеличение тока саморазряда аккумулятора. Влияние повышенных температур на ток саморазряда показано на рис. 3.

Рассматривая суперконденсаторы со свинцовыми электродами и сернокислотным электролитом, можно отметить, что для них влияние пониженных температур в значительной степени нивелируется двумя факторами – иммобилизацией электролита в пористой матрице, что снижает вероятность его замерзания, малым количеством электролита в сепараторе и отсутствием процессов переноса заряда между электродами. Это позволяет сернокислотным суперконденсаторам устойчиво выполнять свои функции при температурах до –20°С. Дальнейшее снижение температуры приводит к ухудшению характеристик за счет роста сопротивления электролита.

Появление **никель-кадмиевых и никель-металлгидридных аккумуляторов** позволило существенно (примерно в два раза) снизить массогабаритные характеристики накопителя и на порядок повысить токи заряда и разряда, обеспечиваемые щелочным электролитом с малым удельным сопротивлением. Следует отметить устойчивость данного типа аккумуляторов к

низким температурам и глубокому разряду. Первое обстоятельство привело к массовому применению такого типа аккумуляторов в источниках питания железнодорожных вагонов и авиационной техники.

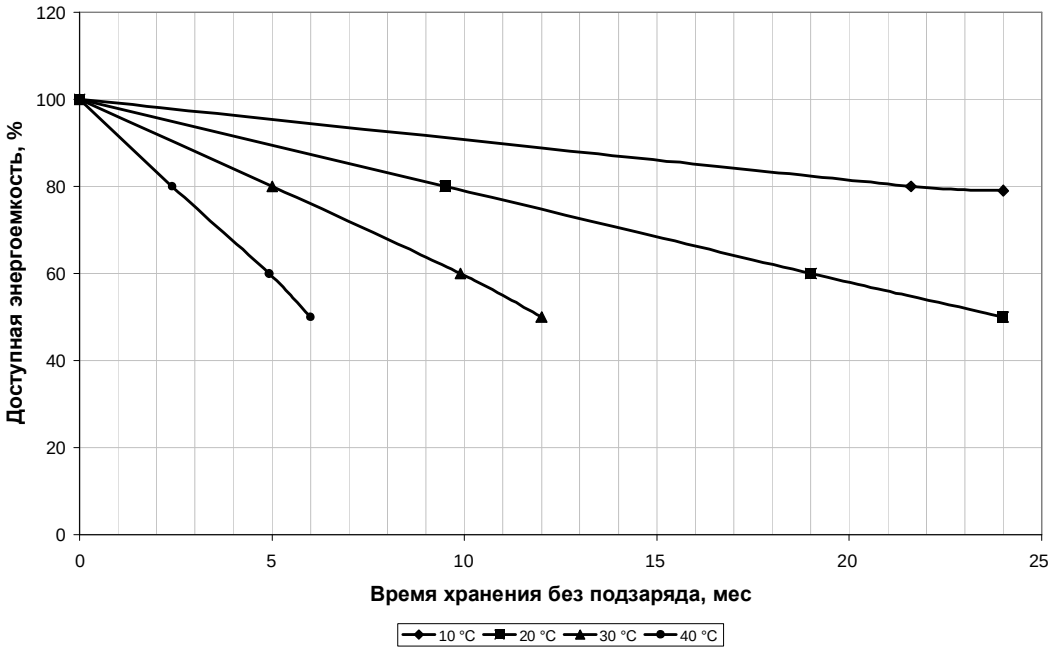


Рис.3. Влияние температуры на токи саморазряда свинцово-кислотного аккумулятора с матричным электролитом

В настоящее время на рынке отсутствуют никель-металлогдридные аккумуляторы большой энергоемкости, применимые в фотоэлектрических установках, поэтому в дальнейшем рассматриваются только никель-кадмиевые аккумуляторы. В зависимости от конструкции, режима работы (длительные или короткие разряды) и чистоты применяемых материалов, срок службы никель-кадмиевых аккумуляторов составляет от 100 до 9000 циклов заряда-разряда. Современные (ламельные) промышленные никель-кадмиевые батареи могут служить до 20…25 лет. Эти батареи – единственный вид аккумуляторов, которые могут храниться разряженными. Для данного типа аккумуляторов также характерна устойчивая работа при пониженных (–20°С) температурах и малый нагрев при заряде и разряде большими токами за счет применения щелочного электролита. Основным недостатком никель-кадмиевых аккумуляторов является так называемый «эффект памяти»: когда зарядке подвергается не полностью разряженный аккумулятор, его рабочее напряжение снижается из-за формирования дополнительного двойного электрического слоя на электродах, как бы «запирающего» остаточную емкость. Многократное повторение этого явления приводит к выходу аккумулятора из строя, поэтому аккумуляторы данного типа целесообразно применять в системах, для которых характерен глубокий разряд. За счет применения щелочного электролита рабочие температуры таких аккумуляторов существенно ниже, чем для свинцово-кислотных. Точка замерзания щелочного электролита на основе 31% калиевой щелочи составляет –66°С, однако существенный рост внутреннего сопротивления аккумулятора наблюдается при значительно более высоких температурах, что ограничивает разрядные и зарядные токи аккумулятора до 0,2 С при –40°С [11].

Стремительное развитие **литий-ионных аккумуляторов**, в частности, появление новых материалов катодных и анодных электродных структур, привело к снижению стоимости и улучшению их характеристик. Из портативных

применений такие аккумуляторы начали проникать сначала в электромобили, а затем и в стационарные системы [12]. В отличие от свинцово-кислотных и рассмотренных выше щелочных аккумуляторов, литий-ионные аккумуляторы подразделяются на несколько подклассов по применяемым катодным системам, которые реагируют на повышенные и пониженные температуры различным образом.

Как и аккумуляторы с водным электролитом, большинство таких систем также существенно снижают свои характеристики при температурах ниже –20°С.

Особняком в данном ряду стоят аккумуляторы с титанатным анодом, разработчики которых гарантируют работу и за пределами этого диапазона, что подтверждается проведенными независимыми испытаниями [13]. Существенным недостатком такого типа аккумуляторов является их дороговизна и малые удельные характеристики, что обусловлено высоким анодным потенциалом титаната лития в органических электролитах. Так, удельные характеристики аккумуляторов AltairNano лежат в диапазоне 70–90 Втч/кг, а удельная стоимость превышает 3 долл. США за 1 Втч номинальной энергоемкости. Для сравнения самые дешевые китайские литий-ионные аккумуляторы имеют удельную стоимость 0,4…0,7 долл/Втч при близких удельных характеристиках.

По заверениям разработчиков, аккумуляторы Thunder Sky работоспособны вплоть до –40°С, однако независимые испытания показывают [13], что даже при более высоких температурах аккумулятору требуется около 20 мин. для выхода на номинальный режим. В течение этих 20 мин. фактически идет разряд аккумулятора на внутреннее сопротивление, сопровождающийся его разогревом. В ходе этого процесса теряется существенная часть энергоемкости.

До банкротства компании A123 Systems [14], одного из самых известных производителей литий-железофосфатных аккумуляторов, в основном специализировавшегося на батареях для электротранспортных средств, по заказу компании велись работы над новым катодным материалом, обеспечивающим повышение отдаваемой при –30°С мощности и емкости более чем на 20%. Тестирование материала проводилось Автомобильным центром Университета штата Огайо (США) [14]. При этом новый материал, названный Nanophosphate EXT, также обеспечивал повышенную стабильность и при повышенных температурах.

Проточные редокс-батареи пока еще не нашли широкого применения, хотя установки на основе возобновляемых источников энергии с этим типом накопителей уже функционирую [15]. Основное преимущество таких систем – возможность раздельного изменения мощности и энергоемкости накопителя, а также допустимая глубина разряда, близкая к 100%. Удельные характеристики системы находятся на уровне свинцово-кислотных аккумуляторов [16], однако эти батареи крайне чувствительны к температуре: при пониженных температурах начинается преципитация растворенных в электролите солей, при повышенных – паразитные реакции в самом растворе, фактически коагуляция [17], так как для поддержания приемлемых удельных характеристик приходится использовать концентрации солей, близкие к предельным [18]. Задача термостатирования проточной батареи крайне трудна из-за больших объемов баков с электролитами. Имеющиеся данные по системе собственных нужд стационарных накопителей на основе таких батарей позволяют предположить, что критичным для поддержания растворов солей ванадия является выход за диапазон температур от –20°С до +40°С [15].

Топливные элементы. Несмотря на сложность и дороговизну накопители

на основе водородного цикла с твердополимерными топливными элементами [12] рассматриваются в некоторых работах в качестве источников электропитания автономных осветительных устройств [19]. Такие топливные элементы крайне чувствительны к пониженным температурам, поскольку на катоде постоянно находится некоторое количество воды, оставшееся с предыдущих запусков. Ее замерзание при длительном хранении установки при отрицательных температурах вызывает разрыв микропористого слоя катодного электрода и выход установки из строя [20].

Результаты анализа литературных данных по рабочим температурным диапазонам различных видов накопителей электрической энергии сведены в таблицу 1.

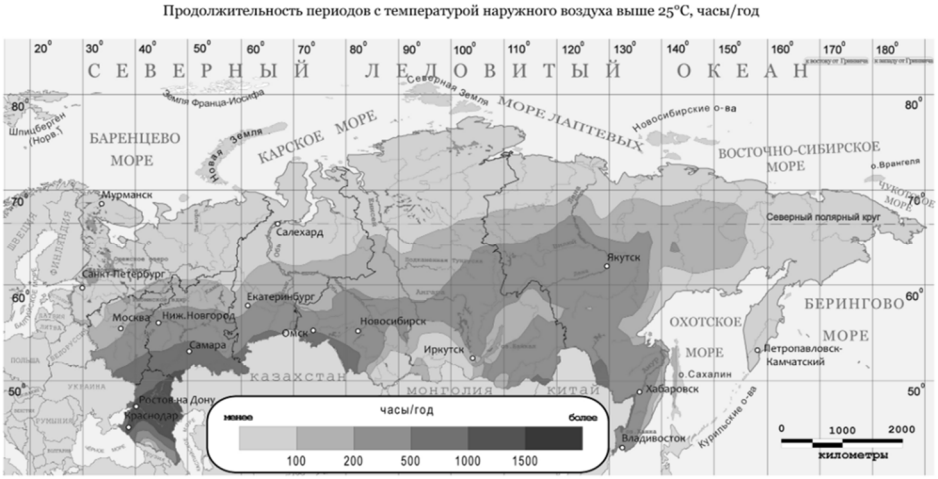
Таблица 1. Сводные данные по предельным температурным режимам электрохимических источников тока

№№	Тип аккумулятора	Границы рабочего диапазона, °С	Источник
1	Свинец-кислота	–20 (только разряд), – +50	[6]
2	Никель-кадмий	–40 (при токе 0,2С) – +40	[22]
3	Литий-ион	–30 – +50	[14]
		–25 – +50	[23]
		–25 – +50	[13]
		–40 (при 50% энергоемкости)	[11]
4	Проточные редокс-батареи	–20 – +40	[15].
5	Водородно-воздушный топливный элемент	0 – +60	[20]

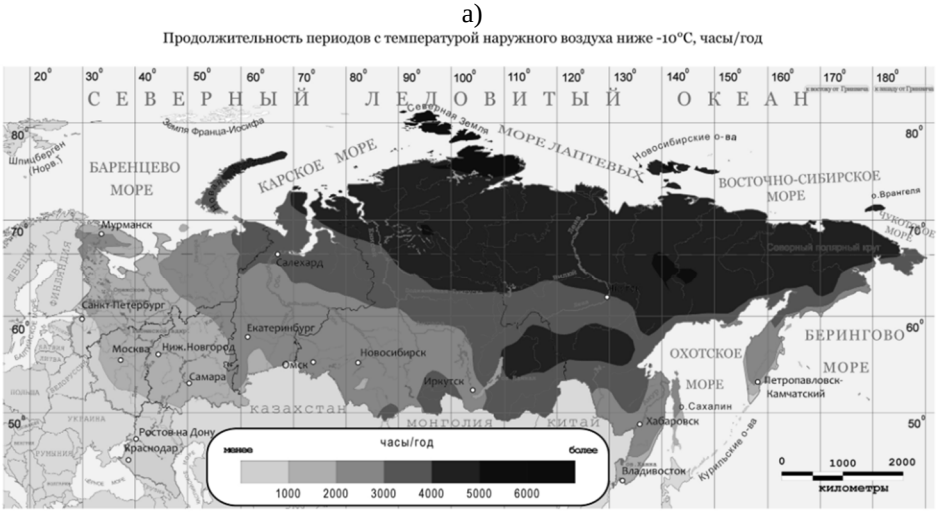
Температурные характеристики климата регионов России. Для обоснования рекомендаций по выбору оптимальных типов накопителей электрической энергии для автономных энергоустановок на ВИЭ представляет интерес рассмотреть температурные характеристики климата регионов России. На рис. 4 (а-в) представлены карты повторяемости на территории России температур наружного воздуха, превышающих контрольные значения. Карты построены на основе климатических данных NASA SSE [24] с использованием подходов, описанных в, [21]. Карты иллюстрируют тот факт, что температура воздуха ниже нуля наблюдается на территории России весьма длительное время повсеместно, а за Уралом продолжительность периода с температурами ниже –30°С превышает 1000 часов в год. Значительные территории Якутии характеризуются температурами ниже –40°С до 2000 часов в год. Длительное наличие высоких температур наружного воздуха (свыше 25°С) характерно лишь для южных регионов страны.

Выводы и рекомендации по выбору накопителей для автономных светосигнальных устройств. Изложенное выше позволяет сформулировать некоторые полезные выводы и рекомендации применительно к использованию накопителей энергии в автономных светосигнальных, осветительных и других устройствах, работающих на ВИЭ. Рассматриваемые устройства, как правило, имеют небольшую мощность и размещаются на открытом воздухе на соответствующих опорах, причем применение специальных мер термостатирования устройств невозможно ни по техническим, ни по экономическим причинам. Соображения сохранения прочности опоры под ветровой нагрузкой без существенного увеличения капитальных затрат выступают естественным источником ограничения площади фотоэлектрического модуля и при отсутствии прочих источников энергии не позволяет организовать

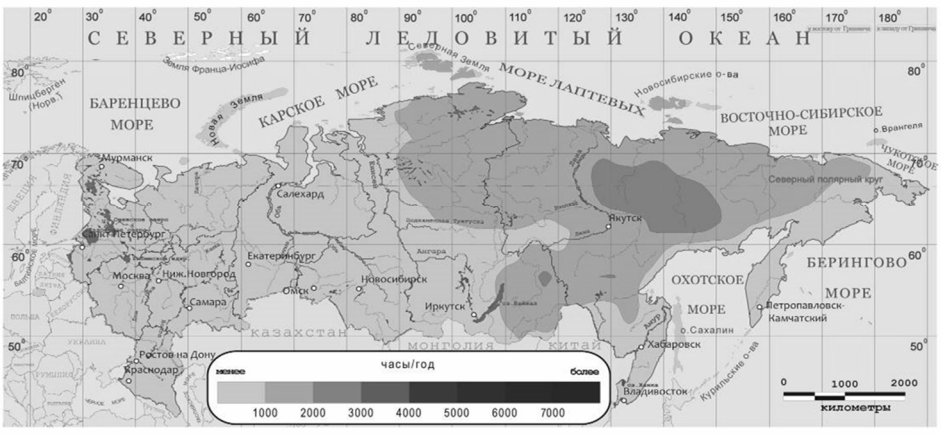
эффективное термостатирование контейнера аккумуляторов за счет электрического нагрева, особенно в зимний период, характеризующийся резким снижением потоков солнечного излучения и, как следствие, существенным падением выработки энергии фотоэлектрическим модулем. Ограничения по капитальным затратам ведут также и к ограничениям по массогабаритным характеристикам аккумуляторов.



а)



б)



в)

Рис.4. Продолжительность периодов с температурой атмосферного воздуха (а – выше +25°С, часы в год; б – ниже –10ºС, часы/год; в – ниже –30°С, часы/год) для различных регионов РФ

В климатических условиях России наиболее губительным для аккумуляторов оказывается воздействие не столько высоких, сколько низких температур. На летний период приходятся высокие уровни солнечного излучения и относительно короткие ночи, что позволяет иметь аккумулятор в состоянии близком к полной зарядке и при необходимости затрачивать часть выработанной энергии на его охлаждение.

В зимнее же время кроме низкой температуры воздуха существенно снижается поступление солнечного излучения и выработка энергии фотоэлектрическим модулем с одновременным ростом ее потребления, что приводит к тому, что аккумулятор подвергается воздействию низкой температуры в сильно разряженном состоянии. Для свинцово-кислотных систем такая ситуация чревата не только разовым снижением гарантированности питания, а выходом из строя с полной заменой аккумуляторной батареи. Кроме того, следует подчеркнуть особенность гелевых свинцово-кислотных аккумуляторов, состоящую в том, что при отрицательных температурах их внутреннее сопротивление возрастает настолько, что заряд даже малыми токами прекращается полностью. Это означает, что даже в ясный морозный день такой аккумулятор заряжаться не будет.

Основной проблемой никель-кадмиевых аккумуляторов является их неустойчивость из-за эффекта памяти к циклам заряда-разряда с переменной глубиной, характерным для фотоэлектрических систем, так как зимой глубина разряда увеличивается, а летом наоборот снижается, причем температурные зависимости существенного влияния на это не оказывают.

Среди литий-ионных систем только аккумуляторы с титанатным анодом могут обеспечить устойчивую работу рассматриваемых устройств без внешнего термостатирования до –30 – –35°С, но и они, скорее всего, окажутся бессильны при длительных воздействиях температур ниже –40°С. Кроме того, применение этого типа аккумуляторов ограничено их дороговизной.

Оптимальным выходом из сложившейся ситуации видится заглубление аккумуляторных батарей в герметичном контейнере под землю рядом с опорой светосигнального или осветительного устройства на глубину, близкую к глубине промерзания грунта: в этом случае колебания температур оказываются не столь существенными, как при расположении аккумулятора на опоре. В южных регионах возможно применение свинцово-кислотных аккумуляторов с гелевым электролитом, как наиболее дешевых и обладающих высокими ресурсными характеристиками, а в более высоких широтах – литий-ионных с железо-фосфатным электролитом, поскольку обычно требуемая емкость аккумуляторной батареи растет с увеличением широты местности из-за сезонного более глубокого снижения поступления солнечного излучения. За счет большей удельной энергоемкости и допустимой глубины разряда у литий-ионных аккумуляторов их объем будет меньше, следовательно, удастся снизить и затраты на проведение земляных работ. Литий-ионные аккумуляторы с титанатным анодом могут найти применение в регионах с более суровым климатом. Применение в малых системах накопителей на основе водородного цикла и проточных батарей целесообразным не представляется, так как проблемы зависимости от температуры рабочих параметров и ресурса для этих систем решаются сложнее, чем для ранее рассмотренных. Удельные характеристики накопителя на основе водородного цикла могут быть существенно увеличены за счет повышения давления водорода в баллонах, но это потребует существенных мер безопасности, что также удорожает установку. Кроме того, сдерживающим фактором служит дороговизна

электролизера и топливного элемента.

Для ряда регионов с тяжелыми климатическими условиями проблема низких температур сочетается с проблемой вечной мерзлоты, затрудняющей проведение земляных работ. В этом случае предлагается создавать локально-централизованные светосигнальные системы с питанием от единого блока солнечных батарей и накопителей, при этом накопители располагаются в теплоизолированном контейнере с термостатированием, а сама система может быть снабжена дизель-генератором для повышения степени гарантированности энергопитания.

Литература:

1. *Фортов В.Е., Попель О.С.* Энергетика в современном мире. Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект", 2011. 168 с.
2. *Попель О.С., Тарасенко А.Б., Фрид С.Е.* Анализ эффективности использования автономных фотоэлектрических систем наружного освещения в климатических условиях Москвы и юга России. // Теплоэнергетика №11, 2012, С.19-25.
3. Энергоньюс. Московские парки могут начать освещать за счет солнечной энергии // 2010. http://energo-news.ru/archives/31060
4. Edensun illumination. Zhejiang Qiushi information Electronics Co.,Itd // 2013. http://www.edensun-led.com/en/index.asp
5. Производственная компания Agromaster. Светофор на солнечных батареях LGM// 2013. http://www.pk-agromaster.ru/fonari2
6. Руководство по эксплуатации батарей PowerSonic Power-Sonic Corporation. 9163 Siempre Viva Road San Diego, CA 92173 // 2013. http://www.batteryweb.com/manuals/techman.pdf.
7. *Попель О.С., Тарасенко А.Б.* Современные виды электрохимических накопителей электрической энергии и их применение в автономной и централизованной энергетике // Теплоэнергетика. 2011. №11. С. 2-11.
8. Ваш солнечный дом. Аккумуляторные батареи// 2013. http://www.solarhome.ru/ru/batteries/index.htm.
9. *Volfkovich Yu.M., Bagotzky V.S.* The method of standard porosimetry // J. Power Sources. 1994. V. 48. P. 327-248.
10. *Pandolfo A.G, Hollenkamp A.F.* Carbon properties and their role in supercapacitors // Journal of Power Sources. 2006. V. 157 №2. P. 11-27.
11. *Vutetakis D.G.* Bartley “Boeing B-777: Fly-By- Wire Flight Controls” The Avionics Handbook Ed. Ch. 10, 2001 by CRC Press LLC// 2001. http://www.davi.ws/avionics/TheAvionicsHandbook_Cap_10.pdf
12. *Попель О.С., Тарасенко А.Б.* Накопители электрической энергии // Энергоэксперт, №3, 2011 г., стр. 26-35.
13. Summary of Kema validation report. Two Megawatt Advanced Lithium-ion BESS Successfully Demonstrates Potential for Utility Applications // 2008, http://www.b2i.cc/Document/546/KEMA_Report.pdf/
14. Vladalerts. A123 Systems – разряд аккумулятора// 2012г. http://timesales.ru/izvestnye-lyudi/a123-systems-%E2%80%93-razryad-akkumulyatora.html
15. *Schreiber M., Whitehead A.H., Harrer M.* Vanadium Redox Flow Battery Improved Technology // ENVIETECH 31.1 – 1.2.2008. Wien..
16. *Skyllas-Kazacos M.* An Historical Overview of the Vanadium Redox Flow Battery Development at the University of New South Wales, Australia //2013 http://www.ceic.unsw.edu.au/centers/vrb

17. *Rahman F., Skyllas-Kazacos M.* Vanadium Redox Battery: Positive Half-Cell Electrolyte Studies // Journal of Power Sources. 2009. Т. 189. № 2. С. 1212-1219.
18. Vanadium Redox Flow Batteries: An In-Depth Analysis // EPRI, Palo Alto, CA, 2007
19. *Lagorse J., Paire D., Miraoui A.* Sizing optimization of a stand-alone street lighting system powered by a hybrid system using fuel cell, PV and battery // Renewable Energy. 2009. V. 34. P. 683-691.
20. *Pinton E., Fourneron Y., Rosini S., Antoni L.* Experimental and theoretical investigations on a proton exchange membrane fuel cell starting up at subzero temperatures // Journal of Power Sources. 2009. V. 186. P. 80-88
21. Атлас ресурсов солнечной энергии на территории России / Попель О.С., Фрид С.Е., Коломиец Ю.Г. и др. М.: ОИВТ РАН. 2010, 84 с..
22. Battery University. Discharging at High and Low Temperatures // 2013. http://batteryuniversity.com/learn/article/discharging_at_high_and_low_temperatures
23. Atmel. Discharging at High and Low temperatures - Battery University // 2013. http://www.atmel.com
24. The NASA Surface Meteorology and Solar Energy Data Set // 2011. http://eosweb.larc.nasa.gov/sse/

РАСЧЕТНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА АВТОНОМНОГО ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СВЕТОСИГНАЛЬНОГО УСТРОЙСТВА[2]

Тарасенко А.Б.[1,2], Попель О.С.[1], Фрид С.Е.[1]

[1]*ФГБУН Объединенный Институт высоких температур РАН;*
Москва, Россия; 125412, ул. Ижорская 13, стр. 2; e-mail: o_popel@oivtran.ru

[2]*ЗАО «Энергетические проекты»;*
Москва, Россия; 117465, ул.Генерала Тюленева, 29, корп.1, e-mail: tarasenko@energyprojects.ru

Фотоэлектрические уличные светильники, автономные светосигнальные устройства и системы управления дорожным движением находят все более широкое применение. Вместе с тем, зачастую такие устройства в климатических условиях многих регионов России требуемой степени гарантированности работы не обеспечивают, особенно в осенне-зимний период. В работе сделана попытка оценки состава автономного фотоэлектрического светосигнального устройства, обеспечивающего высокую степень гарантированности работы в течение всего года для условий Московского региона. Описаны основные подходы и предположения, положенные в основу расчетов оптимального состава устройства. С использованием типичного метеогода проанализирована работа устройства в течение календарного года. Рассмотрена возможность применения различных типов накопителей электрической энергии в составе автономных фотоэлектрических светосигнальных устройств.
ключевые слова: фотоэлектрический модуль, автономное светосигнальное устройство, накопитель электрической энергии.

Введение. Объектом рассмотрения является автономный источник электропитания светосигнального устройства, включающего в себя два импульсных проблесковых светодиодных светофора, предупреждающих водителей о приближении к пешеходному переходу. Первичным источником питания системы служит фотоэлектрический модуль, буферным накопителем – электрохимические аккумуляторы. Эффективность применения энергоустановок на возобновляемых источниках энергии определяется широким набором различных параметров: энергетическая эффективность (кпд), стоимость оборудования и эксплуатационные затраты, надежность, безопасность, экологичность и др. Показатели энергоустановки в целом во многом определяются показателями отдельных компонентов, входящих в систему, и тем, насколько конфигурация системы близка в заданных условиях эксплуатации к оптимальной.

Ключевыми параметрами разрабатываемой энергоустановки являются мощность и время автономной работы, а также способность работать в длительные периоды низкого уровня солнечного излучения, при низких и высоких температурах наружного воздуха. Мощность и время автономной работы задаются устройством – потребителем энергии и требованиями заказчика, из которых следует, что, как правило, автономное светосигнальное устройство должно работать непрерывно 24 часа в сутки и 7 дней в неделю в течение всего года. Само светосигнальное устройство представляет собой светофор проблесковый импульсный с пиковой мощностью около 25 Вт и средней

[2] Работа выполнялась при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Государственный контракт № 14.516.11.0005 от 15 марта 2013 г.)

потребляемой мощностью около 4 Вт. Необходимо подобрать такой состав установки, который позволил бы обеспечить ее гарантированную работу в реальных климатических условиях предполагаемого места эксплуатации. Основными факторами, влияющими на эффективность автономной работы, являются суточные и сезонные графики поступления солнечной энергии (первичный источник энергии), продолжительность темного времени суток и количество подряд идущих бессолнечных дней (что обуславливает размеры аккумулятора) и экстремальные температуры, влияющие на скорости заряда и разряда аккумуляторов, их ресурс и величину тока саморазряда.

В настоящей работе в качестве источника исходных данных используется спутниковая климатологическая база данных NASA SSE в силу ее доступности и возможности получения климатических данных для любой точки земного шара, верифицированная по данным наземных наблюдений российских метеостанций [1, 2]. Погрешность месячных сумм солнечного излучения в базе оценивается на уровне 10…15% [2], что обеспечивает приемлемость использования данных для инженерных расчетов.

Площадь фотоэлектрического модуля (ФЭМ) и энергоемкость аккумуляторной батареи (АБ) определяются условием обеспечения гарантированности энергопитания потребителя. Одним из основных требований к ФЭМ являются требования по минимизации стоимости и габаритов изделия в целом. Поэтому целесообразным является применение ФЭМ на основе моно- или поликристаллического кремния, имеющие, как правило, лучшее соотношение цены и кпд (Таблица 1).

Таблица 1. Параметры некоторых фотоэлектрических модулей, изготовленных по различным технологиям

	MSW-180	**Pramac Luce MCPH P7LM**	**TCM-150 A**	**Stion SN 130**
Технология	Моно-Si, двусторонние	α-Si/μ-Si	Поли-Si	CIGS
КПД, %	14,2	8	14	12
Цена, руб/Вт	100	65	54	48
Пиковая мощность ФЭМ, Вт	180	125	150	130

Важным требованием к АБ в российских климатических условиях является возможность работы при отрицательных температурах без дополнительного обогрева. Применение термостатирования невозможно из-за ограничений по стоимости и габаритным характеристикам рассматриваемых устройств. Кроме того, появление в схеме нового потребителя электрической энергии (термостата), к тому же превосходящего по установленной мощности само светосигнальное устройство, потребовало бы дальнейшего увеличения энергоемкости аккумуляторов и площади ФЭМ.

Самым массовым типом аккумуляторов для применения в солнечных энергоустановках до настоящего времени были гелевые свинцово-кислотные АБ. Появление новых источников тока позволяет расширить выбор этого ключевого компонента энергоустановки.

К наиболее подходящим для решения поставленной задачи накопителям вряд ли могут быть отнесены суперконденсаторы, редокс-элементы и топливные элементы: первая система характеризуется высокой удельной мощностью при малой энергоемкости, а вторая и третья достаточно дороги и рассчитаны на

длительное хранение энергии [3]. Массогабаритные параметры этих типов накопителей также оставляют желать лучшего в рамках рассматриваемой задачи. Наиболее привлекательными для ее решения представляются литий-ионные или никель-кадмиевые аккумуляторы, более приспособленные к работе при низких температурах. Среди свинцово-кислотных систем только аккумуляторы типа AGM способны принимать заряд при температурах до –20°С. Существенным недостатком никель-кадмиевых аккумуляторов является относительно низкий ресурс и его снижение в ходе эксплуатации, обусловленное так называемым «эффектом памяти» – потерей емкости при неполном разряде аккумулятора. Учитывая различную продолжительность ночи в зимнее и летнее время, обеспечить постоянную глубину разряда аккумулятора не представляется возможным. Более того, целесообразно накопление избытков выработанной в летний период энергии для ее использования при длительных периодах пониженной интенсивности солнечного сияния. Это означает, что полный разряд аккумулятор будет претерпевать в основном в осенне-зимний период.

Наиболее перспективными источниками тока в настоящее время представляются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), развитие которых продолжается интенсивными темпами, причем среди них наблюдается несколько электрохимических систем с существенно различающимися эксплуатационными и экономическими параметрами.

Состав энергоустановки. В качестве светосигнального устройства в данной работе рассматривался проблесковый импульсный светодиодный светофор со средней мощностью 4 Вт и три варианта установки. Первый вариант включал в себя традиционные свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА) типа AGM (Absorbed Glass Mate – на основе жидкого электролита, инкапсулированного в пористую матрицу из стекловолокна). Такой выбор несколько противоречит принципам проектирования солнечных энергоустановок, требующим применять в подобных системах гелевые свинцово-кислотные аккумуляторы [4], однако следует иметь в виду тот факт, что сопротивление аккумулятора с гелевым электролитом при низких температурах резко возрастает, и это практически исключает возможность его заряда при отрицательных температурах. Для варианта с СКА целесообразно использовать контроллер заряда EPSolar Tracer MPPT 1210 – относительно дешевый контроллер, допускающий работу потребителя, как в течение всей ночи, так и в выбранные интервалы времени, а также реализующий алгоритм контроля точки максимальной мощности (ТММ), что позволяет увеличить выработку энергии в пасмурную погоду, утренние и вечерние часы [5].

Варианты с литий-ионными аккумуляторами включали в себя установку с литий-железофосфатными аккумуляторами компании Winston Battery [6] как наиболее дешевый вариант среди доступных литий-ионных аккумуляторов, обладающий к тому же достаточно широким диапазоном рабочих температур, и аккумуляторы с анодом на основе нанотитаната лития [7], которые, несмотря на свою дороговизну и относительно низкие удельные характеристики, обладают целым рядом достоинств, ценных для выбранной ниши применения: расширенный до –50°С диапазон рабочих температур и высокие ресурсные показатели при глубине разряда до 90% (до 20000 циклов).

Для вариантов установки с литий-ионными аккумуляторами был разработан специальный контроллер с алгоритмом поиска ТММ ФЭМ и диапазоном напряжения, рассчитанным на напряжение ЛИА. Отключение нагрузки происходит при достижении минимально допустимого напряжения на АБ.

Повторное включение – при превышении минимального значения на 0,8 В. При разработке в алгоритм также закладывалась возможность автоматического распознавания дня и ночи.

Энергоемкость АБ и площадь ФЭМ при заданном кпд, характерном для большинства поликристаллических ФЭМ являлись предметом оптимизации с помощью разработанной авторами расчетной инженерной методики.

Поскольку зимний период является самым тяжелым с точки зрения количества бессолнечных дней, продолжительности темного времени суток и малых поступлений солнечного излучения, модули ориентировались на зимний угол наклона к горизонту. Установка ФЭМ под большим углом наклона одновременно снижает вероятность покрытия его поверхности снегом в зимний период. Недовыработка энергии из-за неоптимального угла наклона ФЭМ в летнее время для рассмотренного типа устройств принципиальной не является, поскольку при полном удовлетворении зимней нагрузки летняя также покрывается в полном объеме.

Расчетно-аналитические исследования. Для оптимизации состава автономного светосигнального устройства была разработана инженерная методика, основанная на расчете энергетического баланса устройства в течение года. Основная задача оптимизации заключается в получении требуемой степени гарантированности электропитания потребителя при минимальных капитальных затратах с учетом характеристик используемых компонентов, климатических и географических особенностей региона применения и предполагаемого режима работы устройства. Исходными данными для разрабатываемой методики являются:

- режим работы потребителя (необходимая степень гарантированности ψ (%));
- климатические данные: среднемесячное дневное поступление солнечной энергии на единицу поверхности ФЭМ I (кВтч/м^2/день), продолжительность светлого времени суток T_d (ч) и количество бессолнечных дней подряд T_b (ч) в каждом месяце;
- технические характеристики ключевых компонентов системы: аккумуляторов, ФЭМ, контроллеров заряда, устройства-потребителя.

Предполагалось, что электропитание светосигнального прибора осуществляется от аккумуляторной батареи. Такое решение обусловлено тем, что при высокой требуемой степени гарантированности электропитания в бессолнечные дни и в ночное время светосигнальный прибор должен питаться накопленной ранее электрической энергией.

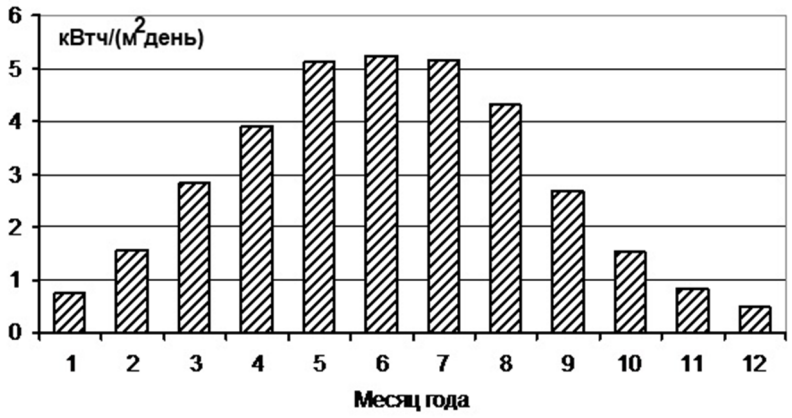


Рис.1. Среднемесячное дневное поступление солнечной энергии на горизонтальную поверхность для различных месяцев года, г. Москва [1]

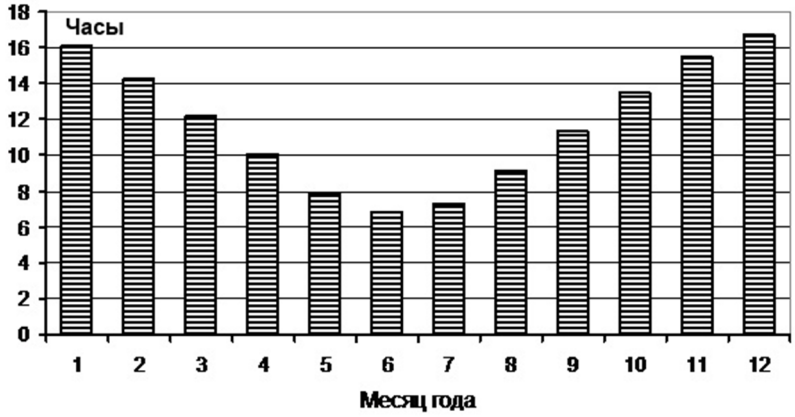


Рис.2. Средняя продолжительность ночи для различных месяцев года, г. Москва, часы [1]

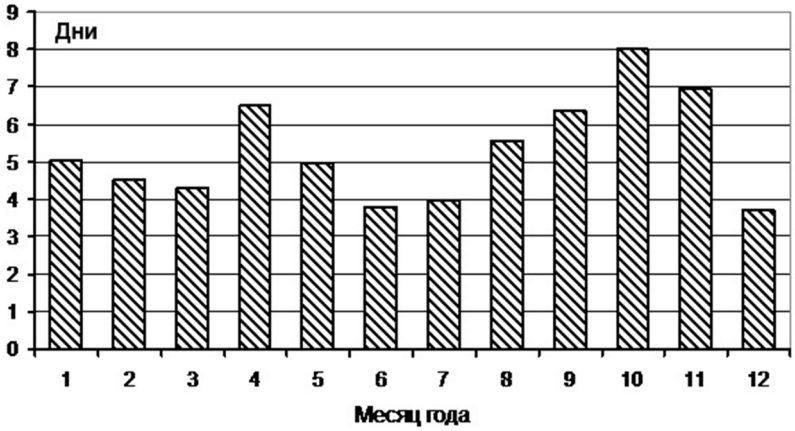


Рис.3. Среднее количество бессолнечных дней для различных месяцев года, г. Москва, дни [1]

Методика базировалась на расчете месячных энергетических балансов. В связи с возможностью изменения режима (скважности) работы светосигнального устройства в дневное и в ночное время энергобалансы рассматривались отдельно для светлого и темного времени суток:

$$E_d = T_d \cdot P_d, \quad (1)$$

$$E_n = (24 - T_n) \cdot P_n, \quad (2)$$

где P_d, P_n и E_d, E_n – соответственно, средние мощности и энергии, потребляемые устройством днем и ночью, T_d – средняя за месяц продолжительность светового дня в данной местности.

С учетом кпд контроллера суммарный кпд выработки электроэнергии определяется соотношением

$$\eta = \eta_{ФЭМ} \cdot \eta_c, \quad (3)$$

где η_c – кпд контроллера, а $\eta_{ФЭМ}$ – кпд фотоэлектрического модуля, вычисляемый по паспортным данным ФЭМ

$$\eta_{ФЭМ} = P_{ФЭМ}^{пик} / (S_{ФЭМ} \cdot 1000), \quad (4)$$

где $P_{ФЭМ}^{пик}$ – мощность ФЭМ при стандартной облученности потоком солнечного излучения 1000 Вт/м^2, $S_{ФЭМ}$ – площадь фотоэлектрического модуля.

Энергия, которую нужно запасти в аккумуляторе для питания устройства ночью (в среднем для данного месяца), составляет:

$$E_n^{\text{акк}} = E_n \cdot U_з / U_p, \quad (5)$$

где $U_з$ – напряжение заряда аккумулятора, а U_p – напряжение его разряда.

Соотношение (5) учитывает потери при заряде аккумулятора. Такая оценка связана с большой длительностью заряда и разряда аккумуляторов автономных фотоэлектрических установок, что допускает приближение равенства токов заряда и разряда.

Энергия, которую нужно запасти в аккумуляторе для питания устройства в бессолнечные дни (для данного месяца):

$$E_{bd}^{акк} = (E_d + E_n) \cdot T_{\text{b}} \cdot U_з / U_p, \quad (6)$$

где T_b – среднее количество бессолнечных дней в данном месяце.

Потребная для питания потребителя энергия $E^{акк}$ определялась как сумма максимальных значений $E_n^{\text{акк}}$ и $E_{bd}^{акк}$ среди всех месяцев года.

Для определения энергоемкости аккумуляторной батареи использовалась заданная ранее степень гарантированности питания ψ:

$$E_{АБ} = E^{акк} \cdot \psi \cdot DOD/100, \quad (7)$$

где DOD (%) – допустимая глубина разряда для выбранного типа аккумуляторов.

Потребная для покрытия нагрузки с заданной степенью гарантированности площадь ФЭМ вычислялась с использованием соотношения

$$S_{ФЭМ}^{tot} = ((E_d + E_n) \cdot (T - T_b) + E_{bd}^{акк}) / ((T - T_b) \cdot \eta \cdot I \cdot 1000), \quad (8)$$

где T – суммарное количество дней в данном месяце.

Расчеты выполнялись для каждого месяца года и по их результатам выбиралась максимальная потребная площадь ФЭМ. Она округлялась в сторону увеличения, исходя из целого числа модулей, поскольку оно не может быть дробным.

Динамическое моделирование работы устройства. Предложенная инженерная методика была верифицирована путем динамического математического моделирования работы установки с выбранным по инженерной методике составом оборудования. Для моделирования реальных климатических условий использовалось приближение типичного метеогода (TMY), [8].

Выполненные рядом зарубежных научных центров исследования [8], направленные на определение оптимальной степени детализации исходных климатических данных (шага интегрирования) при динамическом моделировании солнечных и ветровых установок, показали, что адекватное описание таких установок с приемлемой погрешностью предсказания интегральных энергетических показателей обеспечивается при часовых интервалах представления климатических данных. При моделировании использовался TMY для г. Москвы, подготовленный путем обработки многолетних климатических данных специалистами Главной геофизической обсерватории им. А.И. Воейкова [9].

Динамическое моделирование автономных светосигнальных устройств осуществлялось с применением системы моделирования TRNSYS [8, 10]. Интегральные энергетические и технико-экономические показатели установок определялись в результате статистической обработки результатов моделирования.

Расчетная схема светосигнального устройства включала в себя стандартные модули, входящие в поставляемую конфигурацию системы TRNSYS, и модули, специально написанные для решения поставленной задачи. Из

стандартных модулей в схеме были использованы программы ввода часовых последовательностей сумм солнечного излучения, температуры окружающего воздуха, пересчета потоков солнечного излучения с горизонтальной на наклонную поверхность и конверсии единиц измерения, модуль вывода расчетных данных. Специально были разработаны модули расчета батареи фотоэлементов, аккумуляторного накопителя, а также блока автоматического управления.

Целью моделирования была проверка показателя гарантированности работы в типичных для Москвы климатических условиях конфигураций автономного светосигнального устройства, выбранных в результате его расчетной оптимизации по инженерной методике. Параметры элементов рассмотренных конфигураций приведены в таблице 3.

Таблица 3. Параметры элементов конфигураций автономного светосигнального устройства выбранных по результатам расчетов по инженерной методике

Тип аккумулятора	ФЭМ		АКБ			
	Площадь, $м^2$	КПД, %	Эффективная энергоемкость, кВтч	Полная энергоемкость, кВтч	КПД, %	Допустимая глубина разряда,%
Pb-Acid (AGM)	0,86	14,3	1,44	4,60	83	30
$LiFePO_4$	0,86	14,3	1,43	1,97	84	70
$Li_4Ti_5O_{12}$	0,86	14,3	1,62	1,53	69	90

Результаты и их обсуждение. Некоторые характерные результаты динамического моделирования приведены на рис. 4–6.

Для всех трех типов аккумуляторов приведенные графики аналогичны, так как разряд ниже допустимой глубины для каждого типа условиями модели был запрещен.

Степень гарантированности энергоснабжения потребителя определялась как отношение времени гарантированной работы устройства к продолжительности года в часах:

$$\psi = T_g / 8760, \quad (9)$$

где время гарантированной работы T_g определялось как

$$T_g = 8760 - T_{out}, \quad (10)$$

T_{out} – суммарное количество часов в году (см. рис. 4), в которые нагрузка не обеспечивалась электропитанием в связи с полным разрядом аккумулятора.

Для выбранных конфигураций степень гарантированности по результатам моделирования составила 98%, причем отключения питания устройства-потребителя пришлись в основном на январь.

С одной стороны, достигнутый показатель гарантированности достаточно высок, что свидетельствует о правильности выбранного подхода. С другой – разработанная инженерная методика не смогла обеспечить 100% заданную гарантированность. Причинами этого могут быть как отклонения данных от средних многолетних значений в результате генерирования типичного метеогода, так и необходимость дальнейшего увеличения энергоемкости аккумулятора на полученную разницу между модельным и расчетным результатом. Дело в том, что по условиям расчета устройство может выдержать без потери питания потребителя самый худший месяц года (что, собственно, и подтверждается данными моделирования – в ноябре и почти до самого конца декабря питание

нагрузки обеспечивалось). Однако два идущих подряд месяца с большим количеством бессолнечных дней без учета перехода неизрасходованной энергии с одного месяца на другой оказываются за гранью исходных допущений инженерной методики. Соответственно, рассчитанного заряда батареи на 100% покрытие нагрузки в конце декабря – начале января не хватило. Математическая же модель, использованная при динамическом моделировании устройства переход неизрасходованной части энергии на следующий месяц учитывала. Поэтому требуется дальнейшая доработка инженерной методики с учетом результатов динамического моделирования.

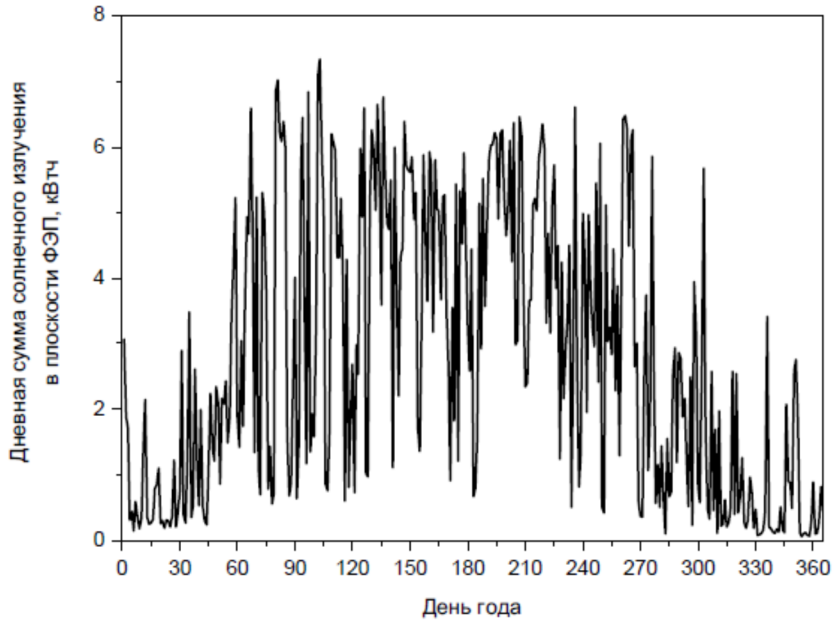


Рис.4. Дневной приход солнечного излучения в течение типичного метеогода для г. Москвы

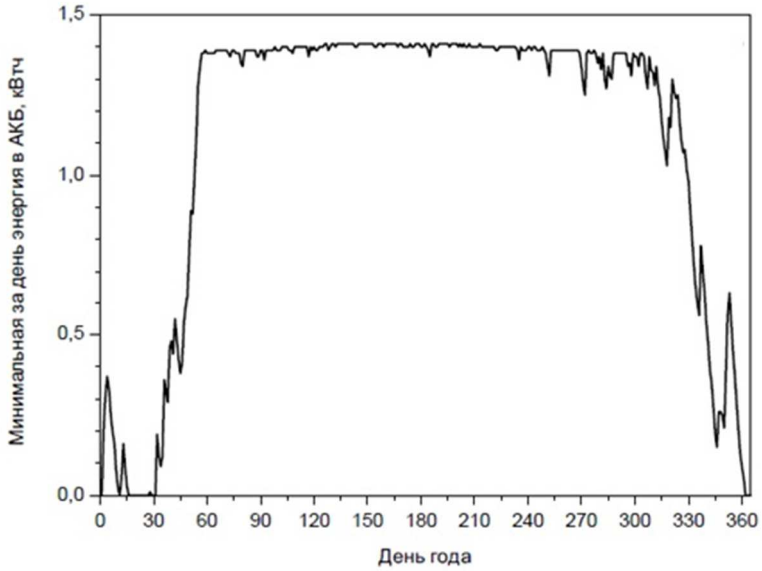


Рис.5. Состояние заряда аккумуляторной батареи в течение типичного метеогода (под «нулевым» значением подразумевается уровень энергии, соответствующий допустимой глубине разряда). Максимальный уровень – полная энергоемкость батареи

Расчеты подтвердили перспективность применения литий-ионных аккумуляторов в подобных системах: за счет большей допустимой глубины разряда удается в 3-4 раза снизить энергоемкость установленных аккумуляторных

батарей, обеспечивая при этом такую же степень гарантированности питания нагрузки, как и в случае свинцово-кислотных аккумуляторов.

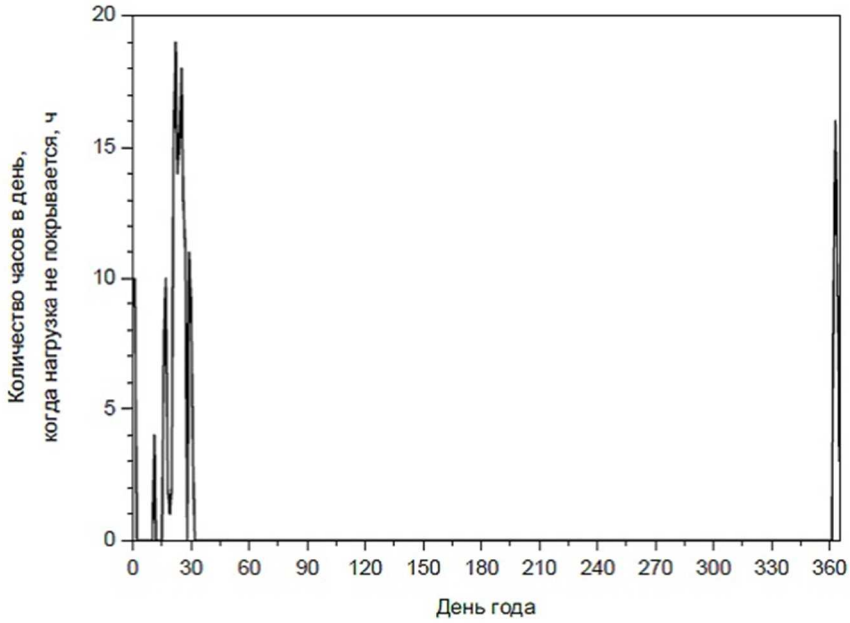


Рис.6. Гарантированность электропитания нагрузки в течение типичного метеогода

Литература:

1. *Попель О.С., Фрид С.Е., Киселева С.В., Коломиец Ю.Г., Лисицкая Н.В.* Климатические данные для возобновляемой энергетики (база климатических данных). Учебное пособие. – М.: ОИВТ РАН, 2010. 56 С.
2. *Попель О.С., Фрид С.Е., Коломиец Ю.Г., Киселева С.В., Терехова Е.Н.* Атлас ресурсов солнечной энергии на территории России. – М.: ОИВТ РАН, 2010. 84 С.
3. *Тарасенко А.Б.* Накопители электрической энергии для систем на основе ВИЭ: современное состояние и перспективы развития // Материалы Восьмой всероссийской научной молодежной школы с международным участием, Москва, Университетская книга, 2012 г., стр. 148-185.
4. «Ваш солнечный дом». Аккумуляторные батареи. Общая информация // 2013. http://www.solarhome.ru/ru/batteries/index.htm
5. *Шиняков Ю.А. и др.* Автономная фотоэлектрическая энергетическая установка // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 320. № 4. С.133-138
6. Winston battery limited. Power Battery. Lithium-ion Power Battery // 2013. http://en.winston-battery.com/index.php/products/power-battery/category/lithium-ion-power-battery.
7. The AES Corporation Summary of AltairNano Validation Testing, June 27, 2008 // http://www.b2i.cc/Document/546/KEMA_Report.pdf
8. *Даффи Дж., Бекман У.* Основы солнечной теплоэнергетики. Пер. с англ. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект». 2013. 888 с.
9. *Хлебникова Е.И.* Численные стохастические модели временных метеорологических рядов и их прикладные возможности // Труды ГГО. 2008. Вып. 557. С. 36-54.
10. TRNSYS – The Transient System Simulation Program // 2013. http://www.trnsys.com

ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОСЪЕМА С ПРОНИЦАЕМОГО ГОРИЗОНТА СКВАЖИНОЙ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ КОНСТРУКЦИИ С УЧЕТОМ КОНВЕКЦИИ ЖИДКОСТИ В ПЛАСТЕ

Алхасова Д.А.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: geoterm@iwt.ru

В настоящее время в России и за рубежом широко применяются технологии горизонтального бурения скважин, поскольку традиционные методы разработки месторождений системой вертикально пробуренных скважин не всегда эффективны. Длина горизонтальных стволов достигает сотен и тысяч метров. Преимущества горизонтальных скважин в ряде случаев очевидны, они имеют значительно большую площадь дренирования, чем вертикальные. Наиболее сильно проявляется этот эффект в пластах малой продуктивной толщины. Увеличение длины горизонтального ствола и снижение стоимости бурения этих скважин сделало реальным эффективное их использование при разработке нефтяных месторождений, имеющих пласты с низкими коллекторскими свойствами. Практика эксплуатации горизонтальных скважин показывает, что производительность их в десятки раз выше производительности обычных вертикальных скважин. На современном этапе развития техники и технологий освоения геотермальной энергии масштабы ее практического использования определяются величиной гидрогеотермальных ресурсов. Дальнейшее эффективное освоение этих ресурсов возможно с использованием технологий горизонтального бурения, что позволит значительно увеличить объемы добываемых ресурсов по сравнению с добычей их с применением вертикальных скважин. Строительство циркуляционных систем с горизонтальными нагнетательными скважинами позволит вовлечь в эксплуатацию значительное количество простаивающих скважин с высокоминерализованными водами, содержащими вредные для окружающей среды ингредиенты [1]. Устройство ГЦС с горизонтальными скважинами в системах геотермального энергоснабжения позволяет повысить рентабельность и конкурентоспособность геотермальных энергоустановок по сравнению с традиционными установками на органическом топливе. Применение горизонтальных стволов скважин на сегодняшний день также весьма актуально и в системах освоения петротермального тепла горных пород, так в работе [2] определена мощность отбора тепла сухих пород поверхностью горизонтальной скважины. В работе [3] предложена технологическая схема циркуляционной системы извлечения петротермального тепла, где в качестве рабочего тела выступают низкокипящие рабочие вещества, обладающие хорошими теплофизическими и термодинамическими показателями. Съем тепла в такой системе осуществляется в горизонтальных и вертикальных стволах скважин, а также в системе трещин в пласте, образующих развитую поверхность теплообмена.

Целью данной работы является изучение теплосъема с проницаемого горизонта скважиной горизонтальной конструкции с учетом конвекции жидкости в пласте, исследование зависимости теплосъема от параметров скважинно-пластовой системы.

Постановка задачи. В горизонтальную скважину длины L и радиусом r_c,

пересекающую проницаемый, насыщенный водой пласт толщины $2H$, закачивается вода. Пласт с обеих сторон граничит с непроницаемыми горными породами. Требуется изучить процесс съема тепла с проницаемого пласта с учетом конвекции жидкости в пласте при различных параметрах системы.

Уравнение баланса тепла с учетом конвекции жидкости в пласте принимает вид

$$\pi r_c^2 \rho C_в \frac{\partial T_c}{\partial t} + \rho C_в Q \frac{\partial T_c}{\partial x} = \frac{2\pi r_c \lambda (T_п - T_c) Nu(t)}{r_c} \qquad (1)$$

В безразмерном виде уравнение (1) принимает вид

$$\frac{\partial \bar{T}_c}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial \bar{T}_c}{\partial \bar{x}} = \frac{2L(1-\bar{T}_c)Nu(t)}{Per_c}; \quad \bar{T} = \frac{T}{T_П}; \bar{t} = \frac{t}{t0}; \bar{x} = \frac{x}{L}; \quad Pe = \frac{u\rho C_в r_c}{\lambda} = \frac{Q\rho C_в}{\pi r_c \lambda}$$

За единицу безразмерного времени принимаем величину $t0 = \frac{\pi r_c^{\,2} L}{Q}$.

$\rho C_в$ - теплоемкость единицы объема воды; r_c - радиус скважины; L – длина скважины, λ - коэффициент теплопроводности насыщенной породы, Q - объемный расход воды в скважине, T_c - температура воды в скважине, $T_п$ - температура горной породы, *Nu(t)* – число Нуссельта; *Pe* – число Пекле.

Полученная математическая модель описывает процесс теплообмена в системе горизонтальная скважина - проницаемая горная порода с учетом конвекции в пласте. Зависимость чисел Нуссельта от безразмерного времени *t* определена для различных чисел Релея *Ra* в [4], где проведено численное исследование влияния естественной конвекции на теплообмен в системе горизонтальная скважина – проницаемая горная порода с учетом и теплообмена пласта с кровлей и подошвой.

$$Ra = \frac{k_0 g \beta (T_п - T_c) r_c}{\nu a^2} \qquad (2)$$

k_0 - характерная проницаемость пласта, β - коэффициент теплового расширения воды, ν - кинематическая вязкость воды, a^2 - температуропроводность насыщенного пласта.

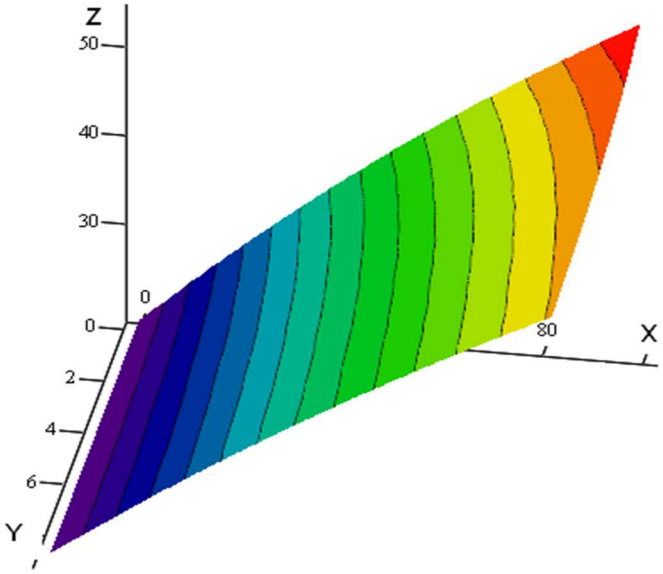


Рис.1. Температурное поле горизонтальной скважины (L=2000м; Q=500м^3/сут; r_c =0,1м; λ =2,4 Вт/м ºС; $T_{вх}$=20 °С; $T_п$=120 °С)

С использованием неявной разностной схемы и пакета *Mathcad*, получены температурное поле скважины на каждом временном слое, значения отбираемой тепловой мощности при различных числах Релея. На рис. 1 изображено температурное поле горизонтальной скважины для *Ra*=1. Здесь по оси X отложена длина скважины, деление 100 соответствует 2000 метрам длины горизонтального ствола, по оси Y – время, одно деление соответствует 6 месяцам эксплуатации, по оси Z – температура воды вдоль скважины, ºС .

В табл. 1 приведены результаты многовариантных расчетов, значения прироста температуры воды по стволу скважины и отбираемой тепловой мощности при различных параметрах скважинно-пластовой системы.

Таблица 1. Ra=1; r_c=0,1 м; $T_{вх}$=20 °С; $T_п$=120 °С; Q=500 м^3/сут; λ =2,4 Вт/м ºС

L, м	ΔT, ºС / N, МВт			
	1 месяц	***6 месяцев***	***1 год***	***2 года***
500	11,8 / 0,288	11,3 / 0,274	10,7 / 0,259	9,9 / 0,241
1000	22,4 / 0,542	21,3 / 0,518	20,2 / 0,491	18,9 / 0,457
1500	31,6 / 0,766	30,2 / 0,733	28,8 / 0,698	26,9 / 0,652
2000	39,7 / 0,963	38,1 / 0,925	36,4 / 0,883	34,2 / 0,828
2500	46,9 / 1,137	45,1 / 1,094	43,2 / 1,048	40,7 / 0,987
3000	53,2 / 1,290	51,3 / 1,245	49,3 / 1,195	46,6 / 1,129
L, м	ΔT, ºС / N, МВт			
	3 года	***4 года***	***5 лет***	***10 лет***
500	9,5 / 0,229	9,2 / 0,222	8,9 / 0,217	8,3 / 0,200
1000	18,0 / 0,438	17,5 / 0,424	17,1 / 0,414	15,8 / 0,384
1500	25,8 / 0,626	25,0 / 0,607	24,5 / 0,594	22,8 / 0,552
2000	32,8 / 0,796	31,9 / 0,774	31,2 / 0,757	29,1 / 0,707
2500	39,2 / 0,950	38,1 / 0,925	37,4 / 0,906	34,9 / 0,849
3000	45,0 / 1,090	43,8 / 1,062	43,0 / 1,042	40,4 / 0,979

Все расчеты проводились для толщины проницаемого пласта H=20 м. Число Релея Ra=1 при следующих значениях параметров: $r_c = 0{,}1м$, $\beta \sim 10^{-3}\ ^oC^{-1}$; $T_1 - T_0 \sim 100\ ^oC$; $\nu \sim 10^{-7}\ м^2/c$; $a^2 = \lambda / C_m \sim 10^{-6}\ м^2/c$;. $k \sim 10^{-12}\ м^2$

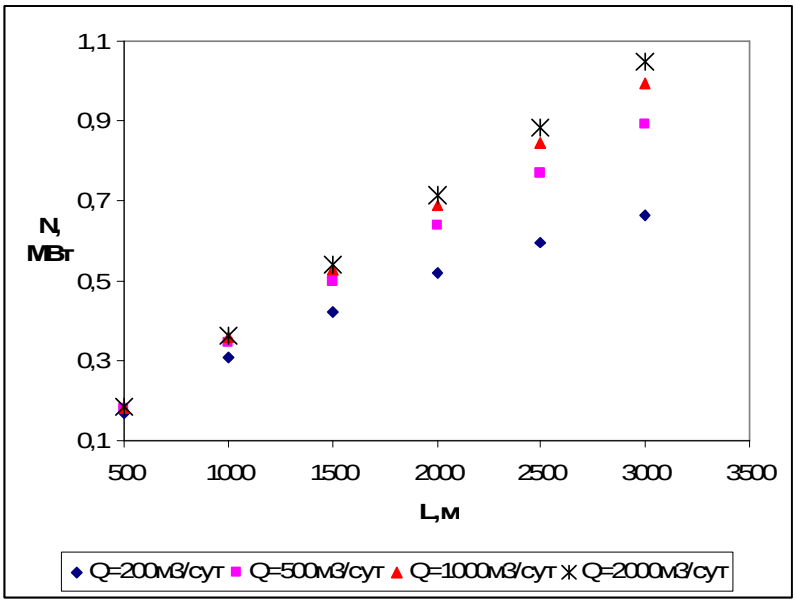


Рис.2. Зависимость извлекаемой тепловой мощности от длины скважины при Ra=0.5

На рис.2 и рис.3 представлены значения извлекаемой тепловой мощности в зависимости от длины скважины при различных расходах теплоносителя для чисел Релея Ra=0,5 и Ra=1 соответственно.

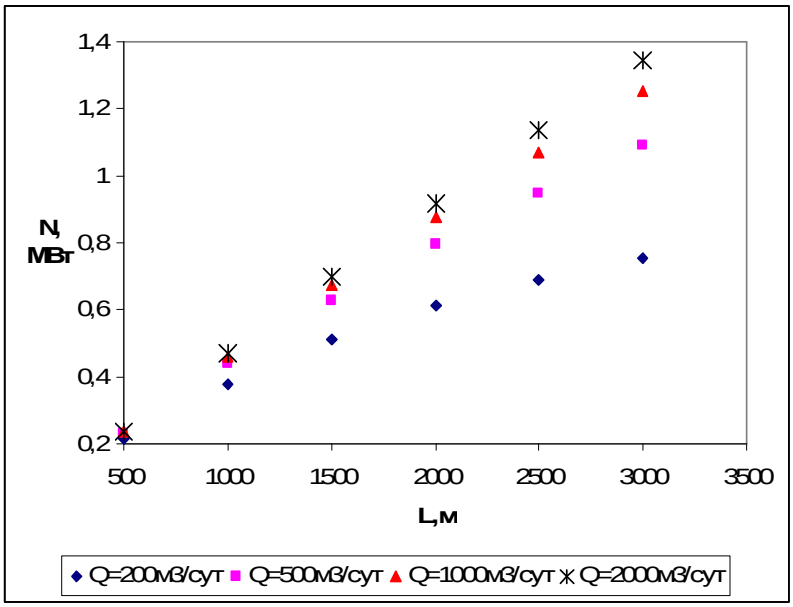


Рис. 3. Зависимость извлекаемой тепловой мощности от длины скважины при Ra=1

С увеличением дебита и длины скважины наблюдается рост извлекаемой тепловой мощности (до 1 МВт и более), однако большие дебиты не дают большого прироста температуры воды в скважине. Небольшие дебиты позволяют получить ощутимый прирост температуры, значения отобранной мощности невелики, все это необходимо учитывать при выборе оптимальных параметров скважинно-пластовой системы.

На рис.4 представлены зависимости извлекаемой тепловой мощности горных пород от безразмерного времени для различных чисел Релея. Здесь t=3000 равно 1 году, длина скважины L=2000 метрам, Q=1000. м^3/сут, λ =2,0 Вт/м ºС.

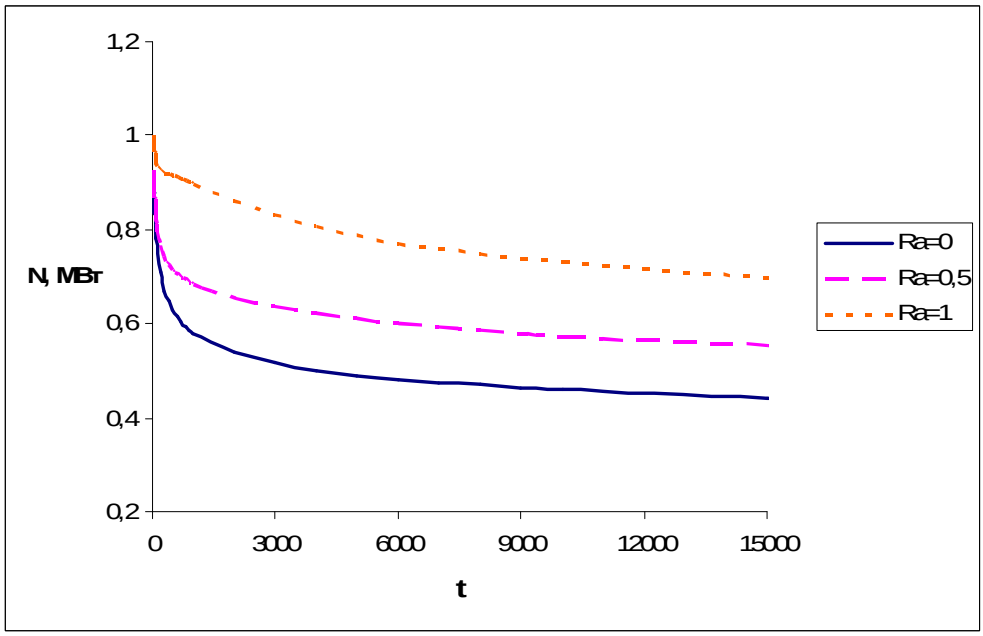


Рис.4. Зависимость извлекаемой тепловой мощности от безразмерного времени для различных чисел Релея

Зависимости, представленные на рис. 4 свидетельствуют о вкладе, вносимом конвекцией в теплообмен между горизонтальной скважиной и проницаемой породой.

Результаты проведенных расчетов позволили сделать следующие **выводы**:

- Скважины горизонтальной конструкции обеспечивают более эффективное освоение геотермального тепла по сравнению с вертикальными конструкциями;
- Конвекция вносит заметный вклад в процесс теплообмена в системе горизонтальная скважина - проницаемая горная порода;
- С ростом числа Релея растут значения числа Нуссельта и теплового потока в скважину;
- Извлекаемая тепловая мощность, температура воды на выходе из скважины растут при увеличении длины горизонтального ствола скважины;
- Большие дебиты обеспечивают большую тепловую мощность и малый нагрев воды в скважине, небольшие дебиты напротив обеспечивают большой прирост температуры по стволу и меньшие значения тепловой мощности.

Работа выполнена при поддержке российского фонда фундаментальных исследований (гранты: №13-08-00254-а и №12-08-96501-р_юг_а).

Литература:

1. *Алхасов А.Б.* Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. М.: Физматлит. 2008. 376с.
2. *Алишаев М.Г.* Предельные мощности извлечения тепла сухих горячих горных пород. // Энергетика. 2012. №4. с.71-84
3. *Алхасова Д.А.* Применение изобутана в системах освоения геотермального тепла. // Материалы V Школы молодых ученых им. Э.Э.Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» с.254-258.
4. *Алхасов А.Б., Рамазанов М.М., Абасов Г.М.* Конвективный тепломассоперенос в системе «горизонтальная скважина-проницаемая горная порода». // Материалы II межд. конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». 2010. с.105-116.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ В ПРОИЗВОДНЫХ ДРОБНОГО ПОРЯДКА

Шабанова М.Р., Ахмедов Э.Н., Мейланов Р.Р.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030б пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: mumina@me.com

На основе каротажных данных распределения температуры в верхних слоях Земли исследована зависимость коэффициента температуропроводности от глубины. Анализ проводился на основе уравнения теплопроводности в производных дробного порядка. Установлено, что температуропроводность увеличивается с глубиной и экспериментально наблюдаемые значения температуропроводности совпадают с расчетными значениями, полученными на основе нелокального уравнения теплопроводности учитывающего эффекты памяти в производных дробного порядка по времени.

Введение. В настоящее время, несмотря на накопленный экспериментальный материал и многочисленные теоретические построения, изучение теплофизических свойств осадочных пород далеки от завершения [16,18]. Исследование теплофизических параметров и выявление общих закономерностей явлений тепломассопереноса осадочных пород затруднено рядом обстоятельств. Прежде всего, сложная структура пор и гетерофазность пород приводят к необходимости учета нелокальных свойств по времени (эффект памяти) и координатам (эффект пространственных корреляций) [8]. Наличие развитой межфазной структуры, которая представляет собой особое состояние вещества, занимающее промежуточное состояния между взаимодействующими фазами, природа которой до конца не ясна приводит, во-первых, к необходимости привлечения представлений геометрии дробной размерности, во-вторых, к сложной природе релаксации неравновесных процессов, когда не выполняется принцип локального равновесия и необходимо исходить из принципа локального неравновесия, что в свою очередь и приводит к необходимости учета нелокальных свойств. Следующее обстоятельство связано с изменчивостью механических параметров, минералогического состава, что затрудняет сопоставление экспериментальных данных разных авторов, приводимых без подробного описания изученных образцов. Это затрудняет обобщение материала и выявление закономерностей взаимосвязи тепловых свойств с составом и структурой породы, знание которых необходимо не только для проведения геотермических исследований, но и для понимания физической природы теплопереноса в сложных геофизических средах. В этой связи актуальным становится с одной стороны проведение дальнейших экспериментальных исследований с применением тепловизоров и лазеров для создания четкой и внутренне законченной картины теплофизики материала осадочной толщи литосферы [3-6], с другой – дальнейшее развитие математической теории нелокальной теплопроводности [1, 11].

Отметим, что учет эффектов памяти и пространственных корреляций в рамках традиционных подходов приводит к тому, что полученные дифференциальные уравнения не всегда удается решать. Новый этап развития нелокальных уравнений теплопроводности связан с развитием математического аппарата интегродифференцирования дробного порядка – дробного исчисления.

Операция дифференцирования дробного порядка, включая в себя определенное сочетание обычных производных и интегралов, открывает принципиально новый подход к теории нелокальных дифференциальных уравнений и их прикладных аспектов [15, 22, 10, 20, 21, 12-14].

Настоящая работа посвящена определению зависимости коэффициента температуропроводности от глубины и параметров нелокальности осадочных пород на основе каротажных данных с применением решений нелокального уравнения теплопроводности в дробном исчислении для задачи без начальных условий [11].

1. Задача без начальных условий. В геотермии задача без начальных условий применяется для исследования распространении суточных, годовых и вековых колебаний на поверхности вглубь земли [7, 17]. При этом определяется глубина распространения колебаний температуры вглубь земли, фаза запаздывания колебаний и температуропроводность.

При обобщении задачи без начальных условий на основе нелокального уравнения теплопроводности удобно исходит из решения задачи для полупространства, в котором необходимо перейти к пределу устремления начального момента времени в минус бесконечность. Рассмотрим задачу для полупространства, когда $0 < \xi < \infty, \tau > 0$. В этом случае уравнение теплопроводности в производных дробного порядка принимает вид [11]

$$\frac{\partial^\alpha T(\xi,\tau)}{\partial \tau^\alpha} - D\frac{\partial^\beta T(\xi,\tau)}{\partial \xi^\beta} - \frac{T(\xi,\tau_0)}{\Gamma(1-\alpha)\tau^\alpha} = 0 \qquad (1)$$

с граничным условием $T(0,\tau) = \mu(\tau)$, $D = at_0/x_0^2$ – безразмерный коэффициент температуропроводности, где $a^2 = \lambda / c_p\rho$ – коэффициент температуропроводность среды, c_p – удельная изобарная теплоемкость, ρ – плотность вещества, λ – коэффициент теплопроводности.

$0 < \alpha \le 1, 0 < \beta \le 2; \tau = t/t_0, \xi = x/x_0$ – безразмерные время и координата, t_0, x_0 – характерные время и масштаб, $\Gamma(x)$ - Гамма функция Эйлера.

$\frac{\partial^\alpha T(\xi,\tau)}{\partial \tau^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)}\frac{\partial}{\partial \tau}\int_{\tau_0}^{\tau}\frac{T(\xi,z)}{(\tau-z)^\alpha}dz$ - производная Лиувилля учитывает память (нелокальность во времени). Производная Рисса учитывает пространственные корреляции (пространственная нелокальность) определена на полупрямой и задается выражением [15]

$$\frac{\partial^\beta T(\xi,\tau)}{\partial \xi^\beta} = \frac{1}{2\Gamma(2-\beta)\cos(\pi(2-\beta)/2)}\frac{\partial^2}{\partial \xi^2}\int_0^\infty \frac{T(\xi',\tau)}{|\xi-\xi'|^{\beta-1}}d\xi'.$$

Для рассмотрения задачи без начальных условий необходимо совершить предельный переход $\tau_0 \to -\infty$. Будем считать, что функция $T(\xi,\tau_0)$ имеет следующую асимптоту

$\lim_{\tau_0\to-\infty} T(\xi,\tau_0) \to A\xi$. Такое поведение функции означает, что исходным состоянием является наличие градиента температуры в поверхностных слоях земли. Величина А есть значение изотермического градиента температуры. Отметим, обычно считают, что $\lim_{\tau_0\to-\infty} T(\xi,\tau_0) \to 0$ и, строго говоря, градиентный член в решении задачи без начальных условий отсутствует [17]. В качестве граничного условия примем условие $T(0,\tau) = \mu(\tau) = T_0\cos(\Omega\tau)$, где T_0 -

амплитуда изменения температуры на поверхности земли, Ω - безразмерная частота колебаний температуры. Решение задачи (1) при этом имеет вид:

$$T(\xi,\tau) = A\xi + T_o \frac{4}{\beta\pi}\left\{\cos(\Omega\tau)\cdot I_1(\Omega,\xi) + \cos(\Omega\tau - \frac{\pi\alpha}{2})\cdot I_2(\Omega,\xi)\right\}, \text{ где} \quad (2)$$

$$I_1(\Omega,\xi) = \int_0^\infty \sin\left(\xi\cdot\sqrt[\beta]{\frac{\Omega^\alpha z^2}{a^2}}\right)\frac{z^3}{z^4 + 2\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\cdot z^2 + 1}dz,$$

$$I_2(\Omega,\xi) = \int_0^\infty \sin\left(\xi\cdot\sqrt[\beta]{\frac{\Omega^\alpha z^2}{a^2}}\right)\frac{z}{z^4 + 2\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\cdot z^2 + 1}dz.$$

Решение (2) при $\beta = 2$ переходит в раннее рассмотренное нами решение, в котором учитывается нелокальность по времени [11]

$$T(\xi,\tau) = \tilde{T}_0 \exp\left(-\xi\sqrt{\Omega^\alpha / D}\cdot\cos(\pi\alpha/4)\right)\cdot\cos\left(\Omega\tau - \xi\sqrt{\Omega^\alpha / D}\cdot\sin(\pi\alpha/4)\right) \quad (3)$$

Заметим, что решение (2) при значениях параметра нелокальности по времени $\alpha = 1$ и по координате $\beta = 2$ и равенства нулю первого слагаемого переходит в известное решение [17].

$$T(\xi,\tau) = \tilde{T}_0 \exp\left(-\xi\sqrt{\Omega / 2D}\right)\cdot\cos\left(\Omega\tau - \xi\sqrt{\Omega / 2D}\right)$$

Рассмотрим случай $\alpha = 1, \beta \to 1$, тогда решение (2) принимает вид:

$$T(\xi,\tau) = A\xi + T_o \frac{4}{\pi}\left\{\cos(\Omega\tau)\cdot I_1(\Omega,\xi) + \cos(\Omega\tau - \frac{\pi\alpha}{2})\cdot I_2(\Omega,\xi)\right\}$$

$$I_1(\Omega,\xi) = \int_0^\infty \sin\left(\xi\cdot\frac{\Omega z}{a^2}\right)\frac{z^3}{z^4 + 2\cos\left(\frac{\pi}{2}\right)\cdot z^2 + 1}dz,$$

$$I_2(\Omega,\xi) = \int_0^\infty \sin\left(\xi\cdot\frac{\Omega z}{a^2}\right)\frac{z}{z^4 + 2\cos\left(\frac{\pi}{2}\right)\cdot z^2 + 1}dz.$$

При расчете последних интегралов, используя результаты

$$\int_0^\infty \frac{k\sin(\xi k)}{\Omega^2 + (Dk)^2} = \frac{\pi}{2D^2}\exp\left(-\frac{\xi\Omega}{D}\right),$$

$$\int_0^\infty \frac{\sin(\xi k)}{\Omega^2 + (Dk)^2} = \frac{D}{2\Omega}\left(\exp(-\xi\frac{\Omega}{D})\cdot Ei\left(\frac{\xi\Omega}{D}\right) - \exp\left(\xi\frac{\Omega}{D}\right)\cdot Ei\left(-\frac{\xi\Omega}{D}\right)\right),$$

окончательно получим следующий результат:

$$T(\xi,\tau) = A\xi + T_0\left\{\exp\left(-\frac{\xi\Omega}{D}\right)\cos(\Omega\tau) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\pi}\left[\exp\left(-\frac{\xi\Omega}{D}\right)\cdot Ei\left(\frac{\xi\Omega}{D}\right) - \exp\left(\frac{\xi\Omega}{D}\right)\cdot Ei\left(-\frac{\xi\Omega}{D}\right)\right]\sin(\Omega\tau)\right\}$$

Здесь $Ei(x)$ – интегральная показательная функция.

Для остальных значений α, β необходимо использовать численные расчеты по формуле (2).

На рисунке 1 приведены графики решения (2) для различных значений параметров нелокальности.

Для других значений D качественный характер графиков сохраняется. Как видно распределение температуры существенно зависит от значений

параметров нелокальности по времени и координате.

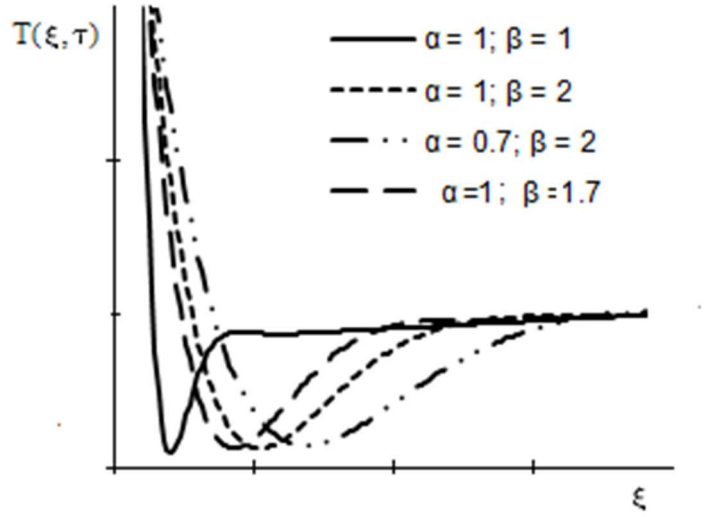


Рис.1. Зависимость температуры от безразмерной глубины, рассчитанная для значения безразмерной температуропроводности $D = 1$

2. Анализ экспериментальных данных распределения температуры в поверхностных слоях. Предлагается новый метод определения коэффициента температуропроводности на основе полученного решения нелокального уравнения теплопроводности и данных измерения распределения температуры в поверхностных слоях Земли. Метод расчета заключается в определении значении безразмерной температуропроводности в зависимости от глубины из условия совпадения экспериментальных и расчетных значений температуры подбором значений температуропроводности при различных фиксированных значениях параметров нелокальности α, β . Аналогичный метод предлагался в работах [9, 19, 23]. На рисунках 2 а, б, в приведены экспериментальные и теоретически кривые для различных значений температуропроводности. Экспериментальная кривая (сплошная линия одна и та же на рис. 2 а, б, в) взята из работы [2] и соответствует результатам режимных наблюдений на геотермической станции г. Избербаш. Как видно совпадение экспериментальных и расчетных данных достигается при различных значениях температуропроводности. Можно разделить три участка по глубине с различными значениями температуропроводности, когда достигается совпадением экспериментальных и расчетных значений температуропроводности. Такое поведение значения температуропроводности связано с разными состояниями поверхностных слоев (состав, влагонасыщенность и т д).

Значение характерного параметра координаты x_0 в определении безразмерной координаты $\xi = x / x_0$ равно $x_0 = 10$ м, поскольку рассматриваются годичные колебания, t_0 равен году.

Таким образом, для температуропроводности имеем $a = D \cdot x_0^2 / t_0 = D \cdot 3.17 \cdot 10^{-6}$ м^2/с.

Как следует из рисунков 2 а,б,в температуропроводность меняется с глубиной следующим образом: в глубинах $0 < x < 3м$, $a = 1{,}9 \cdot 10^{-6}$ м^2/с; в глубинах $3м < x < 10м$ $a = 2.85 \cdot 10^{-6}$ м^2/с; в глубинах $10м < x < 18м$, $a = 4.48 \cdot 10^{-6}$ м^2/с .

Таким образом, расчетные значения температуропроводности меняются в пределах $1{,}9 \cdot 10^{-6} м^2 / с < a < 4.5 \cdot 10^{-6} \cdot м^2 / с$. Однако, экспериментально

измеренные значения температуропроводности поверхностных слоев состоящие из песчаника, согласно [18] меняются в пределах $0{,}9 \cdot 10^{-6} м^2/с < a < 2.0 \cdot 10^{-6} \cdot м^2/с$.

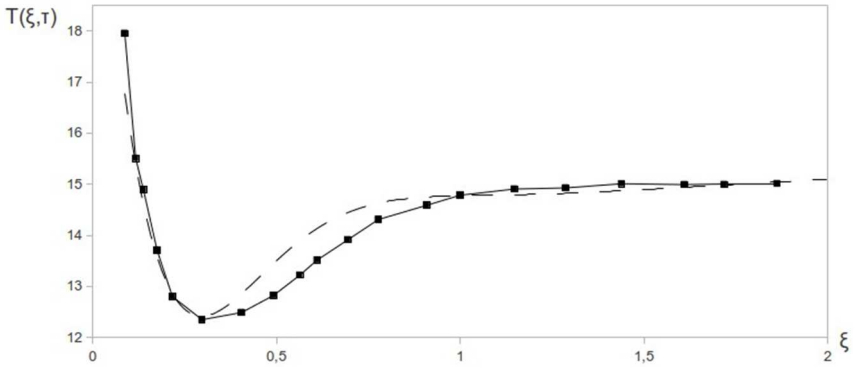


Рис. 2а. Экспериментальные и расчетные данные распределения температуры для случая $\alpha = 1, \beta = 2$. Точечная – эксперимент (г. Избербаш 10.05.1959 г), пунктирная – $D = 0.6$

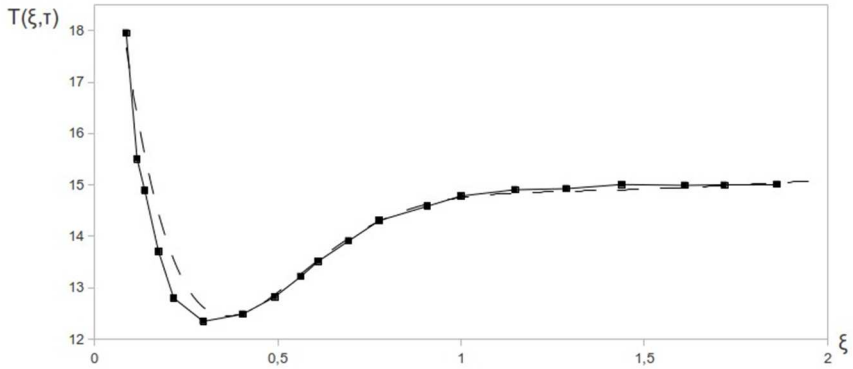


Рис. 2б. Экспериментальные и расчетные данные распределения температуры для случая $\alpha = 1, \beta = 2$. Точечная – эксперимент (г. Избербаш 10.05.1959 г), пунктирная – $D = 0.9$

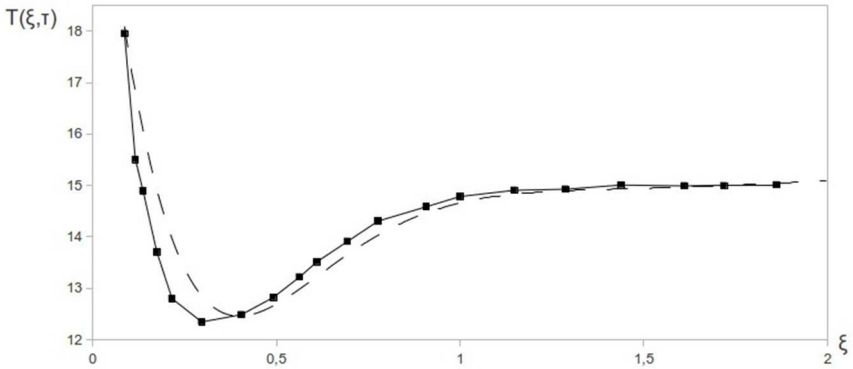


Рис. 2в. Экспериментальные и расчетные данные распределения температуры для случая $\alpha = 1, \beta = 2$.Точечная – эксперимент (г.Избербаш 10.05.1959 г), пунктирная – $D = 1.1$

На рисунке 3 приведены аналогичные кривые для значений параметров нелокальности равным $\alpha = 0.75, \beta = 2$.

Как видно в случае, когда $\alpha = 0.75, \beta = 2$ имеем: при $0 < x < 3м$, $a = 0.8 \cdot 10^{-6}$ м^2/с; в глубинах $3м < x < 10м$ $a = 1.5 \cdot 10^{-6}$ м^2/с; в глубинах $10м < x < 18м$, $a = 2.35 \cdot 10^{-6}$ м^2/с. Эти данные удовлетворительно совпадают с измеренными значениями температуропроводности песчаника.

Заключение. Анализ экспериментальных данных по измерению распределения температуры в поверхностных слоях земли (до нейтрального слоя)

показывает, что расчетные значения температуропроводности определяемые решением уравнения теплопроводности совпадают с экспериментально измеренными данными при использовании решений нелокального уравнения теплопроводности в производных дробного порядка по времени. Для рассматриваемой скважины они составляют $\alpha = 0.75$, $\beta = 2$. Это означает, что при рассмотрении задач теплопереноса необходимо исходить из нелокального уравнения теплопроводности в производных дробного порядка. Общий характер зависимости значений температуропроводности от параметров нелокальности для рассматриваемого случая следующий: при уменьшении параметра нелокальности по времени значения температуропроводности уменьшаются, при уменьшении параметра нелокальности по координате значения температуропроводности увеличиваются.

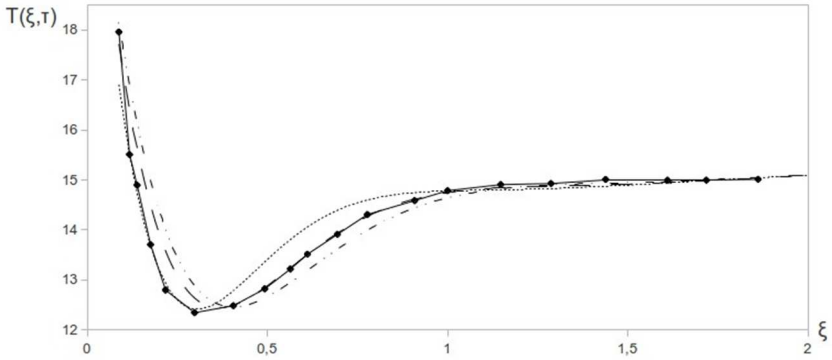


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные данные распределения температуры для случая $\alpha = 0.75, \beta = 2$. Точечная – эксперимент (г. Избербаш 10.05.1959 г), мелкий пунктир – $D = 0.45$, штрих - $D = 0.65$ штрих пунктирная - $D = 0.8$

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-00151.

Литература:

1. *Алхасов А.Б., Мейланов Р.П., Шабанова М.Р.* Уравнение теплопроводности в производных дробного порядка / / ИФЖ. 2011. Т.84. №2. С. 309–317.
2. *Амирханов Х.И., Суетнов В.В., Левкович Р.А., Гаирбеков Х.А.* Тепловой режим осадочных пород. – Махачкала, 1972. 230 с.
3. *Вавилов В.П.* Инфракрасная термография и тепловой контроль. – М.: ИД Спектр, 2009. 544 с.
4. *Вавилов В.П.* Тепловые методы неразрушающего контроля: Справочник. М.: Машиностроение,1991. 240 с.
5. *Власов А.Б.* Расчет эксплуатационных показателей надежности контактных соединений с помощью тепловизионного контроля // Электротехника, №8. 2002. С. 30 – 35.
6. *Власов А.Б.* Исследование коэффициента температуропроводности электроизоляционных материалов с помощью тепловизора // Известия Российского Государственного педагогического университета им. А.И.Герцена. Естественные и точные науки, 2004. 4(8). С. 134 –143.
7. *Демежко Д.Ю., Рывкин Д.Г., Юрков А.К., Дергачев В.В.* Комплексные геотермические исследования в скважине KUN-1 (О. Кунашир). Часть I: Вертикальное распределение температур, тепловой поток, влияние рельефа, гидрогеологии, распространение суточных волн // Уральский геофизический вестник № 1. 2009. С. 18-30.
8. *Лавров А.В., Шкуратник В.Л., Филимонов Ю.Л.* Акустоэмиссионный эффект памяти в горных породах. Издательство: МГГУ. 2004. 436 с.

9. *Мейланов Р.П., Янполов М.С.* Особенности фазовой траектории «фрактального» осциллятора. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 1. С. 67 – 73.
10. *Мейланов Р.П.* Обобщенное уравнение одномерной фильтрации с дифференцированием дробного порядка // ИЖФ.2001.Т.74.№2.С.34.
11. *Мейланов Р.П., Шабанова М.Р.* Особенности решений уравнения теплопереноса в производных дробного порядка // ЖТФ.2011.Т.81. №7. С.1-6.
12. *Нахушев А.М.* Дробное исчисление и его применение. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003. 272 с.
13. *Нахушев А.М.* Элементы дробного исчисления и их применение. Нальчик.: издательство КБНЦ РАН, 2000. 299 с.
14. *Нахушева В.А.* Дифференциальные уравнения математических моделей нелокальных процессов // М., 2006. 174 с.
15. *Самко С.Г., Килбас А.А., Маричев О.И.* Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения. Минск: Наука и Техника, 1987. 498 с.
16. *Сидорцова Л.С.* Современное состояние и тенденции развития интеллектуальной собственности в области физико-технического контроля свойств и состояние горных пород // М.: ГИАБ. 2009. №3. С. 141-145.
17. *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1972. – 736 с.
18. *Чехонин Е., Паршин А., Писаренко Д., Попов Ю.* Теплофизические свойства пород-коллекторов // Нефтегазовое обозрение. Том 24. №3 (осень 2012 г.).
19. *Шабанова М.Р.* Определение коэффициента температуропроводности и параметров нелокальности по экспериментальным данным //ИФЖ. 2013. 86. № 2. С. 439–442.
20. *Kilbas A.A., Srivastava H.M., Trujillo J.J.* Theory and Applications of Fractional Differential Equations. North-Holland Mathematics Studies. Vol. 204. Amsterdam, etc.: Elsevier. 2006. – 523 p.
21. *Kulish V.V.* Lage Fractional-Diffusion Solutions for Transient Local Temperature and Heat Flux // J. Heat Transfer . 2000 V.122, Issue 2, – P. 372– 377.
22. *Mainardi F., Luchko Y., Pagnini G.* The fundamental solutions of the space-time fractional diffusion equation // Fractal Calculus& Appl, Anal. 2001. 4. No 2. P. 153 – 192.
23. *Meilanov R.P., Sveshnikova D.A., Shabanov O.M.* Fractal Neuter of S0rption Kinetics // Journal of Physical Chemistry A. 2002. V.106. P. 11771 – 11774.

ВЛИЯНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ АДСОРБЦИИ НА КОНВЕКТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ БИНАРНОЙ СМЕСИ

Рамазанов М.М., Булгакова Н.С., Гаджимагомедова С.Р.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: ipgnatali@mail.ru

Исследовано влияние неравновесной адсорбции на конвективную устойчивость бинарной смеси. На основе численных экспериментов построены карты устойчивости при различных кинетических коэффициентах адсорбции. Проведено сравнение результатов со случаем отсутствия адсорбции.

Введение. Конвективный теплообмен играет важную роль в формировании месторождений термальных вод конвекционного типа, а также газогидратных залежей. Поскольку в земных условиях, мы имеем дело с пористой средой, насыщенной многокомпонентной смесью, где на единицу объема приходятся большие площади, то учет адсорбции примеси позволит уточнить результаты численного моделирования естественной конвекции смеси. Устойчивость бинарной смеси в случае отсутствия адсорбции компонент подробно рассмотрена в [1-4]. Включение адсорбционного уравнения в модель конвекции бинарной смеси и сравнение с ранее полученными результатами позволит понять, как влияет концентрирование примеси на границе раздела адсорбент-жидкость либо адсорбент-газ на конвективную устойчивость. В [5] была рассмотрена задача о влиянии равновесной адсорбции одного из компонентов бинарной смеси на конвективную устойчивость ее механического равновесия. Показано, что адсорбция может играть как стабилизирующую, так и дестабилизирующую роль в области колебательных возмущений; пренебрежение адсорбцией может привести не только к количественной, но и к качественной ошибке, связанной с неправильным определением типа неустойчивости. В данной работе изучается зависимость условий конвективной устойчивости бинарной смеси от кинетических коэффициентов неравновесной адсорбции.

1. Постановка задачи. Рассматривается пористый слой толщины L, насыщенный бинарной смесью. На горизонтальных границах заданы температуры и концентрации. Уравнение состояния бинарной смеси: $\rho = \rho_0(1-\beta_1 T-\beta_2 C)$, где ρ_0 - характерная плотность среды соответствующая средним значениям концентрации и температуры; C и T их отклонения от средних значений T_0 и C_0; a - концентрация примеси в адсорбированном состоянии; β_1 и β_2 - коэффициенты температурного и концентрационного расширения (если C – концентрация легкого компонента, то $\beta_2 > 0$). Тогда систему уравнений конвекции бинарной смеси в пористой среде в приближении Дарси-Буссинеска с учетом неравновесной адсорбции примеси можно записать в виде:

$$\frac{\eta}{k}\mathbf{u} = -\nabla p - \rho_0 g(1 - \beta_1 T - \beta_2 C)\boldsymbol{\gamma}$$

$$C_m \frac{\partial T}{\partial t} + C_p \rho_0 \mathbf{u}\nabla T = \lambda \Delta T$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(mC + a) + \mathbf{u}\nabla C = D\Delta C$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -(\alpha + \beta C_0)a + \beta C(a_\infty - a_0) - \beta C a$$

$$div\mathbf{u} = 0$$

Отсчитываем a от среднего значения $a_0 = \frac{\beta C_0 a_\infty}{\alpha + \beta C_0}$. Здесь $\mathbf{u}$ - поле скоростей, p- давление в смеси, отсчитываемое от гидростатического, соответствующего ρ_0, η- кинематическая вязкость, λ-эффективная теплопроводность пористой среды, C_m- эффективная теплоемкость единицы объема пористой среды, C_p- теплоемкость смеси при постоянном давлении, D – коэффициент диффузии, k - проницаемость, m- пористость, α, β - кинетические коэффициенты, зависящие от температуры, a_∞- максимально возможная концентрация адсорбированного компонента, пропорциональная удельной площади поверхности твердой фазы, $\boldsymbol{\gamma}$- единичный вектор направленный против поля тяжести.

При обезразмеривании переменных введем масштабы L- толщины пористой среды, AL- температуры, $\lambda/(\rho_0 C_p L)$- скорости, $k\rho_0/\eta$ - времени, $BL\lambda/(D\rho_0 C_p)$- концентрации, $\eta\lambda/(k\rho_0 C_p)$-давления, $\lambda Bk/(\eta C_p L)$ - адсорбции.

Для исследования конвективной устойчивости смеси линеаризуем систему относительно механического равновесия (подставляя возмущенные величины $T_s + T'$, $C_s + C'$, $p_s + p'$, $\mathbf{u}$ - малая скорость), для адсорбированного компонента $a = a_s + a'$ (где $a_s = \frac{\beta C_s (a_\infty - a_0)}{\alpha - \beta(C_0 + C_s)}$), исключив давление и опустив штрихи, получим:

$$\begin{cases} \Delta u_z - \Delta_{xy}(RT + RdC) = 0 \\ P\dfrac{\partial T}{\partial t} - u_z = \Delta T \\ Pd'\dfrac{\partial C}{\partial t} + \dfrac{\partial a}{\partial t} - (1 - M)u_z = \Delta C - M\Delta T \\ \dfrac{\partial a}{\partial t} = -\alpha' a + \beta' C \end{cases}$$

$M = \frac{1}{P}\frac{\partial a_s}{\partial T}$, $Pd' = Pd + \frac{\partial a_s}{\partial C}$, R,Rd –числа Рэлея, P,Pd- числа Прандтля.

$$\alpha' = \alpha'' + \beta''(C_0 + C_s),\ \beta' = \beta''(a_\infty - (a_0 + a_s);\ \alpha'' = \frac{k\rho_0}{\eta}\alpha,\ \beta'' = \frac{L^2}{D}\beta$$

Для построения карты устойчивости в плоскости теплового и диффузионного чисел Релея ищем решение системы в виде: $\mathrm{u}_z = c_1 \sin \pi \mathrm{nz}\, \mathrm{e}^{-\lambda t + \mathrm{i}(\mathrm{k}_1 x + k_2 y)}$, $\mathrm{T} = c_2 \sin \pi \mathrm{nz} \mathrm{e}^{-\lambda t + \mathrm{i}(\mathrm{k}_1 x + k_2 y)}$, $\mathrm{C} = c_3 \sin \pi \mathrm{nz} \mathrm{e}^{-\lambda t + \mathrm{i}(\mathrm{k}_1 x + k_2 y)}$, $a = c_4 \sin \pi \mathrm{nz} \mathrm{e}^{-\lambda t + \mathrm{i}(\mathrm{k}_1 x + k_2 y)}$

λ- декремент возмущений, k_1 и k_2 – вещественные волновые числа, характеризующие периодичность возмущений вдоль x и y.

Получим систему уравнений относительно c_1, c_2, c_3, c_4. Приравнивая определитель к нулю, получим кубическое уравнение относительно λ. Вещественные корни дают монотонные возмущения, а мнимые – колебательные.

2. Результаты. С математической точки зрения уравнения концентрационной конвекции трехкомпонентной изотермической смеси не отличаются от соответствующих уравнений термической конвекции бинарной смеси при соответствующей замене уравнения переноса тепла на уравнение для концентрации третьего компонента. Поэтому при соответствующем подборе параметров можно исследовать и конвективную устойчивость трехкомпонентной изотермической смеси, рассматривая адсорбцию одного из компонентов. Для наглядности при расчетах значения чисел Прандтля взяты: *P=1, Pd=2.* Такое соотношение параметров характерно для случая газовой трехкомпонентной изотермической смеси, при этом роль температуры играет концентрация третьего компонента.

Карта устойчивости для случая отсутствия адсорбции в плоскости (R', Rd') показана на рис. 1 (R', Rd' - приведенные числа Рэлея, $k^2 = k_1^2 + k_2^2 = \pi^2$).

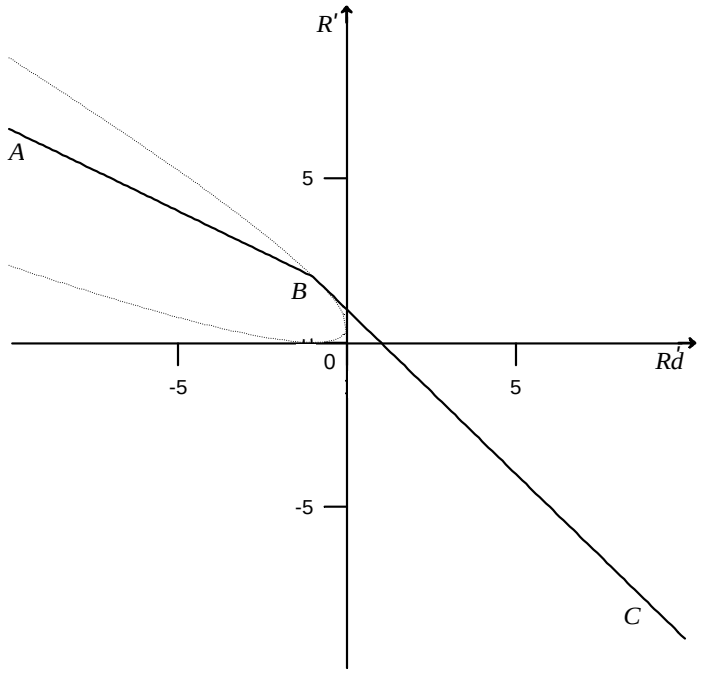


Рис.1. Карта устойчивости в плоскости (R', Rd') и дискриминантная кривая, разделяющая монотонные и колебательные возмущения

Ломаная ABC является границей устойчивости бинарной смеси без учета адсорбции (M=0). Причем при пересечении луча BA имеет место колебательная неустойчивость, а при пересечении луча BC– монотонная. Пунктиром изображена дискриминантная кривая, разделяющая монотонные и колебательные возмущения.

Расчеты показали, что в случае учета неравновесной адсорбции, как и при равновесной [5], условия монотонной устойчивости не изменяются, а граница колебательной устойчивости передвигается (рис 2).

Ломаная MNC является границей устойчивости бинарной смеси с учетом равновесной адсорбции (M=-0.5), в этом случае не учитывается влияние кинетических коэффициентов. Здесь в случае колебательных возмущений при

увеличении температуры смеси адсорбция приводит к повышению критического диффузионного числа Рэлея ($R_d^{'}$). Линии 1,2,3 соответствуют случаям увеличения кинетического коэффициента β'' при неизменном значении параметра M (случай учета неравновесной адсорбции). Таким образом, рост коэффициента β'' приводит к понижению критического числа Рэлея, т.е. облегчается возникновение конвекции (дестабилизация), при этом в пределе получается случай отсутствия адсорбции.

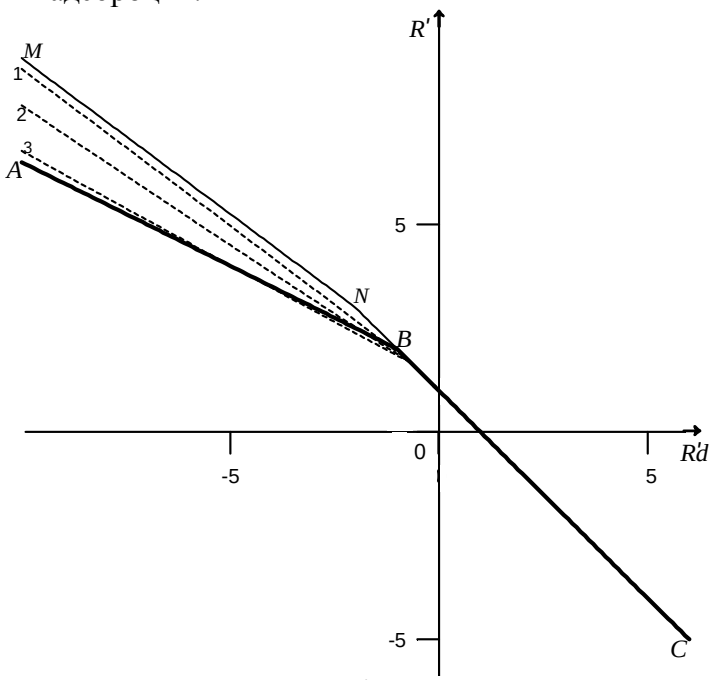


Рис. 2. Карта устойчивости в плоскости (R', Rd') с учетом неравновесной адсорбции (ABC - без учета адсорбции), M=-0.5, α'' =0. Здесь линия (1-3) соответствует β'' =0.2; 0.5; 2

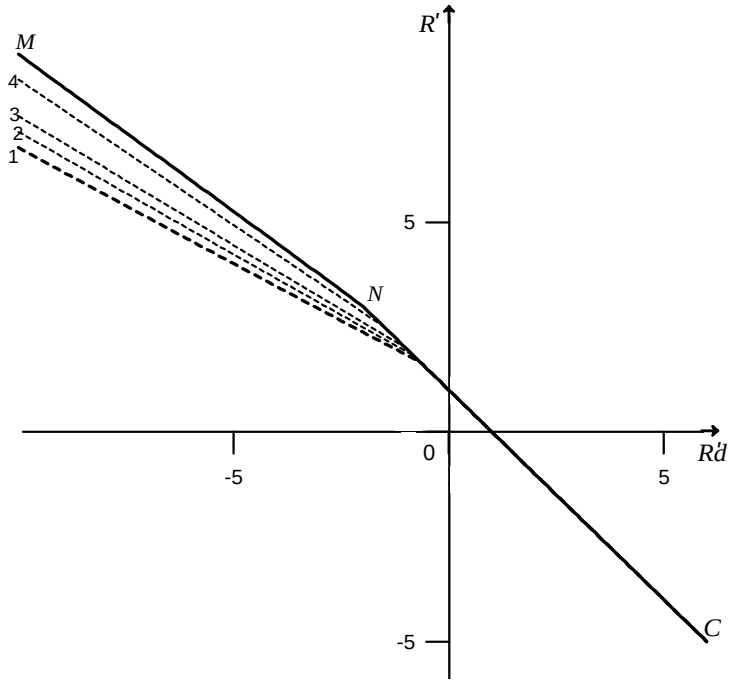


Рис.3. Карта устойчивости с учетом неравновесной адсорбции при M=-0.5, линии (1-4) - при β'' =2 и соответственно: α'' =0; 0.8; 2; 10

Влияние кинетического коэффициента α'' прослеживается на рис. 3. Ломаная MNC является границей устойчивости бинарной смеси с учетом равновесной адсорбции (M=-0.5), линия (1) указывает границу устойчивости смеси при неравновесной адсорбции (β''=2, α''=0). Линии 2, 3, 4 - соответствуют случаям увеличения кинетического коэффициента α'' при неизменных значениях параметров M и β''. Характерное время релаксации неравновесной адсорбции обратно пропорционально α''. Поэтому, как видно из рис.3, рост α'' приводит к увеличению критического числа Рэлея (стабилизация), и в пределе результаты приближаются к случаю равновесной адсорбции.

3. Заключение. Исследовано влияние неравновесной адсорбции примеси на конвективную устойчивость бинарной смеси. Получено, что адсорбция не влияет на условия монотонной устойчивости. В случае колебательных возмущений учет влияния неравновесной адсорбции показал, что с увеличением кинетического коэффициента β'' облегчается возникновение конвекции (дестабилизация), при этом в пределе получается случай отсутствия адсорбции. Рост коэффициента α'' приводит к затруднению возникновения конвекции (стабилизация), и в пределе результаты приближаются к случаю равновесной адсорбции. В общем случае результат зависит от конкуренции кинетических коэффициентов.

Литература:

1. *Бедриковецкий П.Г., Полонский Д.Г., Шапиро А.А.* Анализ конвективной неустойчивости бинарной смеси в пористой среде // Изв. РАН. МЖГ. 1993. №1. С.110-119.
2. *Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М.* Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.:Наука, 1972. 392 с.
3. *Рамазанов М.М.* Устойчивость бинарной смеси в пористом слое при модуляции параметров // Изв. РАН. МЖГ. 1999. №5. С. 118-125.
4. *Булгакова Н.С., Рамазанов М.М.* Конвективная устойчивость горизонтального слоя бинарной смеси при модуляции градиента температуры. //Изв. РАН. МЖГ. 2010. №3. С. 22-32.
5. *Рамазанов М.М., Зульпукарова З.З., Булгакова Н.С.* Влияние адсорбции на конвективную устойчивость бинарной смеси в горизонтальном пористом слое // Вестник ДНЦ. №11. 2001. С.19-23.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В СИСТЕМЕ « ВЕРТИКАЛЬНАЯ СКВАЖИНА – ПРОНИЦАЕМАЯ ГОРНАЯ ПОРОДА»

Абакаров М.А., Абасов Г.М.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: ran_ipg@mail.ru

Рассмотрена задача о теплообмене в системе вертикальная скважина – водоносный горизонт с учетом теплообмена пласта с кровлей и подошвой. Установлены количественные и качественные закономерности зависимости теплового потока в скважину от времени при различных толщинах проницаемого слоя пород и различных перепадах температуры в скважине и невозмущенных горных породах.

Постановка задачи. В вертикальную скважину радиуса r_c закачивается холодная вода с температурой T_c. При этом скважина пересекает высокопроницаемый водоносный пласт толщины h_2. Предполагается, что температура T_c на скважине постоянным, а невозмущенная температура пород $T_П$ растет с глубиной линейно с геотермическим градиентом. Требуется исследовать теплообмен в системе вертикальная скважина проницаемая горная порода с учетом теплообмена пласта с кровлей и подошвой.

1. Математическая формулировка задачи. Будем отсчитывать температуру от температуры скважины T_c. Рассмотрим двухмерную задачу. Направим ось z вдоль прямой проходящей через центр скважины, а ось r перпендикулярно к ней. Запишем математическую задачу, соответствующую описанной модели (рис. 1.).

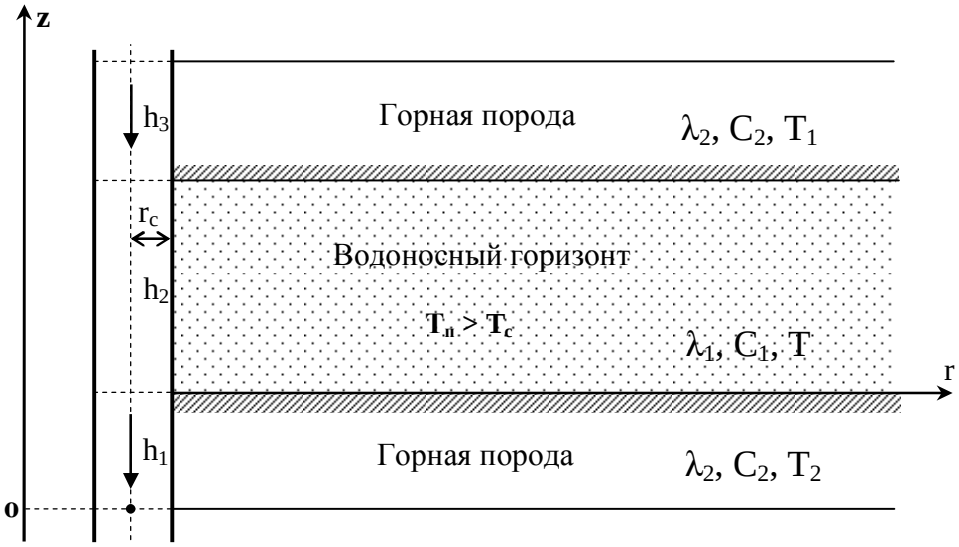


Рис.1. Модель задачи

Уравнение теплопроводности для водоносного горизонта

$$C_1\frac{\partial T(r,z,t)}{\partial t}=\lambda_1\left(\frac{\partial^2 T(r,z,t)}{\partial z^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T(r,z,t)}{\partial r}\right)\right);\ r>r_c;\ h_1<z<h_1+h_2. \qquad (1)$$

где: C_1 - теплоемкость насыщенной пористой среды, λ_1- коэффициент теплопроводности насыщенной пористой среды.

Уравнение теплопроводности для горной породы

$$C_2\frac{\partial T(r,z,t)}{\partial t}=\lambda_2(\frac{\partial^2 T(r,z,t)}{\partial z^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\frac{\partial T(r,z,t)}{\partial r}));\ r>r_c;\ 0<z<h_1;\ h_1+h_2<z<H. \quad (2)$$

где: C_2 - теплоемкость горной породы, λ_2- коэффициент теплопроводности горной породы, $H= h_1+h_2+h_3$;

Граничные условия:

$$T(r_c,z,t)=T_c;\ 0<z<H;$$

$$\underset{r\to\infty}{Lim}[T(r,z,t)-(T_{П}^{0}-G*z)]=0;\ 0<z<H; \quad (3)$$

$$\frac{\partial T(r,0,t)}{\partial z}=\frac{\partial T(r,H,t)}{\partial z}=-G;\ r>r_c.$$

где $G\approx 0.03\frac{K}{м}$ - геотермический градиент;

Условия теплообмена проницаемого слоя с кровлей и подошвой.

$$T_2(r,h_1,t)=T(r,h_1,t);\ \lambda_2\frac{\partial T_2(r,h_1,t)}{\partial z}=\lambda_1\frac{\partial T(r,h_1,t)}{\partial z};\ r>r_c; \quad (4)$$

$$T_1(r,h_1+h_2,t)=T(r,h_1+h_2,t);\ \lambda_2\frac{\partial T_1(r,h_1+h_2,t)}{\partial z}=\lambda_1\frac{\partial T(r,h_1+h_2,t)}{\partial z};\ r>r_c.$$

Введем безразмерные параметры следующим образом:

$$\overline{T}=\frac{T-T_c}{T_{П}^{0}-T_c};\ \bar{z}=\frac{z}{r_c};\bar{r}=\frac{r}{r_c};\ \overline{H}=\frac{H}{r_c};\ \bar{t}=\frac{t}{t_0};\ t_0=\frac{c_1 r_c^2}{\lambda_1};\ \bar{r}_c=1;\ \bar{r}_к=\frac{r_к}{r_c};$$

В безразмерных параметрах постановка задачи имеет вид:

Уравнение теплопроводности для водоносного горизонта

$$\frac{\partial\overline{T}(\bar{r},\bar{z},\bar{t})}{\partial\bar{t}}=\frac{\partial^2\overline{T}(\bar{r},\bar{z},\bar{t})}{\partial\bar{z}^2}+\frac{1}{\bar{r}}\frac{\partial}{\partial\bar{r}}(\bar{r}\frac{\partial\overline{T}(\bar{r},\bar{z},\bar{t})}{\partial\bar{r}}),\ 1<\bar{r}<\bar{r}_к;\ \bar{h}_1<\bar{z}<\bar{h}_1+\bar{h}_2. \quad (5)$$

Уравнение теплопроводности для горной породы

$$\frac{\partial\overline{T}(\bar{r},\bar{z},\bar{t})}{\partial\bar{t}}=b(\frac{\partial^2\overline{T}(\bar{r},\bar{z},\bar{t})}{\partial\bar{z}^2}+\frac{1}{\bar{r}}\frac{\partial}{\partial\bar{r}}(\bar{r}\frac{\partial\overline{T}(\bar{r},\bar{z},\bar{t})}{\partial\bar{r}})),1<\bar{r}<\bar{r}_к;0<\bar{z}<\bar{h}_1;\bar{h}_1+\bar{h}_2<\bar{z}<\overline{H} \quad (6)$$

где : $b=\frac{\lambda_2 C_1}{\lambda_1 C_2}$ - отношение температуропроводностей.

Граничные условия:

$$\overline{T}(1,\bar{z},\bar{t})=0;\ 0<\bar{z}<\overline{H};$$

$$\overline{T}(\bar{r}_к,\bar{z},\bar{t})=1-\overline{G}*\bar{z});\ 0<\bar{z}<\overline{H}; \quad (7)$$

$$\frac{\partial\overline{T}(\bar{r},0,\bar{t})}{\partial\bar{z}}=\frac{\partial\overline{T}(\bar{r},\overline{H},\bar{t})}{\partial\bar{z}}=-\overline{G};\ 1<\bar{r}<\bar{r}_к;$$

где : $\overline{G}=\frac{G*r_c}{T_{П}^{0}-T_c}$.

Условия теплообмена проницаемого слоя с кровлей и подошвой:

$$\overline{T}_2(\bar{r},\bar{h}_1,\bar{t})=\overline{T}(\bar{r},\bar{h}_1,\bar{t});\quad \frac{\partial\overline{T}_2(\bar{r},\bar{h}_1,\bar{t})}{\partial\bar{z}}=\bar{\lambda}\frac{\partial\overline{T}(\bar{r},\bar{h}_1,\bar{t})}{\partial\bar{z}};\ 1<\bar{r}<\bar{r}_к; \quad (8)$$

$$\overline{T}_1(\bar{r},\bar{h}_1+\bar{h}_2,\bar{t})=\overline{T}(\bar{r},\bar{h}_1+\bar{h}_2,\bar{t});$$

$$\frac{\partial\overline{T}_1(\bar{r},\bar{h}_1+\bar{h}_2,\bar{t})}{\partial\bar{z}}=\bar{\lambda}\frac{\partial\overline{T}(\bar{r},\bar{h}_1+\bar{h}_2,\bar{t})}{\partial\bar{z}};\ 1<\bar{r}<\bar{r}_к;$$

где : $\overline{\lambda} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$.

Начальное условие:

$$\overline{T}(0,\bar{r},\bar{z}) = (1-\exp(-\alpha(\bar{r}-\bar{r}_c))) * (1-\overline{G} * \bar{z}); 1 < \bar{r} < \bar{r}_к;\ 0 < \bar{z} < \overline{H}; \qquad (9)$$

2. Метод решения задачи. **З**начение параметра $\bar{r}_к$, заменяющую бесконечность подбиралось достаточно удаленной от скважины, чтобы для рассматриваемого отрезка времени она не влияла на результат. Для построения разностной сетки, прямоугольную область $0 \le \bar{z} \le \overline{H}$, $1 \le \bar{r} \le \bar{r}_к$ разобьем прямыми параллельными осям координат, на прямоугольные ячейки. Обозначим через M – число шагов вдоль оси $\bar{z}$, а через N - число шагов вдоль оси $\bar{r}$. Вдоль оси $\bar{z}$ разбивку области производим равномерной сеткой с шагом $\Delta\bar{z} = \overline{H} / M$. В узловых точках $\bar{z}_i = i\Delta\bar{z};\ i = \overline{0, M}$. Вдоль оси $\bar{r}$ разбивку области производим неравномерной сеткой с шагами $\Delta\bar{r}_j$, $j = \overline{1, N}$, которая сгущается к скважине $\Delta\bar{r}_1 = 0.05$, а вдали от скважины имеет шаг порядка 1. В узловых точках $\bar{r}_0 = 1,\ \bar{r}_j = \bar{r}_0 + \sum_{i=1}^{j} \Delta\bar{r}_i,\ j = \overline{1, N}$. Для численного решения задачи (5-9) нами была использована [1,2] безусловно устойчивая неявная схема переменных направлений (продольно – поперечная схема), имеющая второй порядок аппроксимации по пространственным переменным $\bar{r}, \bar{z}$ и первый порядок аппроксимации по времени $\bar{t}$. Полученные разностные уравнения решены методом продольно – поперечной прогонки на каждом временном шаге [3]. Приводимые расчеты проводились при $\Delta\bar{z} = 1,\ \bar{r}_к = 1500$ с постоянным временным шагом $\Delta\bar{t} = 0.01$, для следующих значений параметров сетки $M = 800,\ N = 1000$. Уменьшение шагов по времени и пространству приводило к изменению результатов менее чем 1%.

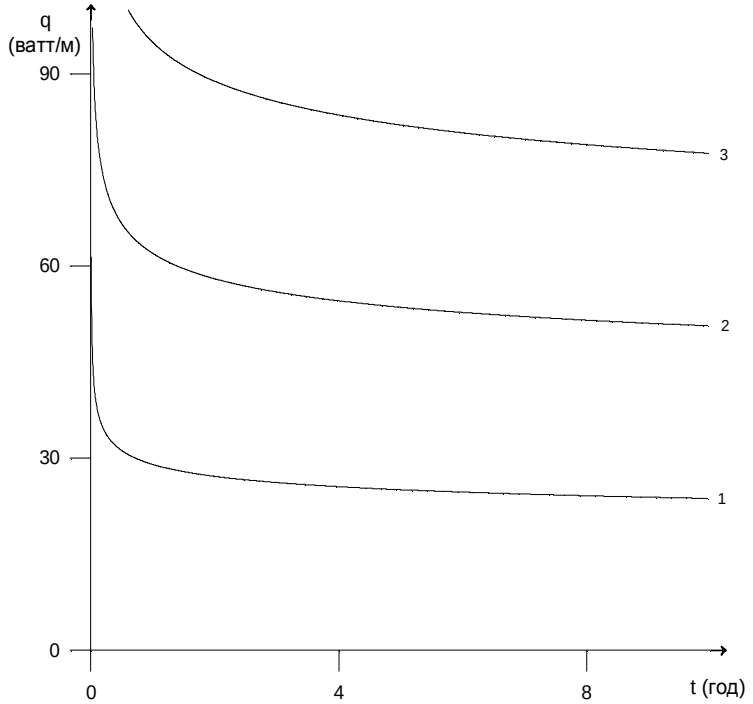


Рис.2. Зависимость потока тепла в скважину (на один метр) от времени при $h_2 = 20\,м$; 1-3- $T_П^0 - T_c$ =10 ^0C; 20 ^0C; 30 ^0C.

При моделировании были использованы значения теплофизических свойств горных пород: водонасыщенный песчаник (C_1=1,93*10^{6}Дж/м^3*К, λ_1 = 2,46 Вт/м*К), мел уплотненный (C_2=1,77*10^{6}Дж/м^3*К, $\lambda_2 = 1{,}02$ Вт/м*К).

Расчеты проводились при следующих значениях параметров:

$r_c = 0{,}1$ м, $r_к = 150$ м, $T_П^0 - T_c = 10\ ^0C;\ 20\ ^0C; 30\ ^0C;$ $h_1 = h_3 = 30$ м; $h_2 = 3$ м; 10 м; 20 м; 50 м.

3. Результаты исследования. На рис.2. показаны зависимости притока тепла в скважину (ватт/м) от времени (год) для пласта толщиной 20 м при различных перепадах температуры в скважине и невозмущенных породах. Из рисунка видно, что рост перепада температуры приводит к заметному увеличению теплового потока в скважину.

На рис.3. показаны зависимости теплового потока в скважину на один метр при $T_П^0 - T_c = 20\ ^0C$ и различных толщинах проницаемого слоя. Из рисунка видно, что приток тепла в скважину слабо зависит от толщины пласта. Так в течение 10 лет разброс теплового потока для $h_2 = 3м; 10м; 20м; 50м$ составляет не более 6-8 %.

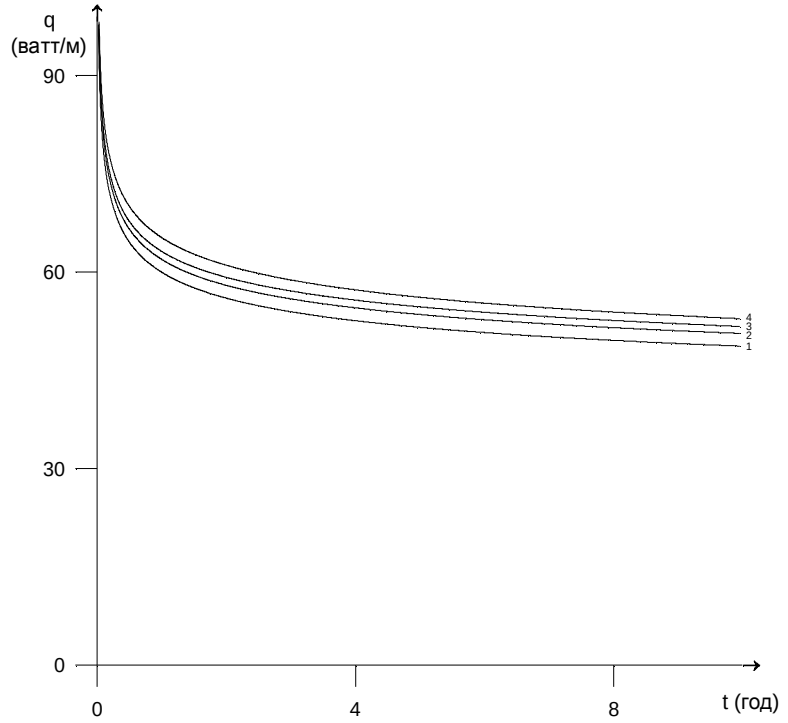


Рис.3 Зависимость потока тепла в скважину (на один метр) от времени при $T_П^0 - T_c = 20\ ^0C$; 1-4- $h_2 = 50м; 20м; 10м; 3м$.

Литература:

1. *Самарский А.А.* Теория разностных схем. М.: Наука, 1977. 656с.
2. *Бахвалов Н.С.* Численные методы. М.: Наука, 1975. 631с.
3. *Самарскй А.А., Николаев Е.С.* Методы решения сеточных уравнений. М.: Наука, 1978, 592с.

ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ РАСТВОРЕННЫХ В ВОДЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ ПО ДАННЫМ ρ,Т-ИЗМЕРЕНИЙ

Джаппаров Т.А., Базаев А.Р.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: Timur507@mail.ru

Методом определения изотермического роста давления в закрытой системе получены температуры начала термической деструкции (разложения) алифатических спиртов (метанол, этанол, 1-пропанол и 1-бутанол) и их водных растворов в зависимости от состава. Показано, что скорость деструкции молекул спиртов зависит от температуры, а растворенных в воде и от их концентрации. Оценены значения кинетических и активационных параметров деструкции чистых и растворенных в воде спиртов в интервале температур 583.15 – 663.15 К.
Ключевые слова: температура, давление, растворы, концентрация, термическая деструкция, кинетические параметры.

Алифатические спирты (метанол, этанол и др.) и их водные растворы в различных агрегатных состояниях являются эффективными тепло - и хладоносителями (рабочими веществами) в энергетических и холодильных установках и экологически чистыми растворителями (экстрагентами) в экстракционных технологиях. Одним из требований, предъявляемых к рабочим веществам и растворителям в этих процессах, является их термическая стабильность – постоянство химического состава и эксплуатационных свойств в течение длительного времени при высоких температурах. В научной литературе приводятся противоречивые результаты исследований термического разложения молекул алифатических спиртов в чистом виде и в водных растворах[1-7]. Результаты исследования термического разложения чистых и растворенных в воде алифатических спиртов (метанола, этанола, 1-пропанола и 1-бутанола), полученные нами методом определения изотермического роста давления в закрытой системе, приведены в работе [8].

В данной работе температуры начала термического разложения растворенных в воде спиртов в зависимости от их концентрации и числа атомов углерода (таблица 1, рис.1) обобщены полиномиальным уравнением вида:

$$T(x) = ax^2 + bx + c\,, \qquad (1)$$

где T-температура, x – мольная доля спирта, a, b, c – коэффициенты

Таблица 1. Температуры начала термического разложения молекул спиртов в их водных растворах

Концентрация спирта, х мол	Вода – метанол	Вода – этанол	Вода – 1-пропанол	Вода – 1-бутанол
1	518.15	528.15	543.15	558.15
0.8	523.15	533.15	548.15	563.15
0.5	533.15	543.15	558.15	573.15
0.2	548.15	558.15	573.15	588.15

Коэффициенты a, b, c уравнения (1), определенные методом наименьших квадратов, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения коэффициентов a, b, c уравнения (1)

Коэф-ты	Вода-метанол	Вода-этанол	Вода–1-пропанол	Вода–1-бутанол
a, K	23.622	23.622	23.622	23.622
b, K	-65.617	-65.617	-65.617	-65.617
c, K	560.263	570.263	585.263	600.263

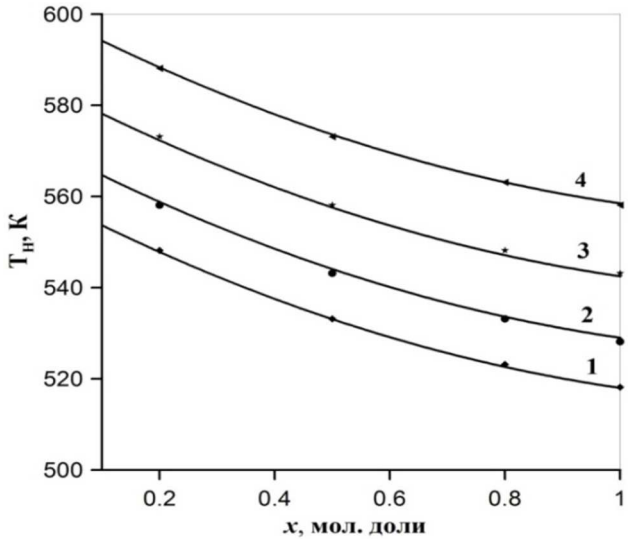


Рис.1. Зависимость температуры начала термического разложения молекул спиртов в их водных растворах от концентрации спирта x: 1 – вода – метанол, 2 – вода – этанол, 3 – вода – 1-пропанол, 4 – вода – 1-бутанол

Как видно из таблицы 2, коэффициенты *a* и *b* постоянны для всех смесей, т.е. не зависят от числа атомов углерода в молекуле спирта, а коэффициент *c* растет в гомологическом ряду. Эта зависимость может быть описана полиномом вида:

$$c(N) = 6.378N^2 + 28.826N + 544.258, \qquad (2)$$

где *c* – коэффициент уравнения (1), *N*-число атомов углерода.

Следовательно, зависимость температур начала термического разложения молекул спиртов в их водных растворах от концентрации и числа атомов углерода может быть рассчитана следующим полиномом:

$$T(x,N) = 23.622x^2 - 65.617x + 6.378\cdot 10^{-3}N^2 + 28.826\cdot 10^{-2}N + 544.258 \qquad (3)$$

Так как реакции термического разложения спиртов относятся к реакциям первого порядка [9-11], то для вычисления константы скорости *k* термического разложения спиртов использовалось выражение [11-13]:

$$dp/d\tau = k\cdot p, \quad k = 1/p \cdot dp/d\tau \qquad (4)$$

где *k* – константа скорости, *p* – начальное давление в системе, *dp/dτ* - изменение давления в единицу времени (скорость реакции).

Характер зависимости изотермического роста давления во времени в чистом и растворенном в воде этаноле демонстрируют рис.2 и 3. Значения *dp/dτ* приведены в таблице 3.

Таблица. 3. Значения роста давления системы во времени при термическом разложении молекул чистого и растворенного в воде этанола

Время τ. мин	Этанол				
	Температура, К				
	T=583.15 K	T=603.15 K	T=623.15 K	T=643.15 K	T=663.15 K
0	13.465	15.972	18.25	21.055	24.011
60	13.51	16.087	18.55	21.825	25.997
120	13.555	16.202	18.85	22.595	27.983
180	13.6	16.317	19.15	23.365	29.969
240	13.645	16.432	19.45	24.135	31.955
300	13.69	16.547	19.75	24.905	33.941

	Вода–этанол, x=0.5				
0	15.112	18.554	21.648	24.851	27.664
60	15.138	18.622	21.823	25.286	28.836
120	15.164	18.69	21.997	25.721	30.008
180	15.19	18.758	22.172	26.156	31.18
240	15.216	18.826	22.346	26.591	32.352
300	15.242	18.894	22.521	27.026	33.524

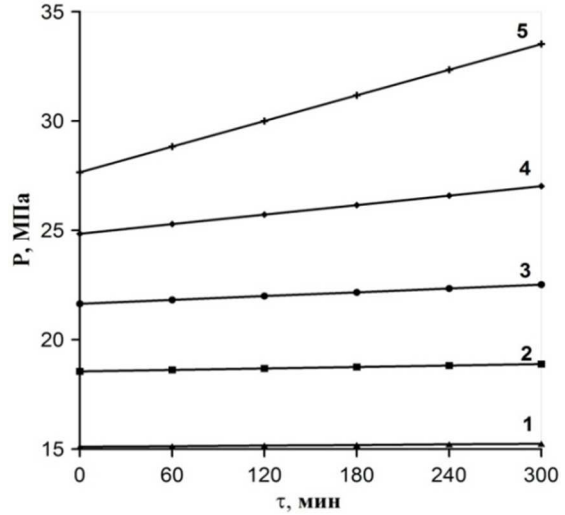


Рис.2. Зависимость изменения давления системы по времени при термическом разложении этанола при различных температурах : 1 – 583.15 К; 2 – 603.15 К; 3 – 623.15 К; 4 – 643.15 К; 5 – 663.15 К

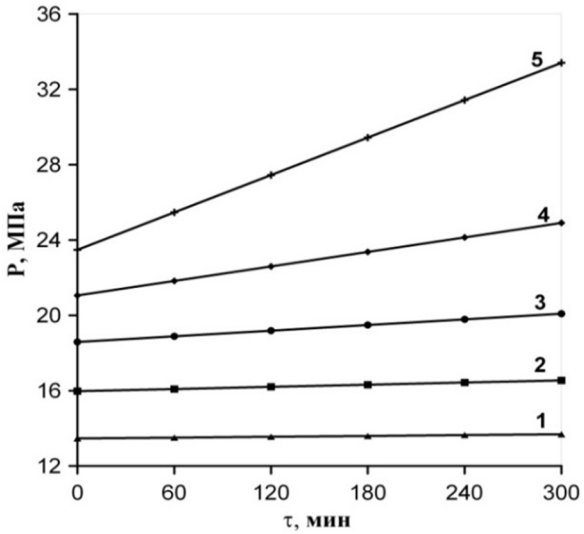


Рис.3. Зависимость изменения давления системы по времени при термическом разложении этанола в его водном растворе (x=0.5) при температурах : 1 – 583.15 К; 2 – 603.15 К; 3 – 623.15 К; 4 – 643.15 К; 5 – 663.15 К.

Используя данные таблицы 3, можно оценить значения энергии активации спиртов по известному соотношению Аррениуса [14,15] (табл.4):

$$k = A \cdot e^{-E/RT}, \quad \ln k = \ln A - E/RT, \qquad (5)$$

где А – предэкспоненциальный множитель; R=8.314 Дж/К·моль; Е – наименьшее количество энергии, которое требуется сообщить системе, чтобы произошла реакция (энергия активации).

Таблица 4. Значения k, E и A для термического разложения чистого и растворенного в воде этанола

T, K	$P\cdot10^6$, Па	dP/dτ, Па/с	k, c^{-1}	$1/T\cdot10^{-3}$, 1/K	lnk, c^{-1}	E, кДж/моль	A, $\cdot10^5$ c^{-1}
Этанол							
583.15	18.241	25.83	$1.42\cdot10^{-6}$	1.715	-13.468		
603.15	21.315	58,33	$2.74\cdot10^{-6}$	1.658	-12.809		
623.15	24.302	133.33	$5.49\cdot10^{-6}$	1.605	-12.113	119	0.577
643.15	27.875	344.44	$1.24\cdot10^{-5}$	1.555	-11.301		
663.15	31.044	843.88	$2.72\cdot10^{-5}$	1.508	-10.513		
Вода-этанол							
583.15	15.112	7.22	$4.78\cdot10^{-7}$	1.715	-14.554		
603.15	18.554	18.89	$1.02\cdot10^{-6}$	1.658	-13.798		
623.15	21.648	48.61	$2.24\cdot10^{-6}$	1.605	-13.009	127.9	1.269
643.15	24.851	120.83	$4.86\cdot10^{-6}$	1.555	-12.234		
663.15	27.664	325.54	$1.18\cdot10^{-5}$	1.508	-11.35		

На рис.4 приведены зависимости lnk от 1/T.

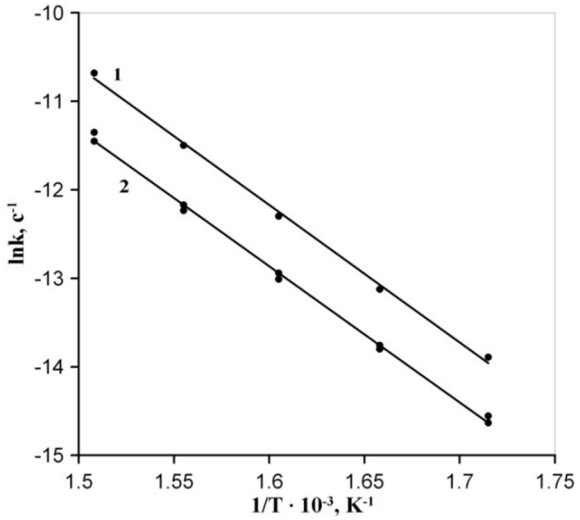


Рис.4. Зависимость значений *lnk* чистого (1) и растворенного в воде этанола (2) от значений 1/T: точки - эксперимент; линии – расчет по (5)

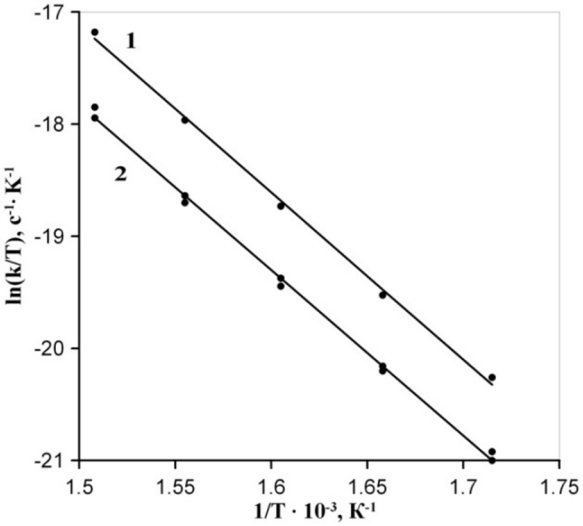


Рис.5. Зависимость значений *lnk/T* чистого (1) и растворенного в воде этанола (2) от значений 1/T: точки - эксперимент; линии – расчет по (6)

По найденным значениям констант скоростей разложения спиртов для различных температур из уравнения Эйринга [15] определены их энтропия $\Delta S^{\neq}$ и внутренняя энергия активации $\Delta U^{\neq}$ (рис.5, табл.5) :

$$\ln(k/T) = \ln(k_b/h) + \Delta S^{\neq}/R - \Delta U^{\neq}/RT \quad (6)$$

где k_b – постоянная Больцмана ($1.38065 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), h – постоянная Планка ($6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/К·моль).

По значениям $\Delta S^{\neq}$ и $\Delta U^{\neq}$ (табл.5) и термодинамическому соотношению [16]

$$\Delta F^{\neq} = \Delta U^{\neq} - T\Delta S^{\neq} \quad (7)$$

рассчитано изменение энергии Гельмгольца активации (табл.5).

Таблица 5. Значения S, U и F для термического разложения чистого и растворенного в воде этанола

T, K	$1/T \cdot 10^{-3}$, 1/K	ln(k/T)	$\Delta S^{\neq}$, Дж/моль·К	$\Delta U^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta F^{\neq}$, кДж/моль
Этанол					
583.15	1.715	-20.258	-187.398		233.281
603.15	1.658	-19.525	-188.347		237.601
623.15	1.605	-18.732	-188.352	124	241.372
643.15	1.555	-17.964	-188.154		245.011
663.15	1.508	-17.178	-187.437		248.299
Вода – этанол					
583.15	1.715	-20.922	-195.04		236.438
603.15	1.658	-20.2	-196.013		240.925
623.15	1.605	-19.444	-196.263	122.7	245.001
643.15	1.555	-18.7	-196.204		248.889
663.15	1.508	-17.847	-194.865		251.925

Поскольку качественный и количественный анализ продуктов термического разложения по техническим причинам нами не проведен, в работе оценено протекание химических реакций и образование возможных продуктов, связанных с термическим распадом молекул спирта, по изменению энергии Гиббса [15,16]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

где ΔH^0 и ΔS^0– стандартные энтальпия и энтропия реакции [17].

При значении давления p, отличном от стандартного (p_0=1атм) изменение энергии Гиббса при давлении p и температуре T согласно (8) может быть представлено в виде [16]

$$\Delta G_T = \Delta G^0 + RT\ln(p/p_0) = \Delta G^0 + RT\ln p \quad (9)$$

По определению изменение энтальпии ΔH_r^0 и энтропии ΔS_r^0 реакции есть [16]

$$\Delta H_r{}^0 = \sum n_{прод}\Delta H_f{}^0(прод) - \sum n_{реаг}\Delta H_f{}^0(реаг),$$
$$\Delta S_r{}^0 = \sum n_{прод}\Delta S_f{}^0(прод) - \sum n_{реаг}\Delta S_f{}^0(реаг), \quad (10)$$

где n – стехиометрический коэффициент вещества, ΔH_f^0, ΔS_f^0 – стандартные значения энтальпии и энтропии образования 1 моль вещества [17].

В таблице 6 приведены значения ΔH_r^0, ΔS_r^0, ΔG^0 и ΔG_T и ряд возможных реакций, которыми может сопровождаться термический распад молекул чистого и растворенного в воде этанола при температуре T=623.15 и соответствующих ей значениях давления.

Таблица 6. Возможные процессы термического распада чистого и растворенного в воде этанола при Т= 623.15 К и соответствующем давлении

Реакции	ΔH_r^0	ΔS_r^0	ΔG^0	ΔG_T
Этанол (p= 18.25 МПа)				
$C_2H_5OH = CH_3CHO + H_2$	69.3	112.82	-1	28.9
$C_2H_5OH + C_2H_5OH = C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$	-23.41	-31.39	-3.85	23.07
$C_2H_5OH = CH_4 + CO + H_2$	50.01	232.42	-94.83	-67.91
$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$	45.8	126.82	-33.28	-6.36
$CH_4 + CO = CH_3CHO$	19.3	119.3	-54.27	-28.13
$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$	-136.9	-120.01	-62.1	38.13
$C_2H_4 + C_2H_5OH = C_2H_5OC_2H_5$	-69.2	-6.83	-64.95	-38.03
Вода-этанол (p= 21.64 МПа)				
$C_2H_5OH = CH_3CHO + H_2$	69.3	112.82	-1	26.84
$C_2H_5OH + C_2H_5OH = C_2H_5OC_2H_5$	-23.41	-31.39	-3.85	23.07
$C_2H_5OH = CH_4 + CO + H_2$	50.01	232.42	-94.83	-66.91
$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$	45.8	126.82	-33.28	-5.36
$CH_4 + CO = CH_3CHO$	19.3	119.3	-54.27	-27.13
$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$	-136.9	-120.01	-62.1	-37.13
$C_2H_4 + C_2H_5OH = C_2H_5OC_2H_5$	-69.2	-6.83	-64.95	-37.03
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	-71.2	-42.5	-44.71	-17.56
$C_2H_5OH + H_2O = CH_4 + CO_2 + H_2$	8.81	189.9	-109.5	-81.58

Как видно, при термическом разложении этанола для реакций дегидрирования и внутримолекулярной дегидратации величина энергии Гиббса ΔG отрицательна при нормальном давлении (1 атм), что говорит о возможности протекания данных процессов. Но при высоких давлениях ΔG повышается и меняет знак на положительный, что означает отсутствие этих реакций при данной температуре. Образование ацетальдегида (CH_3CHO), водорода (H_2) и диэтилового эфира ($C_2H_5OC_2H$) происходит через промежуточные стадии. Также возможно образование продуктов реакций: метан, угарный газ, этилен, этан, вода.

Выводы. Из анализа результатов исследования термического разложения алифатических спиртов в их водных растворах можно сказать следующее:

1. Индивидуальные алифатические спирты менее стабильны по сравнению с растворенными в воде при одинаковых условиях. Температуры начала термического разложения $T_н$ чистых спиртов ниже, чем в их водных растворах, т.е. вода подавляет процесс термического разложения молекул спиртов.
2. Температура начала термического разложения молекул спиртов, растворенных в воде, зависит от их концентрации и числа атомов углерода. С ростом концентрации спиртов $T_н$ уменьшается. $T_н$ исследованных спиртов растет с ростом числа атомов углерода.

Литература:

1. *Никитин Д.Е.* Критические свойства термонестабильных веществ: методы измерений. некоторые результаты. корреляции//ТВТ.– 1998.– Т.36. №2.– С.322-337.
2. *Калафати Д.Д., Рассказов Д.С., Петров Е.К.* Экспериментальное исследование pvt-зависимости этилового спирта//Теплоэнергетика. – 1967. – Т.14.– С. 77-84.
3. *Straty G.C., Palavra A.M., and Bruno T.J.* PVT properties of methanol at temperatures to 300 ^{0}C //Int. J. of Thermophysics.– 1986.– №5. – P.1077 – 1089.
4. *Walter H., David A., Steven J.* Methanol and Ethanol Decomposition in

Supercritical Water //Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 2005. – Vol.219,№ 3. - p. 367 - 378.

5. *Aronowitz D., Naegeli D.W., Glassman I.* Kinetics of the pyrolysis of methanol.// J. Phys. Chem. - 1977. – V. 81. № 25. - P.2555 – 2559.
6. *Juan Li., Kazakov A., Dryer F.L.* Ethanol pyrolysis experiments in a variable pressure flow reactor.// Int. J. of Chemical Kinetics. - 2001.- V.33. № 12. - P.859-867.
7. *Базаев Э.А., Базаев А.Р., Абдурашидова А.А.* Экспериментальное исследование критического состояния водных растворов алифатических спиртов// ТВТ. – 2009. – Т 47. №2. – С. 215-220.
8. *Джаппаров Т.А., Базаев. А.Р.* Исследование термической стабильности водных растворов алифатических спиртов.// Теплофизика и аэромеханика. – 2012. Т.19. № 6. – С. 793-798.
9. *Жоров Ю.М.* Кинетика промышленных органических реакций. М., 1989. С.384.
10. *Fletcher C. J. M.* The Thermal Decomposition of Methyl Alcohol.// Proc. R. Soc. Lond. A – 1934. № 147 – P. 119-128.
11. *Barnard J.A. and Hughes H.W.D.* The pyrolysis of ethanol.// Trans. Faraday Soc. - 1960. № 56 - P. 55 – 63.
12. *Waring C.E., Fekete A.J.* The kinetics of the thermal decomposition of 1,1,1-trifluoroacetone.// Journal of Physical Chemistry – 1970. - V.74. №5. - p.1007 – 1015.
13. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.:Наука, 1974. С.558.
14. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984. С.463.
15. *Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И.* Кинетика химических реакций. М.: МГУ. 1995. С. 351.
16. *Герасимов Я.И.* Курс физической химии. М.: Химия. Том 2. 1973. С.624.
17. *Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия. 1968. С. 471.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ПАРАМЕТРОВ

Карабекова Б.К., Базаев А.Р.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: badji@mail.ru

В работе на основе собственных экспериментальных данных о p, ρ, T, x - зависимостях (x – мольная доля спирта) гомогенных водно-спиртовых (метанол, этанол, н-пропанол) растворов получены коэффициенты полиномиального уравнения состояния вида $Z = 1 + \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j$ в широком диапазоне параметров, где $\omega=\rho/\rho_{кр}$, $\tau=T/T_{кр}$ – приведенная плотность и приведенная температура соответственно. Уравнение описывает экспериментальные данные этих растворов со средней относительной погрешностью: 1.3% – газовой фазы, 3.7% – жидкой фазы, 0.9% – сверхкритического состояния.

Как известно, расчет термодинамических свойств веществ связан с наличием уравнения состояния, адекватно описывающего экспериментальные p, ρ, T - данные. Получено множество эмпирических и полуэмпирических уравнений состояния[1-4], структура которых чаще всего устанавливается на основании исследования конфигурации термодинамической поверхности $(p,\rho,T)_x$. Анализ широко используемых уравнений состояния [5] показал, что полиномиальное уравнение состояния (1) [3,4]

$$Z = p / RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j \text{, откуда } p = RT\rho_m \left[1 + \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j \right], \qquad (1)$$

где: ρ_m – молярная плотность (моль/м^3), $\omega=\rho/\rho_{кр}$, $\tau=T/T_{кр}$ – приведенная плотность и приведенная температура соответственно, $\rho_{кр}$, $T_{кр}$ – критическая плотность и критическая температура, $R=8.314$ Дж/(моль·К) – универсальная (молярная) газовая постоянная, описывает экспериментальные p, ρ, T, x - зависимости водно-спиртовых растворов с меньшей погрешностью, чем остальные. Его формально можно интерпретировать как частный случай вириального уравнения состояния, теоретически обоснованного и представляющего собой бесконечный ряд по степеням плотности. Практическое использование уравнения (1) для описания термических свойств растворов вода–спирт связано с нахождением значений коэффициентов a_{ij} по экспериментальным p, ρ, T, x - данным для различных фаз. Необходимо так же знать значения a_{ij} при переходе от одной фазы к другой.

Данная работа посвящена определению коэффициентов уравнения (1) по экспериментальным p, ρ, T, x - зависимостям исследованных растворов [6,7] обобщенным методом наименьших квадратов [3,4] и описанию их термических свойств.

Диапазон p, ρ, T, x - измерений (термодинамическую поверхность) гомогенного раствора вода–этанол состава $x=0.5$ в двухфазной, однофазной (газовой, жидкой) и сверхкритической области иллюстрирует рис.1. Такая же гладкая форма термодинамической поверхности у всех исследованных растворов.

Как видно из рис.1, термодинамическая поверхность рассматриваемых растворов аналогична термодинамической поверхности индивидуальных жидкостей (вода, спирт), что позволяет использовать уравнение (1) для описания экспериментальных данных растворов этих жидкостей.

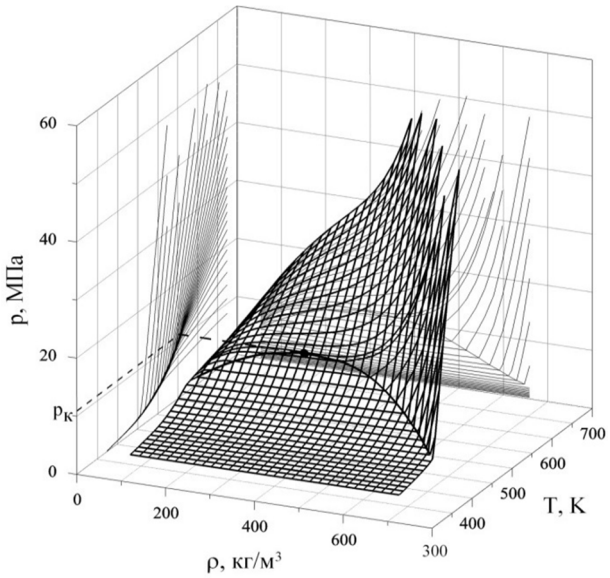


Рис. 1. Зависимость давления от плотности и температурысистемы вода–этанол состава 0.5 мол. доли

Коэффициенты уравнения (1) для сверхкритической области (СКО). Как известно, квадратичный функционал [3,4]

$$S(\bar{A})=\sum_{l=1}^{k}\left[Z_l-z(\omega_l,\tau_l,\vec{a}\right]^2+\lambda_1\cdot\left(z_{кр}-z(1,1,\vec{a})\right)+\lambda_2\cdot\left(-z_{кр}-\frac{\partial z(1,1,\vec{a})}{\partial\omega}\right)+\lambda_3\cdot\left(2z_{кр}-\frac{\partial^2 z(1,1,\vec{a})}{\partial\omega^2}\right), \qquad (2)$$

должен иметь минимальное значение.

Первое слагаемое функционала (2) учитывает экспериментальные данные о факторе сжимаемости $Z(p,\rho,T)_x$; т.е межмолекулярное взаимодействие. Следующие три слагаемые служат для приведения в соответствие уравнения (1) критическим условиям, т.е. $p_{кр}=p(\rho_{кр},T_{кр},\vec{a})$, $(\partial p/\partial\rho)^{к}_{T,x}=0$, $(\partial^2 p/\partial\rho^2)^{к}_{T,x}=0$; $\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3$ – множители Лагранжа.

Для уравнения (1) квадратичный функционал (2) должен выглядеть следующим образом:

$$S(\bar{A})=\sum_{l=1}^{k}\left[Z_l-1-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\omega_l^i/\tau_l^j\right]^2+\lambda_1\cdot\left(z_{кр}-1-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\right)+\lambda_2\cdot\left(-z_{кр}-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}i\cdot a_{ij}\right)+$$
$$+\lambda_3\cdot\left(2z_{кр}-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}i\cdot(i-1)\cdot a_{ij}\right), \qquad (3)$$

Из условия минимума функционала получаем систему $\sum_{i=1}^{m}(1+n_i)+3$ уравнений с $\sum_{i=1}^{m}(1+n_i)+3$ неизвестными:

$$\begin{cases}\dfrac{\partial S(\bar{A})}{\partial a_{fh}}=-2\sum_{l=1}^{k}\left[Z_l-1-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\omega_l^i/\tau_l^j\right]\omega_l^f/\tau_l^h-\lambda_1-\lambda_2\cdot f-\lambda_3\cdot f\cdot(f-1)=0,\\ \dfrac{\partial S(\bar{A})}{\partial\lambda_1}=z_{кр}-1-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}=0,\\ \dfrac{\partial S(\bar{A})}{\partial\lambda_2}=-z_{кр}-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}i\cdot a_{ij}=0,\\ \dfrac{\partial S(\bar{A})}{\partial\lambda_3}=2z_{кр}-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}i\cdot(i-1)\cdot a_{ij}=0,\end{cases} \qquad (4)$$

где $f=1..m,\ h=1..n_f$.

Из (4) рассчитаны коэффициенты a_{ij} уравнения (1) для сверхкритической области (таблица 1)и множители Лагранжа $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$.

Коэффициентов уравнения (1) для жидкой (ЖФ) и газовой (ГФ) фаз. При расчете таблиц термодинамических свойств с помощью уравнений состояния, справедливых в той или иной части однофазной области возникает необходимость согласования функций и их производных на границах областей применения уравнений. Такой подход реализован, например, при создании Международных таблиц термодинамических свойств воды и водяного пара [9]. Поэтому при расчете коэффициентов уравнения состояния (1) для жидкой и газовой фаз в функционал (2) нужно добавить еще несколько слагаемых:

$$S(\overline{A})=\sum_{l=1}^{k}\left[Z_l-z(\omega_l,\tau_l,\vec{a})\right]^2+\sum_{l1=1}^{k1}\left[Z^s_{l1}-z(\omega^s_{l1},\tau^s_{l1},\vec{a})\right]^2+\sum_{l2=1}^{k2}\left[z_{c\phi}(\omega_{l2},\tau_{l2},\overrightarrow{a_{c\phi}})-z(\omega_{l2},\tau_{l2},\vec{a})\right]^2$$
$$+\sum_{l3=1}^{k2}\left[\frac{\partial z_{c\phi}(\omega_{l3},\tau_{l3},\overrightarrow{a_{c\phi}})}{\partial\omega}-\frac{\partial z(\omega_{l3},\tau_{l3},\vec{a})}{\partial\omega}\right]^2+\sum_{l4=1}^{k2}\left[\frac{\partial z_{c\phi}(\omega_{l4},\tau_{l4},\overrightarrow{a_{c\phi}})}{\partial\tau}-\frac{\partial z(\omega_{l4},\tau_{l4},\vec{a})}{\partial\tau}\right]^2+$$
$$\sum_{l6=1}^{k2}\left[\frac{\partial^2 z_{c\phi}(\omega_{l6},\tau_{l6},\overrightarrow{a_{c\phi}})}{\partial\omega^2}-\frac{\partial^2 z(\omega_{l6},\tau_{l6},\vec{a})}{\partial\omega^2}\right]^2+\sum_{l7=1}^{k2}\left[\frac{\partial^2 z_{c\phi}(\omega_{l7},\tau_{l7},\overrightarrow{a_{c\phi}})}{\partial\omega^2}-\frac{\partial^2 z(\omega_{l7},\tau_{l7},\vec{a})}{\partial\omega^2}\right]^2+\quad,\ (5)$$
$$+\lambda_1\cdot(z_{кр}-z(1,1,\vec{a}))+\lambda_2\cdot\left(-z_{кр}-\frac{\partial z(1,1,\vec{a})}{\partial\omega}\right)+\lambda_3\cdot\left(2z_{кр}-\frac{\partial^2 z(1,1,\vec{a})}{\partial\omega^2}\right)+$$
$$+\lambda_4\cdot\left(\left(\frac{dp_s}{dT_s}\right)_{кр}-\frac{\partial p(1,1,\vec{a})}{\partial T}\right).$$

Первые два слагаемые функционала (5) учитывают соответственно экспериментальные данные о факторе сжимаемости $Z(p,\rho,T)_x$ и данные на линии равновесия фаз (кривой сосуществования) [10]. Следующие пять слагаемых учитывают согласование $Z(p,\rho,T)_x$ и ее первой и второй производных на границе с сверхкритической областью. Последние четыре слагаемые включены в функционал для удовлетворения уравнения (1) критическим условиям и правилу Планка-Гиббса $(dp/dT)_{кр}=(\partial p/\partial T)_{\rho_{кр}}$; λ_1, λ_2, λ_3, λ_4 – множители Лагранжа.

Таким образом, функционал (5) для уравнения (1) перепишется следующим образом:

$$S(\overline{A})=\sum_{l=1}^{k}\left[Z_l-1-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\omega_l^i/\tau_l^j\right]^2+\sum_{l1=1}^{k1}\left[Z^s_{l1}-1-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\omega_{l1}^{(s)i}/\tau_{l1}^{(s)j}\right]^2+$$
$$+\sum_{l2=1}^{k2}\left[Z^{c\phi}_{l2}-1-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\omega_{l2}^i/\tau_{l2}^j\right]^2+\sum_{l3=1}^{k2}\left[\frac{\partial Z^{c\phi}_{l3}}{\partial\omega}-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\cdot i\cdot\omega_{l3}^{i-1}/\tau_{l3}^j\right]^2+$$
$$+\sum_{l4=1}^{k2}\left[\frac{\partial Z^{c\phi}_{l4}}{\partial\tau}+\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\cdot j\cdot\omega_{l4}^i/\tau_{l4}^{j+1}\right]^2+\sum_{l5=1}^{k2}\left[\frac{\partial^2 Z^{c\phi}_{l5}}{\partial\omega^2}-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\cdot i\cdot(i-1)\cdot\omega_{l5}^{i-2}/\tau_{l5}^j\right]^2+\quad(6)$$
$$+\sum_{l6=1}^{k2}\left[\frac{\partial^2 Z^{c\phi}_{l6}}{\partial\tau^2}-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\cdot j\cdot(j+1)\cdot\omega_{l6}^i/\tau_{l6}^{j+2}\right]^2+\lambda_1\cdot\left(z_{кр}-1-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\right)+$$

$$+\lambda_2\cdot\left(-z_{кр}-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} i\cdot a_{ij}\right)+\lambda_3\cdot\left(2z_{кр}-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} i\cdot(i-1)\cdot a_{ij}\right)+$$

$$+\lambda_4\cdot\left(\left(\frac{dp_s}{dT_s}\right)_{кр}-R\rho_{кр}(1+\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}(1-j)\cdot a_{ij})\right).$$

Из условия минимума функционала получается система $\sum_{i=1}^{m}(1+n_i)+4$ уравнений с $\sum_{i=1}^{m}(1+n_i)+4$ неизвестными:

$$\begin{cases}
\frac{\partial S(\bar{A})}{\partial a_{fh}}=-2\sum_{l=1}^{k}\left[Z_l-1-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\omega_l^i/\tau_l^j\right]\omega_l^f/\tau_l^h-2\sum_{l1=1}^{k1}\left[Z_{l1}^s-1-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\omega_{l1}^{(s)i}/\tau_{l1}^{(s)j}\right]\omega_{l1}^{(s)f}/\tau_{l1}^{(s)h}-\\
-2\sum_{l2=1}^{k2}\left[Z_{l2}^{c\phi}-1-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\omega_{21}^j/\tau_{l2}^j\right]\omega_{l2}^f/\tau_{l2}^h-2\sum_{l3=1}^{k2}\left[\frac{\partial Z_{l3}^{c\phi}}{\partial\omega}-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\cdot i\cdot\omega_{l3}^{i-1}/\tau_{l3}^j\right]\cdot f\cdot\omega_{l3}^{f-1}/\tau_{l3}^h-\\
-2\sum_{l4=1}^{k2}\left[\frac{\partial Z_{l4}^{c\phi}}{\partial\tau}+\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\cdot j\cdot\omega_{l4}^i/\tau_{l4}^{j+1}\right]\cdot h\cdot\omega_{l4}^f/\tau_{l4}^{h-1}-2\sum_{l5=1}^{k2}\left[\frac{\partial^2 Z_{l5}^{c\phi}}{\partial\omega^2}-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\cdot i\cdot(i-1)\cdot\omega_{l5}^{i-2}/\tau_{l5}^j\right]\cdot\\
\cdot f(f-1)\cdot\omega_{l5}^{f-2}/\tau_{l5}^h-2\sum_{l6=1}^{k2}\left[\frac{\partial^2 Z_{l6}^{c\phi}}{\partial\tau^2}-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}\cdot j\cdot(j+1)\cdot\omega_{l6}^i/\tau_{l6}^{j+2}\right]\cdot h(h-1)\cdot\omega_{l6}^f/\tau_{l6}^{h-2}-\\
-\lambda_1-\lambda_2\cdot f-\lambda_3\cdot f\cdot(f-1)-\lambda_4\cdot R\rho_{кр}\cdot(1-h)=0,\\
\frac{\partial S(\bar{A})}{\partial\lambda_1}=z_{кр}-1-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}a_{ij}=0,\\
\frac{\partial S(\bar{A})}{\partial\lambda_2}=-z_{кр}-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}i\cdot a_{ij}=0,\\
\frac{\partial S(\bar{A})}{\partial\lambda_3}=2z_{кр}-\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}i\cdot(i-1)\cdot a_{ij}=0,\\
\frac{\partial S(\bar{A})}{\partial\lambda_4}=\left(\frac{dp_s}{dT_s}\right)_{кр}-R\rho_{кр}(1+\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i}(1-j)\cdot a_{ij})=0.
\end{cases}\qquad(7)$$

Из (7) рассчитаны коэффициенты a_{ij} уравнения (1) для жидкой и газовой фаз(таблица 1) и множители Лагранжа λ_1, λ_2, λ_3, λ_4.

Таблица 1. Значения коэффициентов a_{ij} уравнения (1)

СКО	ЖФ	ГФ
Вода – метанол, *x=0.5*		
a_{10}= 5.45344875818298	a_{10}= 7.451496095975519	a_{10}= 5.724422775341179
a_{20}= -9.41081380249708	a_{20}= -28.8338895974395	a_{20}= -13.44275129879589
a_{30}= 1.87114556180391	a_{30}= 61.348068424595674	a_{30}= 18.81436530609563
a_{40}= 15.8402454020788	a_{40}= -70.47023107890853	a_{40}= -14.711369330266965
a_{50}= -19.1967426530728	a_{50}= 45.14243200475416	a_{50}= 5.939986970209492
a_{60}= 6.83209450023601	a_{60}= -15.866072479606698	a_{60}= -0.9353263522731866
a_{11}= -7.10115830098305	a_{70}= 2.809882605825319	a_{11}= -7.445863678458868
a_{21}= 8.89433996597421	a_{80}= -0.18984914908364106	a_{21}= 13.579671934669584
a_{31}= 1.41753978049469	a_{11}= -9.268364025525413	a_{31}= -17.23543726619744
a_{41}= -19.5391227646973	a_{21}= 30.076383147205995	a_{41}= 12.95872955683728
a_{51}= 20.970171647849	a_{31}= -63.672379000404675	a_{51}= -5.174557206526237
a_{61}= -7.14179574819687	a_{41}= 75.32347631538556	a_{61}= 0.8175290964514862
a_{12}= 0.35573689583845	a_{51}= -50.52716389297426	a_{12}= 0.35580440741119607
a_{22}= 0.000115671486272788	a_{61}= 18.97614697782397	
	a_{71}= -3.7047552444694287	
	a_{81}= 0.2917121846373545	
	a_{12}= 0.3493817085503448	
	a_{22}= 0.01712812810483857	
	a_{32}= -0.0081982099484199	
Вода – метанол, *x=0.8*		

a_{10}= 2.20913400611088	a_{10}= -2.69856955482494	a_{10}= 3.2871308691888
a_{20}= 19.1800249148155	a_{20}= 41.4819358323293	a_{20}= 2.97109492314021
a_{30}= -88.5043564859002	a_{30}= -89.0569980960642	a_{30}= -18.6892150133742
a_{40}= 156.226207889413	a_{40}= 78.2053933147387	a_{40}= 26.7297790594222
a_{50}= -126.883515110496	a_{50}= -30.5730480300642	a_{50}= -17.9184940113978
a_{60}= 39.3021899892463	a_{60}= 4.20394743739806	a_{60}= 5.92676792061997
a_{11}= -3.59757344772359	a_{70}= 0.0998671855663626	a_{70}= -0.777302834465419
a_{21}= -22.4521446609003	a_{11}= 6.92759069505595	a_{11}= -4.79123395201908
a_{31}= 99.2804112403265	a_{21}= -81.6429859383851	a_{21}= -5.05305079344546
a_{41}= -169.546445972969	a_{31}= 170.451421106295	a_{31}= 25.887454287526
a_{51}= 134.647050241032	a_{41}= -149.405694319187	a_{41}= -35.5245095155424
a_{61}= -41.0711428657225	a_{51}= 59.5987546165568	a_{51}= 23.4045921468467
a_{12}= 0.445834436837889	a_{61}= -8.93461739807487	a_{61}= -7.66339444168282
	a_{12}= -5.37636909430295	a_{71}= 1.00014623542225
	a_{22}= 38.9492985520851	a_{12}= 0.445909293830684
	a_{32}= -76.7954887072321	
	a_{42}= 65.9967774298833	
	a_{52}= -26.0821299560674	
	a_{62}= 3.88658909836258	
Вода – этанол, *x=0.2*		
a_{10}= 3.88158851157697	a_{10}= 7.07869162156583	a_{10}= 6.65462694261267
a_{20}= -3.80390478775467	a_{20}= -27.1214882485636	a_{20}= -41.8165403469849
a_{30}= 6.87777783279234	a_{30}= 55.0200332730814	a_{30}= 167.635796595984
a_{40}= -14.5983755132547	a_{40}= -57.0009118963206	a_{40}= -342.731296584532
a_{50}= 20.1255737087326	a_{50}= 31.8190577847871	a_{50}= 381.59012902804
a_{60}= -17.3745970885701	a_{60}= -9.08849113316643	a_{60}= -235.368398127286
a_{70}= 8.28472211887733	a_{70}= 1.04517590221248	a_{70}= 75.6989888921437
a_{80}= -1.64679214356176	a_{11}= -8.62044663202946	a_{80}= -9.91116570806092
a_{11}= -5.43718425099888	a_{21}= 25.6652817321762	a_{11}= -8.25133012396365
a_{21}= 2.20211792406776	a_{31}= -50.3707121938276	a_{21}= 40.9464481990292
a_{12}= 0.436132478724662	a_{41}= 51.260525171387	a_{31}= -164.948314283261
a_{22}= 0.312381018730424	a_{51}= -28.2451235851797	a_{41}= 340.150469451495
	a_{61}= 7.96643310244326	a_{51}= -380.797100775974
	a_{71}= -0.903366993331129	a_{61}= 235.612162766997
	a_{12}= 0.431237088273179	a_{71}= -75.9073795661655
	a_{22}= 0.323544815854321	a_{81}= 9.94751631355183
		a_{12}= 0.431144233970032
		a_{22}= 0.323682901769648
Вода – этанол, *x=0.5*		
a_{10}= 3.78037457963183	a_{10}= 0.883130448525931	a_{10}= 3.89367768218945
a_{20}= -9.27274071669884	a_{20}= 21.8211489010474	a_{20}= -11.0274290052669
a_{30}= 24.7695663523921	a_{30}= -67.7522052863912	a_{30}= 32.6246360088732
a_{40}= -35.6373779665132	a_{40}= 83.2886455321052	a_{40}= -51.6207151890031
a_{50}= 24.131584568816	a_{50}= -49.1245714701046	a_{50}= 41.1177132737701
a_{60}= -6.22403120480387	a_{60}= 13.705708298745	a_{60}= -15.7507712930358
a_{11}= -5.14624821199407	a_{70}= -1.41442369862412	a_{70}= 2.32033559870289
a_{21}= 8.22925156718783	a_{11}= -4.67192128283401	a_{11}= -5.28573949226427
a_{31}= -23.7025165472665	a_{21}= -9.91565346948535	a_{21}= 9.77882960012516
a_{41}= 40.0681375764601	a_{31}= 52.0303490497203	a_{31}= -28.6223257297008
a_{51}= -31.6849419691512	a_{41}= -76.4289798075437	a_{41}= 47.3622939189662
a_{61}= 9.54512948730323	a_{51}= 49.6154673423365	a_{51}= -38.8155638294171
a_{12}= 0.477190572171715	a_{61}= -14.5560398725868	a_{61}= 15.1202667296498
a_{22}= -1.0519422156494	a_{71}= 1.51547571797134	a_{71}= -2.24909168023128
a_{32}= 5.53642146199399	a_{12}= 2.84137194692711	a_{12}= 0.421735499440215
a_{42}= -12.1568606696803	a_{22}= -13.3765635421941	
a_{52}= 11.8952511296233	a_{32}= 20.3845308006203	
a_{62}= -4.28839570102476	a_{42}= -12.0232499494017	
	a_{52}= 2.44563243396404	
Вода – этанол, *x=0.8*		
a_{10}= 3.8548653762279	a_{10}= 4.19318113230769	a_{10}= 3.95963535350226
a_{20}= -4.06255202725096	a_{20}= -7.94989729467422	a_{20}= -5.5809325087325
a_{30}= 4.58745456987437	a_{30}= 18.3493783603705	a_{30}= 10.7465006544898
a_{40}= -14.4592422092266	a_{40}= -37.3631377561188	a_{40}= -25.4674341314825
a_{50}= 25.3033763346636	a_{50}= 46.1257645536118	a_{50}= 35.7859393886143
a_{60}= -19.0327994019302	a_{60}= -30.9897234037529	a_{60}= -25.8767400702949
a_{70}= 5.29480190963786	a_{70}= 10.5427855095058	a_{70}= 9.19363596328782
a_{11}= -4.15091727176396	a_{80}= -1.42257054418126	a_{80}= -1.27486322730752

a_{21}= -5.64546821160927	a_{11}= -4.56365699487008	a_{11}= -4.39300358332329
a_{31}= 28.3816089132934	a_{21}= -0.558370435106472	a_{21}= -2.25592206221739
a_{41}= -40.1562987309281	a_{31}= 8.58050222783896	a_{31}= 13.9203064290397
a_{51}= 25.4404080205196	a_{41}= -3.33190211136751	a_{41}= -11.5431659073373
a_{61}= -6.32056427717212	a_{51}= -11.2813508590248	a_{51}= -4.23552949100294
a_{71}= 0.0202106405432331	a_{61}= 13.772121075986	a_{61}= 10.3140805051842
a_{12}= 0.203692853935878	a_{71}= -5.96401826836828	a_{71}= -5.05334522944826
a_{22}= 0.000322929683953972	a_{81}= 0.915902437649313	a_{81}= 0.81588544379656
	a_{12}= 0.203634310484877	a_{12}= 0.203851891730496
	a_{22}= 0.000257478207833388	
Вода – н-пропанол, *x=0.2*		
a_{10}= 4.41343593356759	a_{10}= 6.04254387341037	a_{10}= 4.62669960739478
a_{20}= 0.336465339155413	a_{20}= -10.9795421554595	a_{20}= -3.1889319810471
a_{30}= -19.6289715269473	a_{30}= 9.27486152975157	a_{30}= -2.59435226745235
a_{40}= 41.6453466390326	a_{40}= -3.57363141936966	a_{40}= 3.8140538832605
a_{50}= -44.7212886705829	a_{50}= 0.808949691985159	a_{50}= -1.17273528691449
a_{60}= 25.4720861353428	a_{60}= -0.136108354434198	a_{60}= 0.0617902452352686
a_{70}= -5.97047114229246	a_{70}= 0.00383667334594172	a_{11}= -6.3487573147542
a_{11}= -6.05445657065276	a_{11}= -8.34781463473777	a_{21}= 2.99579094760224
a_{21}= -1.36894774495655	a_{21}= 13.2048289140709	a_{31}= 4.40932881665939
a_{31}= 24.5912535950477	a_{31}= -9.87580105618928	a_{41}= -5.62083081924211
a_{41}= -49.9300329624056	a_{41}= 2.41821213082969	a_{51}= 1.92718909291886
a_{51}= 53.2031486724799	a_{12}= 1.11396882368281	a_{61}= -0.174522433741052
a_{61}= -30.4849499876599	a_{22}= -2.42820330700048	a_{12}= 0.529959740823789
a_{71}= 7.23202461602833	a_{32}= 2.45233259302189	
a_{12}= 0.529868715772187	a_{42}= -0.713751072163923	
a_{22}= 0.000171189814360334		
Вода – н-пропанол, *x=0.5*		
a_{10}= 4.35546609477074	a_{10}= 3.21564346504151	a_{10}= 4.40606092478535
a_{20}= -5.63936026883569	a_{20}= 1.03864654325338	a_{20}= -6.3699162903453
a_{30}= 3.22748017085109	a_{30}= -7.19172991839956	a_{30}= 6.18518565270566
a_{40}= 1.18951348357256	a_{40}= 6.44199504075277	a_{40}= -3.91958519663673
a_{50}= -2.28168572722269	a_{50}= -1.85713904912995	a_{50}= 1.78367385945656
a_{60}= 0.817514918090253	a_{60}= 0.0170724008337648	a_{60}= -0.467976695282882
a_{11}= -5.69973895879027	a_{70}= 0.0467813164153418	a_{70}= 0.0512372575071857
a_{21}= 4.59247556723704	a_{11}= -3.60533396957902	a_{11}= -5.75843046948568
a_{31}= -0.0126816845545595	a_{21}= -7.86776717024552	a_{21}= 5.37928049885502
a_{41}= -4.06564282860723	a_{31}= 20.6619973960574	a_{31}= -2.89179334975521
a_{51}= 3.35038050298625	a_{41}= -17.3632940254049	a_{41}= 0.50201134986777
a_{61}= -0.934222245751451	a_{51}= 6.07472577719332	a_{12}= 0.377421068048902
a_{12}= 0.377573506054565	a_{61}= -0.754439910583575	
a_{22}= 0.0000960799200221395	a_{12}= -0.601301295780166	
	a_{22}= 5.92547919566613	
	a_{32}= -10.3655297272928	
	a_{42}= 7.71261181240797	
	a_{52}= -2.55793932331808	
	a_{62}= 0.306690051832564	
Вода – н-пропанол, *x=0.8*		
a_{10}= 4.52880592524583	a_{10}= 4.43289671817447	a_{10}= 4.06453072719149
a_{20}= -6.90840914633066	a_{20}= -4.80786174328542	a_{20}= -1.56207550606468
a_{30}= 12.5877277732974	a_{30}= 3.18962792281348	a_{30}= -5.27734548755065
a_{40}= -18.2068069141353	a_{40}= -0.0264539047061491	a_{40}= 10.0635960256159
a_{50}= 17.4539748097313	a_{50}= -0.892623080153997	a_{50}= -7.08684365865135
a_{60}= -9.39779063985916	a_{60}= 0.375601636428089	a_{60}= 2.29241141420951
a_{70}= 2.16310597375003	a_{70}= -0.0375263343308994	a_{70}= -0.274588196744499
a_{11}= -6.35914302436107	a_{11}= -6.37163820328162	a_{11}= -5.99696612808739
a_{21}= 3.7674778148379	a_{21}= 3.19454127894642	a_{21}= -0.323407649068891
a_{31}= -1.37404601477109	a_{31}= 1.74834375376384	a_{31}= 11.2102449597484
a_{12}= 1.00719090938046	a_{41}= -5.47295368588629	a_{41}= -16.9361077791574
a_{22}= -0.00172345917496192	a_{51}= 4.08251430851877	a_{51}= 11.2009121503053
a_{32}= 0.00235052966751151	a_{61}= -1.32997996413171	a_{61}= -3.55224236415428
	a_{71}= 0.157354421296182	a_{71}= 0.433700060063515
	a_{12}= 0.972751710843513	a_{12}= 1.0068959696231
	a_{22}= 0.0927103928665243	
	a_{32}= -0.0445906905969862	

В Таблице 2 приведены средние относительные погрешности рассчитанных значений давления по уравнению (1) от экспериментальных (δ, %) для всех исследованных растворов, а также значения функционала (3) (S_1) для сверхкритической области и функционала (6) (S_2) для жидкой и газовой фаз.

Таблица 2. Средняя относительная погрешность рассчитанных значений давления по уравнению (1) от экспериментальных

Название системы	СКО		ЖФ		ГФ	
	δ, %	S_1	δ, %	S_2	δ, %	S_2
Вода – метанол, *x=0.5*	1.50	0.003999	3.09	0.003987	1.11	0.0167536
Вода – метанол, *x=0.8*	0.67	0.001955	3.10	0.016789	1.49	0.062901
Вода – этанол, *x=0.2*	0.49	0.000196	1.68	0.002439	1.01	0.207067
Вода – этанол, *x=0.5*	0.91	0.004216	3.59	0.018661	1.17	0.019795
Вода – этанол, *x=0.8*	0.90	0.005536	1.71	0.001421	1.11	0.026101
Вода – н-пропанол, *x=0.2*	0.91	0.001931	4.73	0.040644	2.45	0.023854
Вода – н-пропанол, *x=0.5*	0.68	0.000806	4.43	0.005146	0.85	0.002107
Вода – н-пропанол, *x=0.8*	0.79	0.002779	6.88	0.013968	1.20	0.017944

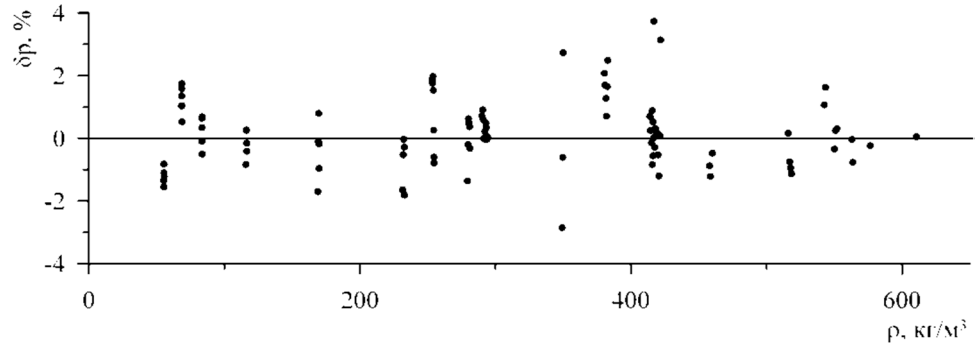


Рис.2. Относительное отклонение расчетных величин давления от экспериментальных для раствора вода–этанол состава 0.5 мол.доли (СКО)

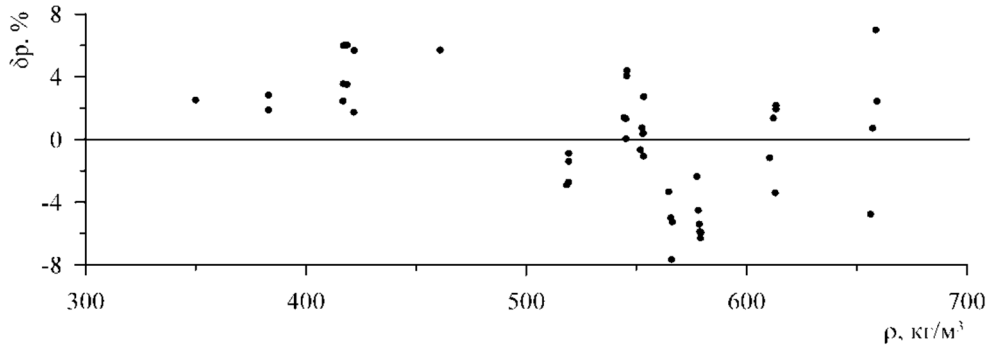


Рис. 3. Относительное отклонение расчетных величин давления от экспериментальных для раствора вода–этанол состава 0.5 мол. доли (ЖФ)

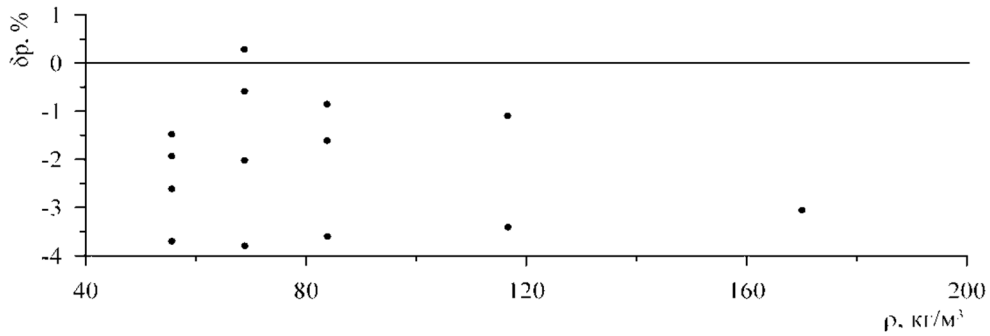


Рис.4. Относительное отклонение расчетных величин давления от экспериментальных для раствора вода–этанол состава 0.5 мол. доли (ГФ)

Вывод. Как видно из рис.2-4 и таблицы 2, уравнение состояния (1) может быть использовано для инженерных расчетов термодинамических свойств водно-спиртовых растворов в широком диапазоне параметров.

Литература:

1. *Новиков И.И.* Уравнения состояния газов и жидкостей. М.: Наука. 1975. 263.с.
2. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии / Пер. с англ. под ред. В.С.Бескова. В 2-х ч. Ч.1. М.: Мир. 1989. 304с.
3. *Сычев В.В., Вассерман А.А. и др.* Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов. 1977. 352 с.
4. *Вукалович М.П., Алтунин В.В., Спиридонов Г.А.* ТВТ. 1967. Т.5. №2. С.265.
5. *Базаев А.Р., Карабекова Б.К., Абдурашидова А.А.* СКФ. Теория и практика. 2013. Т8. №2. С. 11-37.
6. *Bazaev.A.R., Abdulagatov I.M., Bazaev E.A., Abdurashidova A.A.* Chem. Therm. 2007. V. 39. P. 385.
7. *Базаев А.Р., Базаев Э.**А.*** ТВТ. 2004. Т. 42. № 6. С. 885.
8. *Александров А.А., Григорьев Б.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Издательство МЭИ. 1999.168 с.
9. *Базаев А.Р., Базаев Э.А.* СКФ. 2010. Т. 5. № 3. С. 15.

ВЯЗКОСТЬ И ТЕКУЧЕСТЬ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ

Магомедов М. М–Ш.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39-а; e-mail:6242@mail.ru

Получены значения по обобщенной формуле вязкости воды и водных растворов солей в интервалах температур 333–473 К и давлений 0.1–400 МПа для воды, а для солей до 100 МПа. Исследовав найденные значения, установлено несколько важных выводов, указывающих на поведение одно и двух валентных солей в зависимости от температуры, давления, концентрации и их а.е.м..

Информация о теплофизических свойствах водных растворов солей необходима при добыче и эксплуатации подземных геотермальных вод, при создании энергетического оборудования для ГеоТЭС и для различных отраслей химической промышленности.

На основе анализа данных плотности, вязкости чистой воды и экспериментальных данных о динамической вязкости водных растворов солей различных авторов, представлена нами [1] новая обобщённая формула (1), с помощью которой можно получить значения вязкости (мкПа · с) водных растворов солей в интервалах температур 333 – 473 К, давлений 0,1 – 100 МПа и концентраций 0 – 25 % масс. – при наличии данных вязкости вблизи линии насыщения. Формула имеет вид

$$\eta_{(P,T,c)} = \eta_{(P_s,T,c)}\left[\left(1{,}700\frac{\rho^{в}_{(P,T)}}{\rho^{в}_{(P_s,T)}} - 0{,}7000\right) - 2{,}500\times10^{-8}PTc\right] + 1{,}600\times10^{-4}\frac{P^{p}T^{p}}{P_1T_1}, \qquad (1)$$

а для чистой воды $c = 0$ формула примет вид

$$\eta_{(P,T)} = \eta_{(P_s,T)}\left(1{,}700\frac{\rho^{в}_{(P,T)}}{\rho^{в}_{(P_s,T)}} - 0{,}7000\right) + 1{,}600\times10^{-4}\frac{P^{в}T^{в}}{P_1T_1}, \qquad (2)$$

где $\eta_{(P,T,c)}$ – коэффициент динамической вязкости раствора (мкПа · с) при давлении P (МПа), температуре T (К) и концентрации c (% масс.); $\eta_{(P_s,T,c)}$ – вязкость раствора вблизи линии насыщения при P_s, T и c, здесь P_s –давление на линии насыщения, которое в зависимости от температуры(333–473 К) может быть таким $0{,}1 \le P_s \le 2{,}0$ МПа.; $\rho_{(P,T)}$, $\eta_{(P,T)}$ – плотность и вязкость чистой воды при P и T; $\rho_{(P_s,T)}$, $\eta_{(P_s,T)}$ – плотность и вязкость воды вблизи линии насыщения при P_s и T; P_1= 1 МПа; T_1 = 1 К; Верхние индексы в формулах означают: в – вода, р – раствор.

По обобщенной формуле (1) получены нами значения динамической вязкости воды и различных водно-солевых систем в интервалах температур 333–473 К, давлений 0,1 – 100 МПа и концентраций 0 – 25 % масс. [1]. Отклонение рассчитанных значений вязкости водно-солевых систем по формуле (1) от экспериментальных данных различных авторов составило менее 1,5 %.

Коэффициент текучести определялся по формуле $f = 1 / \eta$, $Па^{-1} \cdot с^{-1}$, где η – динамическая вязкость.

В данной работе представлены значения текучести чистой воды в интервалах давлений Ps – 400 МПа и температур 333 – 473 К и значения

текучести водно-солевых систем: $NaCl + H_2O$, $Ca(NO_3)_2 + H_2O$ и $Mg(NO_3)_2 + H_2O$ в интервалах давлений *Ps* – 100 МПа, температур 348 – 473 К и концентрации 5 и 20 % масс.

Знания о текучести воды и водно-солевых систем необходимы для оптимизации процессов при добыче и эксплуатации геотермальных вод.

Таблица 1. Текучесть чистой воды ($Па^{-1} \cdot с^{-1}$)

P	Текучесть воды ($Па^{-1} \cdot с^{-1}$) при *T*, К				
МПа	333,15	348,15	373,15	423,15	473,15
Ps = 2	2150,5	2646,2	3548,6	5479,5	7446,0
20	2118,6	2599,4	3478,3	5330,5	7173,6
40	2085,1	2554,9	3410,6	5200,2	6930,0
60	2057,6	2516,4	3351,2	5081,3	6715,9
80	2023,5	2476,4	3294,8	4970,2	6523,2
100	1996,6	2441,4	3240,4	4866,2	6349,2
120		2406,1	3192,8	4771,0	6192,0
140		2374,2	3143,7	4683,3	6045,9
160		2344,7	3098,9	4599,8	5910,2
180		2316,4	3059,0	4518,8	5790,4
200		2288,3	3019,3	4446,8	5668,9
220		2262,4	2980,6	4378,3	5555,6
240		2236,1	2942,9	4312,2	5452,6
260		2211,9	2908,7	4246,3	5359,1
280		2190,1	2875,2	4185,9	5265,9
300		2166,8	2842,2	4128,8	5181,3
320		2144,1	2810,6	4075,0	5099,4
340		2123,6	2783,2	4025,8	5022,6
360		2103,9	2754,8	3971,4	4943,2
380		2084,2	2726,3	3923,1	4875,7
400		2065,7	2699,1	3876,0	4803,1

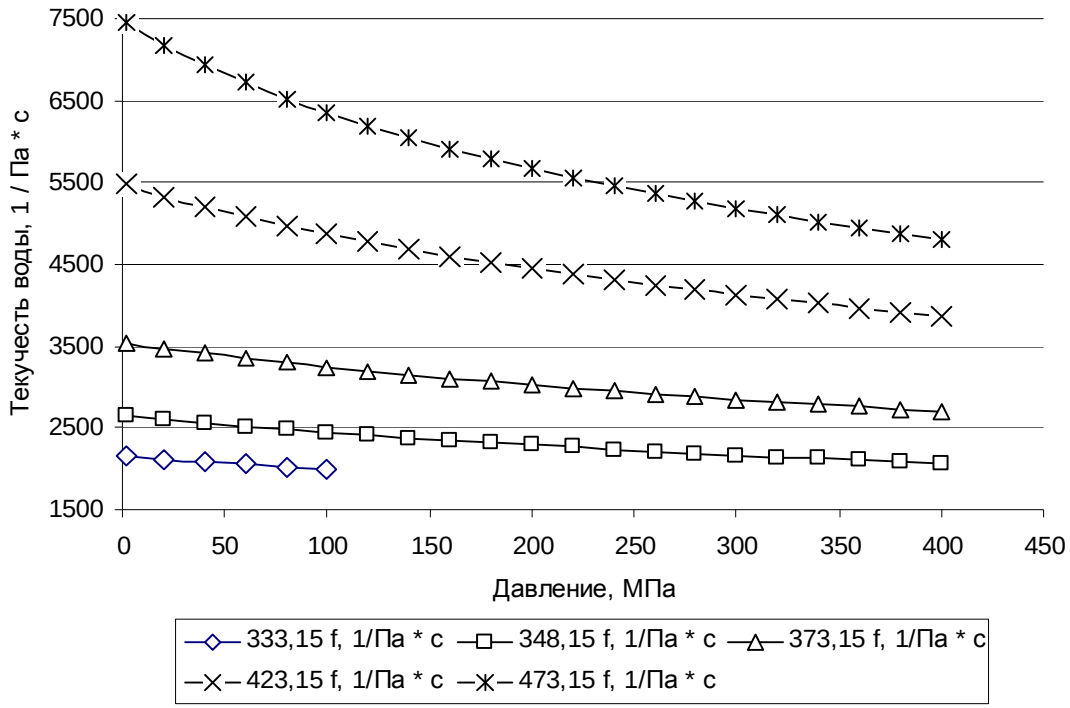


Рис.1. Текучесть чистой воды

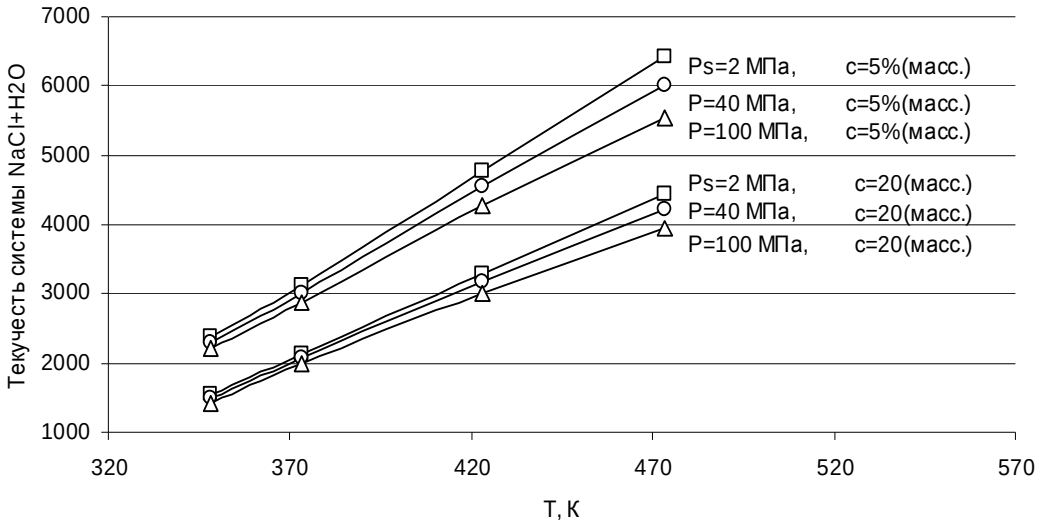


Рис.2. Текучесть системы $NaCl+H_2O$

Таблица 2. Текучесть водно-солевых систем ($Па^{-1} \cdot с^{-1}$)

T К	Текучесть системы $NaCl+H_2O$ при 5% (масс.)			Текучесть системы $NaCl+H_2O$ при 20% (масс.)		
	Давление, МПа			Давление, МПа		
	Ps=2	40	100	*Ps*=2	40	100
348,15	2381,0	2298,8	2202,6	1549,2	1486,0	1414,3
373,15	3121,1	3008,4	2869,4	2129,9	2067,8	1994,8
423,15	4766,4	4539,3	4269,9	3291,6	3165,6	3015,7
473,15	6414,4	5998,8	5537,1	4446,4	4208,8	3949,4
	Текучесть системы $Ca(NO_3)_2+H_2O$ при 5% (масс.)			Текучесть системы $Ca(NO_3)_2+H_2O$ при 20% (масс.)		
348,15	2378,1	2304,2	2208,0	1682,1	1638,3	1584,8
373,15	3163,6	3045,1	2904,4	2212,4	2149,6	2070,8
423,15	4819,3	4589,3	4315,9	3340,0	3214,4	3061,8
473,15	6613,8	6180,5	5701,3	4535,1	4291,8	4025,8
	Текучесть системы $Mg(NO_3)_2+H_2O$ при 5% (масс.)			Текучесть системы $Mg(NO_3)_2+H_2O$ при 20%(масс.)		
348,15	2321,8	2247,7	2153,8	1463,3	1425,9	1380,3
373,15	3094,1	2982,4	2845,0	1953,1	1898,6	1830,8
423,15	4812,3	4583,0	4310,3	3035,8	2924,0	2791,7
473,15	6561,7	6135,0	5659,3	4163,2	3944,8	3705,1

Были получены значения текучести водных растворов различных одно и -двухвалентных солей: № 2–6 – одновалентные соли, а № 7–10 – двухвалентные соли при *P*=100 МПа, *T*=473 К, *c*=20% масс. и № 12–16 – одновалентные соли, а № 17–20 – двухвалентные соли при *P*=100 МПа, *T*=373 К, *c*=20% масс.. Значения вязкости проверялись при *T* =333 – 473 К.

Таблица 3. Влияние массы одновалентных и двухвалентных солей на вязкость и текучесть водных растворов солей

№	H_2O и системы	η, мкПа · с	μ, а.е.м.	*f*, $Па^{-1} \cdot с^{-1}$	*P*, МПа	*T*, К	*c*, % (масс.)
1	H_2O	157	18,015	6369	100	473	0
2	$LiCl + H_2O$	320	42,394	3125	100	473	20
3	$KF + H_2O$	269	58,10	3717	100	473	20
4	$NaCl + H_2O$	253	58,443	3953	100	473	20

5	$LiBr + H_2O$	230	86,845	4348	100	473	20
6	$LiI + H_2O$	194	133,846	5155	100	473	20
7	Na_2SO_4	288	142,04	3472	100	473	20
8	$Mg(NO_3)_2 + H_2O$	269	148,312	3717	100	473	20
9	$Ca(NO_3)_2 + H_2O$	248	164,087	4032	100	473	20
10	$Sr(NO_3)_2 + H_2O$	225	211,627	4444	100	473	20
11	H_2O	309	18,015	3236	100	373	20
12	$LiCl + H_2O$	656	42,394	1524	100	373	20
13	$KF + H_2O$	534	58,096	1873	100	373	20
14	$NaCl + H_2O$	501	58,443	1995	100	373	20
15	$LiBr + H_2O$	446	86,845	2242	100	373	20
16	$LiI + H_2O$	374	133,846	2674	100	373	20
17	$Na_2SO_4 + H_2O$	601	142,04	1664	100	373	20
18	$Mg(NO_3)_2 + H_2O$	546	148,312	1831	100	373	20
19	$Ca(NO_3)_2 + H_2O$	483	164,087	2070	100	373	20
20	$Sr(NO_3)_2 + H_2O$	433	211,627	2309	100	373	20

Примечания: № 2–6 – одновалентные соли и 7–10 – двухвалентные соли при P=100 МПа, T=473 К и c=20% (масс.); 12–16 – одновалентные соли и 17–20 –двухвалентные соли при P=100 МПа, T=373 К и c=20% (масс.).

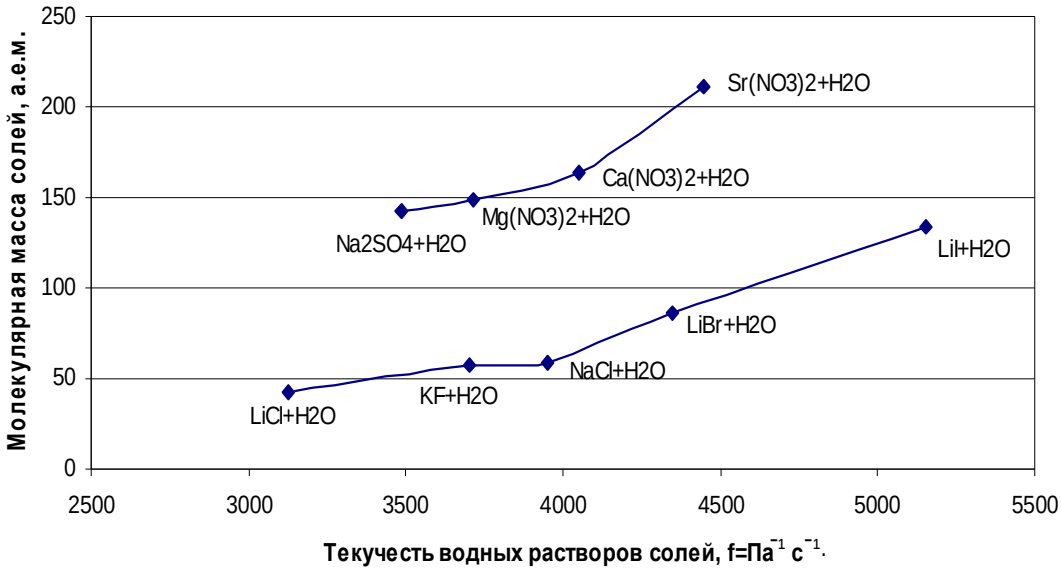


Рис.3. Зависимость текучести раствора от молекулярной массы солей

Выводы:

1. Текучесть воды падает с ростом давления: так при Ps = 2МПа и T =473 К; f =7446, а при P =100 МПа и T =473 К; f= 6349, т.е. в –1,17 раза, но при P =400 МПа и T =473 К; f =4803, т.е. в –1,55 раза.
2. Текучесть воды растёт с ростом температуры: так при Ps =2 МПа и T =348 К; f =2646, а при Ps =2 МПа и T =473 К; f =7446, т.е. в 2,8 раза.
3. Текучесть водных растворов солей падает с ростом концентрации: так для системы NaCl +H_2O при Ps =2 МПа, T =473 К и c =5 % масс.; f =6414, а при Ps =2 МПа, T =473 К и c =20% масс.; f =4446, т.е. в 1,44 раза.
4. Вязкость, водно-солевой системы, в которую входят одновалентные или двухвалентные соли при одинаковых параметрах состояния, падает с ростом а.е.м. солей, а текучесть растёт *(см. табл. № 3)* – при T=473 К, P=100 МПа, c=20% масс. и (см. *табл.* 3) – при T=373 К, P=100 МПа, c=20% масс..
5. Двухвалентные соли при одинаковых параметрах состояния более чувствительны к росту текучести – (см. *табл.* № 7–10 и рис.), чем одновалентные соли *(см. табл. № 2 –6 и рис.).*

Литература:

1. *Алхасов А.Б., Магомедов М.М-Ш., Магомедов У.Б.* Динамическая вязкость водных растворов солей при высоких параметрах состояния // Естественные и технические науки. 2010. № 2. С.104–107.
2. *Алхасов А.Б., Магомедов М.М-Ш., Магомедов У.Б.* Вязкость воды и водных растворов солей // Естественные и технические науки. 2009. № 6. С.59.
3. *Алхасов А.Б., Магомедов М.М-Ш., Магомедов У.Б.* Динамическая вязкость водных растворов солей лития // Естественные и технические науки. 2012. №1. С.51–53.
4. *Магомедов У.Б., Алхасов А.Б.* Текучесть водных растворов солей // Естественные и технические науки. 2013, № 1. С.44–47.
5. *Магомедов М. М–Ш., Магомедов У.Б.* Текучесть водных растворов солей и её зависимость от молекулярной массы растворённых солей // Естественные и технические науки. 2013, № 3. С.32–34.
6. *Магомедов У.Б., Алхасов А.Б.* Текучесть водных растворов солей // Естественные и технические науки. 2013, № 1. С.44–47.
7. *Магомедов М. М–Ш., Магомедов У.Б.* Текучесть водных растворов солей и её зависимость от молекулярной массы растворённых солей // Естественные и технические науки. 2013, № 3. С.32–34.

ИЗОХОРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ХЛАДАГЕНТОВ R409B И R502

Рамазанова Д.П., Дворянчиков В.И.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: sofidinara@yandex.ru

На основе данных об энтропии, приводимых в литературе, рассчитаны значения изохорной теплоемкости фреона R409B, R502 вдоль линии фазового равновесия. Полученные результаты сравниваются с данными других авторов.

Анализ закономерностей термодинамических свойств хладагентов и возможных альтернативных смесевых вариантов – важная практическая задача. Появление новых рабочих веществ потребовало исследований их теплофизических свойств и создания банка данных о свойствах хладагентов. Эти исследования носят как экспериментальный, так и расчетный характер [1–6].

Применение в качестве рабочих веществ аммиака, эфиров, сернистого ангидрида из-за токсичности, коррозийной активности и пожароопасности не устраивает потребителей, которые используют холод для бытовых и производственных целей.

Требование Монреальского протокола по веществам , разрушающим озоновый слой инициировали поиски озонобезопасных рабочих веществ холодильной техники. Появились переходные хладагенты , которые представляют с собой бинарные , тройные и даже четырехкомпонентные смеси известных озонобезопасных фреонов. Были синтезированы новые хладагенты с заранее заданными свойствами, основанные в основном на хладагентах R125, R32, R134a, R143a и др., в отдельных случаях к ним добавляют пропан, изобутан, эфиры [2].

Тепловые насосы в настоящее время нашли широкое применение за рубежом. В 1980 г. США работала около 3 млн. ТНУ, в Японии 0,5млн , в западной Европе 0,15млн , в 2006 г. Общее количество работающих ТНУ в развитых странах превысило 40млн, а их ежегодный выпуск составляет более 1млн штук.

Одним из преимуществ ТНУ является универсальность по уровню мощности :от долей до десятки тысяч киловатт.

Применение ТНУ весьма перспективно в комбинированных системах в сочетании с другими технологиями использования возобновляемых источников энергии(солнечной, ветровой, биоэнергетики и др.,) так как позволяет оптимизировать параметры сопрягаемых систем и достигать наиболее высоких экономических показателей. Указанные преимущества ТНУ обусловили их широкое применение в развитых странах и во всем мире.

По прогнозу Мирового энергетического совета (МИРЭС), к 2020 г. в передовых странах доля отопления и горячего водоснабжения с помощью тепловых насосов составит 75% [3]. Например, в Скандинавских странах в настоящее время 50% тепловой энергии получают за счет возобновляемых источников энергии, а именно за счет использования геотермальной воды, это при наличии больших запасов нефти и газа, добываемых этими странами.

В этой связи существенный интерес представляют исследования теплофизических свойств хладагентов, позволяющих повысить эффективность тепловых машин.

Поиск новых смесей базируется на бинарных композициях с веществами , имеющими существенно различные температуры нормального

кипения, и на тройных смесях с промежуточными температурами для компонентов.

Цель настоящей работы – проведение анализа закономерностей поведения изохорной теплоемкости хладагентов R409B, R502 [6].

На основе данных об энтропии, приводимых в литературе, рассчитаны значения изохорной теплоемкости C''_V и C'_V хладагентов R409B и R502 вдоль линии фазового равновесия по формуле :

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

- уравнение изохоры в системе координат (T – S).

Для хладагента R409B расчёты были проведены в интервале температур T=210-370К,

$T_к$=377.65К, и давлений P=0.014-4.020МПа, $P_к$=4.71.МПа. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Термодинамические свойства хладагента R409B

T,K	ρ', кг/м^3	ρ'',кг/м^3	Cv',кДж/(кг·К)	Cv''кДж/(кг·К)	Cp',кДж/(кг·К)
210	1488,3	0,794	-	-	1,054
220	1461,5	1,429	1,053333	-0,6019	1,062
230	1434,1	2,418	1,079841	-0,53992	1,073
240	1406,1	3,885	1,080853	-0,44644	1,087
250	1377,2	5,974	1,102347	-0,41644	1,103
260	1347,3	8,854	1,096379	-0,35696	1,122
270	1316,3	12,72	1,133937	-0,29147	1,143
280	1284,1	17,80	1,154893	-0,30247	1,168
290	1250,2	24,37	1,168391	-0,22798	1,197
300	1214,5	32,76	1,179906	-0,23598	1,231
310	1176,6	43,42	1,250419	-0,24398	1,272
320	1135,9	56,91	1,259922	-0,22749	1,323
330	1091,6	74,06	1,29925	-0,30149	1,392
340	1042,2	96,13	1,373442	-0,30149	1,490
350	985,5	125,2	1,414427	-0,31048	1,646
360	916,8	165,4	1,561945	-0,46148	1,943
370	823,6	227	1,751953	-0,69348	2,762

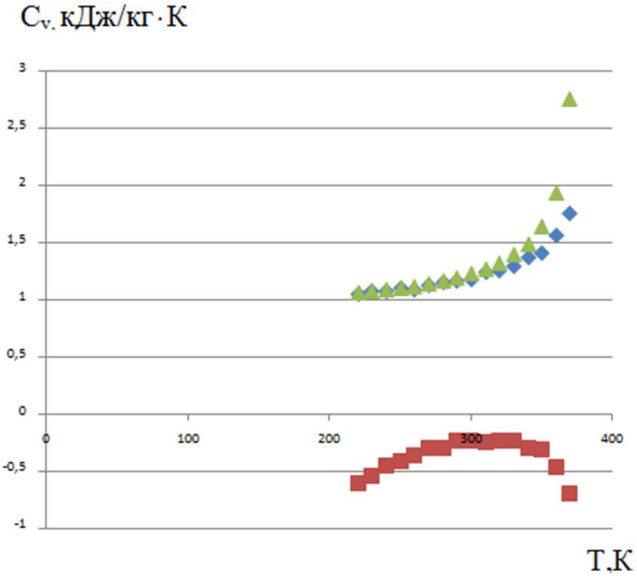


Рис.1. Рассчитанные значения Cv – теплоемкости фреона R409B на линии фазового равновесия : ♦ - Cv', ■ – Cv'',▲- Cp '[6]

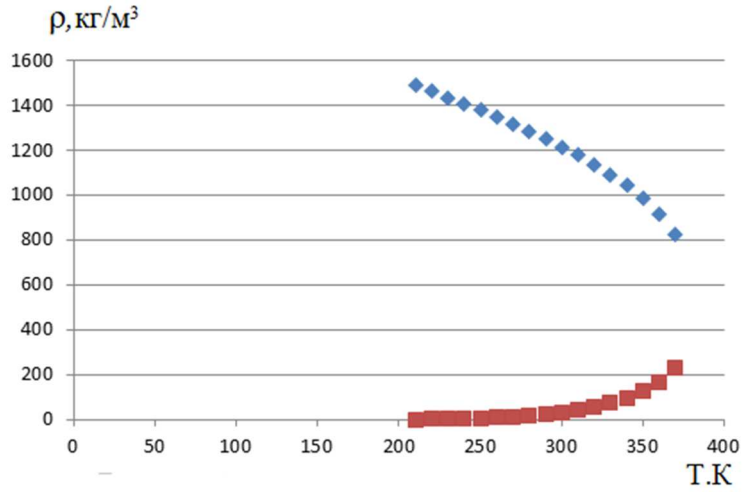


Рис.2. Кривая фазового равновесия R409B [6]

Для хладагента R502 в интервале температур для жидкости T=223-323K, плотностей ρ=5,017-1496,061 кг/м^3, и давлений P=0.814-21.013МПа, Тк= 355.25K, $\rho_к$=566 кг/м^3, на основе об энтропии, рассчитаны значения изохорной теплоемкости $C_V^{'}$ со стороны жидкости и $C_V^{''}$ со стороны пара, вдоль линии фазового равновесия данные приводятся на (рис.3).

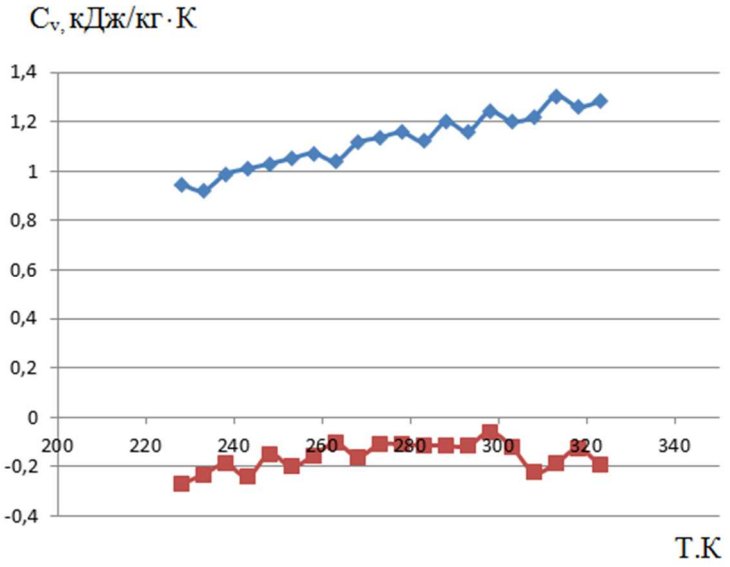


Рис. 3. Рассчитанные значения Cv – теплоемкости фреона R502 на линии фазового равновесия

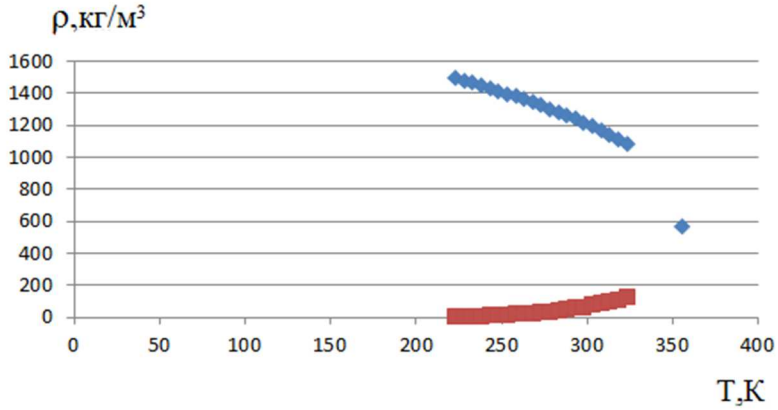


Рис. 4. Кривая фазового равновесия R502

Данные об изохорной теплоемкости и Т-ρ зависимости хладагентов могут быть использованы для построения диаграммы и расчета параметров цикла, оптимизации при эксплуатации тепловых насосов , использующих в качестве теплоносителей хладагенты во вторичном контуре отбора тепла при использовании геотермальных источников тепла.

Путем подбора компонентов и состава смесей хладагентов можно унифицировать оборудование энерго и теплопреобразователей и оптимизировать их работу.

Литература:

1. *Цветков О.Б., ЛаптевЮ.А.* // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. Приложение к спецвыпуску 2002. № 10. С. 54.
2. *Magee J.W.* // Intern. Thermophysics. 2000. V. 21. №1. P. 151.
3. *Багинский А.В., Станкус С.В., Кошелева А.С.* // Теплофизика и аэромеханика. 2004. Т.11. № 4. С. 647.
4. *Дворянчиков В.И., Рабаданов Г.А.* // Журн. Физ. Химии. 2010. Т. 84. № 6. С. 1009.
5. *Кузнецов К.И.* Экспериментально – расчетое исследование термодинамических свойств октафторпропана и декафторбутана. Автореферат к.т.н. 2009. М.
6. *Лапардин Н.И.,Геллер В.З., Волчок В.А.*- Свойства сервисных хладагентов R409A и R409B. Портал Наукова періодика. 2012. С.119.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И МАТЕРИАЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ ПО ПРОЕКТИРОВАНИЮ БИОГАЗОВОЙ УСТАНОВКИ

Зейналов М.Ш., Искендеров Э.Г. Дибиров Я.А.

Филиал ФГБУН Объединенный Институт высоких температур РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т Шамиля, 39а; e-mail: jakhya@yandex.ru

В данной работе приведены расчеты потребления конкретным потребителем тепловой энергии для отопления, горячего водоснабжения и газоснабжения для приготовления пищи в тепловом эквиваленте. Для удовлетворения всех составляющих потребления тепловой энергии в круглый год только сжиганием биогаза, полученного в гелиобиогазовой установке, рассчитаны объемы биореактора и водяной рубашки, площадь солнечных коллекторов, масса исходного сбраживаемого материала, необходимое количество фазопереходного теплоаккумулирующего материала, а также расход материалов для сборки узлов биогазовой установки.

Как во всем мире, так и в России, из всех возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в настоящее время высокими темпами развиваются высокорентабельные биогазовые технологии, эффективность использования которых возрастает в разы при использовании их в сочетании с другими ВИЭ [1, 2].

Для массового внедрения биогазовых технологий для любого потенциального потребителя необходимо разработать доступную методику расчета основных параметров проектируемой биогазовой установки. Методику расчета приведем для конкретного потребителя при проектировании гелиобиогазовой установки термофильного режима сбраживания с применением фазопереходного теплового аккумулятора, позволяющей без дополнительных энергозатрат полностью обеспечить в круглый год отоплением, газоснабжением и горячим водоснабжением индивидуальный жилой дом, расположенный в г. Махачкала, с общей площадью 130 м^2 и количеством жильцов 4 чел.

Энергетические и материальные расчеты при проектировании биогазовой установки (БГУ) производятся в расчете на одни сутки, т.к. определение размеров биореактора и параметров БГУ проводят, исходя от количества *ежесуточно* добавляемой дозы субстрата в биореактор.

Расчет суточной и годовой потребности тепловой энергии на отопление индивидуального жилого дома. Продолжительность отопительного периода в Махачкале по нормативным данным составляет 150 суток (примерно с конца октября по март).

При проектировании системы отопления в качестве расчетной температуры наружного воздуха принимают среднюю температуру наиболее холодной пятидневки. Для г. Махачкалы она составляет -13 ^{o}C.

Расчет потребности тепловой энергии на отопление жилых зданий проведем по укрупненным показателям максимального теплового потока ($\boldsymbol{q_{от}}$) на 1 м^2 отапливаемых помещений. Нормативные укрупненные показатели максимального теплового потока на 1 м^2 отапливаемых помещений в зависимости от этажности зданий, характеристик постройки и расчетной температуры наружного воздуха приведены в [3]. Согласно [3] при расчетной температуре -13 ^{o}C для одноэтажного дома, построенного после 1985 года,

$\boldsymbol{q_{от}}$ = 83 Вт.

Суточное количество тепловой энергии ($\boldsymbol{Q_{от.сут.}}$), необходимой для

отопления жилого дома с площадью 130 м^2, составляет:

$$Q_{от.сут.} = q_{от} \cdot t_{сут} \cdot S_{пом.} = 83 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 130 = 932{,}256 \cdot 10^6 \text{ Дж (932,3 МДж)},$$

где $t_{сут}$ – количество секунд в одних сутках (3600·24), $S_{пом.}$ – общая площадь отапливаемых помещений, равная 130 м^2.

Годовая потребность в тепловой энергии для отопления ($Q_{от.год.}$) проектируемого индивидуального жилого дома равна

$$Q_{от.год.} = Q_{от.сут.} \cdot t_{от} = 932{,}3 \cdot 150 = 139845 \text{ МДж},$$

где $t_{от}$ – продолжительность отопительного периода в году, равная 150 сут.

Расчет суточной и годовой потребности тепловой энергии для горячего водоснабжения индивидуального жилого дома. В отличие от отопления потребность в горячей воде потребителя остается постоянной в течение всего года. Нормативная расчетная температура воды на горячее водоснабжение принимается равной +55 ^{o}C. Расход воды на одного человека составляет 85 л/сут.

Как и для отопления, расчет тепловой энергии для горячего водоснабжения проведем по укрупненным показателям максимального теплового потока на горячее водоснабжение (q_h). Значения q_h на одного человека, проживающего в жилом здании в зависимости от требуемого суточного расхода горячей воды, приведены в [3], согласно которому q_h = 247 Вт.

Суточное количество тепловой энергии ($Q_{h.сут.}$), необходимой для горячего водоснабжения четырех человек, составляет

$$Q_{h.сут.} = q_h \cdot t_{сут} \cdot n_{чел} = 247 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 4 = 85{,}363 \cdot 10^6 \text{ Дж (85,4 МДж)},$$

где $n_{чел}$ – количество жильцов в доме, равное 4.

Годовая потребность в тепловой энергии для горячего водоснабжения ($Q_{h.год.}$) проектируемого индивидуального жилого дома равна

$$Q_{h.год.} = 85{,}4 \cdot 365 = 31171 \text{ МДж}.$$

Расчет суточной и годовой потребности тепловой энергии для приготовления пищи. Согласно действующим нормам, расчет потребности тепловой энергии на приготовлении пищи проводят, исходя от нормативных значений потребления природного газа на пищеприготовление, т.к. для приготовления пищи в основном используется природный газ.

Определение норм потребления природного газа на пищеприготовление при установке в жилых помещениях газовых плит в данной работе проведено на основании [4].

Расчет среднесуточной нормы потребления природного газа на пищеприготовление (H_1), м^3/чел., производится по формуле:

$$H_1 = Q_1 \cdot K_1 / (Q^p_н \cdot 365),$$

где Q_1 - годовая норма расхода теплоты на пищеприготовление, МДж/чел., приведенная в приложении A [4] и равная 4100 МДж/чел.; K_1 - территориальный коэффициент, учитывающий особенности газопотребления в данном регионе приведенный в приложении B [4] и равный 0,94 для Дагестана; $Q^p_н$ - средняя фактическая теплота сгорания природного газа по региону, МДж/м^3; определяется как средняя величина за предшествующие 3 ÷ 5 лет и равная 36 МДж/м^3; **365** – число суток в году.

Определим среднесуточную норму потребления природного газа на пищеприготовление

$$H_1 = 4100 \cdot 0{,}94 / (36 \cdot 365) = 0{,}293 \text{ м}^3\text{/чел.}$$

Суточная норма расхода природного газа ($H_1^{сут}$) для четырех чел. составит

$$H_1^{сут} = H_1 \cdot n_{чел} = 0{,}293 \cdot 4 = 1{,}172 \text{ м}^3\text{/сут}.$$

Нормативный суточный расход природного газа для жилых домов на приготовлении пищи в тепловом эквиваленте ($Q^{сут}_{пр.пищ.}$) составляет

$Q^{сут}_{пр.пищ.} = H_1^{сут} \cdot Q^{р}_{н} = 1{,}172 \cdot 36 = 42{,}2$ МДж.

Годовая потребность в тепловой энергии для приготовления пищи ($Q^{год}_{пр.пищ.}$) проектируемого индивидуального жилого дома равна

$Q^{год}_{пр.пищ.} = 42{,}2 \cdot 365 = 15403$ МДж.

Расчет суммарной суточной и годовой потребностей тепловой энергии. Суммарное суточное потребное количество тепловой энергии ($Q_1^{сут}{}_{сум.}$) для жилого дома площадью 130 м^2 и количеством жильцов 4 чел. в отопительный период составит:

$Q_1^{сут}{}_{сум.} = Q_{от.сут.} + Q_{h.сут.} + Q^{сут}_{пр.пищ.} = 932{,}3 + 85{,}4 + 42{,}2 = 1059{,}9$ МДж,

а в неотопительный период ($Q_2^{сут}{}_{сум.}$):

$Q_2^{сут}{}_{сум.} = Q_{h.сут.} + Q^{сут}_{пр.пищ.} = 85{,}4 + 42{,}2 = 127{,}6$ МДж.

Общая годовая суммарная потребность тепловой энергии для всех целей равна

$Q_1^{год}{}_{сум.} = Q_{от.сут.} \cdot 150 + (Q_{h.сут.} + Q^{сут}_{пр.пищ.}) \cdot 365 = 932{,}3 \cdot 150 + (85{,}4 + 42{,}2) \cdot 365 = 186419$ МДж (186,42 ГДж).

Определение размеров и параметров основных узлов гелиобиогазовой установки. Вначале приведем краткое описание технологической схемы предлагаемой гелиобиогазовой установки (рис.).

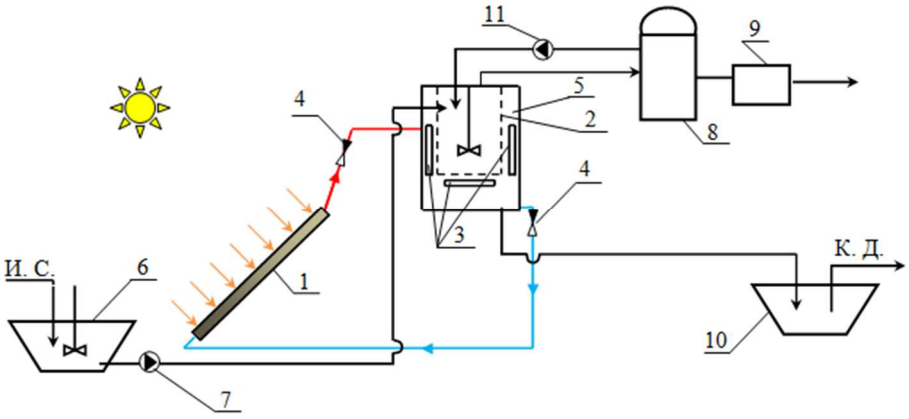


Рис. Принципиальная схема гелиобиогазовой установки с тепловым аккумулятором
1 – солнечный коллектор; 2 – корпус биореактора; 3 – контейнеры теплового аккумулятора; 4 – обратный клапан; 5 – рубашка биореактора; 6 – резервуар для подготовки субстрата исходного сырья; 7 – дозировочный насос; 8 – газгольдер; 9 – аппараты для очистки биогаза; 10 – резервуар для кормовых добавок; 11 – компрессор.

В данной БГУ предусмотрен термофильный режим сбраживания исходного сырья. Единственным источником тепловой энергии, необходимой для поддержания требуемой для этого изотермического режима, является тепло, получаемое от солнечного коллектора 1.

Коллектор, хорошо теплоизолированная снаружи водяная рубашка 5, в которой вмещен биореактор, и соединительные трубопроводы системы заполняются теплоносителем (водой). Горячая вода, нагретая в коллекторе, по термосифонному принципу поступает в верхнюю часть рубашки, а ее место в коллекторе занимает менее холодная вода, поступающая из нижней части водяной рубашки обратно в коллектор.

Для создания в биореакторе изотермического режима, соответствующего оптимальной температуре термофильного брожения – (52 ÷ 54 ^{o}C), в водяной рубашке вокруг биореактора установлены контейнеры с фазопереходным

теплоаккумулирующим составом с температурой плавления 53 ^{o}C.

Первым шагом при определении размеров биореактора является получение фактический значений выхода биогаза и его качественный и количественный анализ для конкретного исходного сырья в реальных условиях. Основной целью анализа является определение содержание метана – единственного энергосодержащего компонента в полученном биогазе.

Для определения параметров технологического цикла предлагаемой гелиобиогазовой установки был сконструирован и испытан ее экспериментальный образец на научной станции (полигон «Солнце») филиала Объединенного института высоких температур РАН в Махачкале. В результате проведенных испытаний были получены следующие результаты:

- выход биогаза с одного кг тростника (по сухому веществу) – 714 л;
- содержание метана в биогазе – 69,4%;
- полное время сбраживания – 12 сут.

Расчет объемов биореактора и емкости водяной рубашки. Объем биореактора, занятого субстратом, рассчитывается по формуле [5, 6]:

$$\mathbf{V^1_{реакт.} = V_f \cdot t_r},$$

где $\mathbf{V^1_{реакт.}}$ – объем субстрата в биореакторе, м^3, $\mathbf{V_f}$ – скорость подачи сбраживаемого сырья в биореактор, м^3/сут, $\mathbf{t_r}$ – время полного сбраживания исходного сырья, сут.

Теплота сгорания биогаза ($\Delta\mathbf{H_{сг.биог}}$) с 70% -м содержанием метана равна

$\Delta\mathbf{H_{сг.биог}}$ = 36·0,7 = 25,2 МДж/м^3.

Суточное потребление биогаза в отопительный период равно

$\mathbf{V_{сут.} = Q_1^{сут}{}_{сум.}: \Delta H_{сг.биог}}$ = 1059,9 : 25,2 = 42,06 м^3,

а в неотопительный период – 127,6 : 25,2 = 5,1 м^3.

Суточная порция объема субстрата, загружаемого в биореактор равна:

$$\mathbf{V_f = m_f/\rho_m},$$

где $\mathbf{m_f}$ –масса сухого ежесуточно добавляемого исходного сырья, кг, $\boldsymbol{\rho_m}$ – плотность сбраживаемого материала, кг/м^3 (примерно 70 кг/м^3). Масса сухого ежесуточно добавляемого в биореактор исходного сырья в отопительный сезон составит

$\mathbf{m_f = V_{сут.} \cdot 1000/700}$ = 42,06/0,7 = 60,1 кг,

где **700** - объем биогаза (в литрах), получаемого с одного кг исходного сырья (по сухому веществу), **1000** – количество литров в 1 м^3 объема, а

$\mathbf{V_f = m_f/\rho_m}$ = 60,1/70 = 0,86 м^3 (860 л),

и в неотопительный сезон –

$\mathbf{m_f}$ = 5,1/0,7 = 7,3 кг, а $\mathbf{V_f}$ = 0,105 м^3 (105 л).

Объем биореактора, занятого субстратом, с учетом времени полного сбраживания при термофильном режиме – 12 дней, составит

$\mathbf{V^1_{реакт.} = V_f \cdot t_r}$ = 0,86·12 = <u>10,32 м^3</u>.

С учетом части объема биореактора для образовавшегося биогаза (примерно 20% $\mathbf{V^1_{реакт.}}$) полный объем биореактора составит $\mathbf{V_{реакт.}}$ = <u>12,4 м^3</u>. Биореактор изготавливают в виде цилиндрической емкости из нержавеющей стали с радиусом основания 100 см и высотой 400 см и емкость водяной рубашки БГУ - в виде цилиндра с радиусом основания 110 см и высотой 420 см (примерно по 10 см вокруг биореактора для воды и размещения контейнеров с теплоаккумулирующим материалом).

Расчет толщины тепловой изоляции корпуса емкости водяной рубашки и трубопроводов гелиоконтура. Толщину теплоизоляции к*орпуса емкости водяной рубашки* находим из условия равенства удельных тепловых

потоков через слой изоляции от поверхности изоляции в окружающую среду по формуле [7]:

$$\mathbf{\acute{a}B\cdot(t_{ст2}-t_{в}) = (\lambda_{и}/\delta_{и})\cdot(t_{ст1}-t_{ст2})},$$

откуда следует:

$$\mathbf{\delta_{и}= \lambda_{и}\cdot(t_{ст1}-t_{ст2}):(\acute{a}B\cdot(t_{ст2}-t_{в}))},$$

где $\mathbf{\acute{a}B=9,3+0,058\cdot t_{ст2}}$ - коэффициент теплоотдачи от внешней поверхности изоляционного материала в окружающую среду, Вт/(м^2·К); $\mathbf{t_{ст2}}$– температура изоляции со стороны окружающей среды, которую примем равной +5 ^{o}С; $\mathbf{t_{ст1}}$ – температура изоляции с ее внутренней стороны, которую примем равной температуре воды в водяной рубашке, т. е. 53 ^{o}С; $\mathbf{t_{в}}$ – температура окружающего воздуха которую примем равной -13 ^{o}С; $\mathbf{\lambda_{и}}$ – коэффициент теплопроводности изоляции, равный для жидкого изоляционного материала *Re-therm* 0,0011 Вт/(м·К).

Коэффициент теплоотдачи от внешней поверхности изоляционного материала в окружающую среду

$\mathbf{\acute{a}B}$ = 9,3 + 0,058·5 = 9,59 Вт/(м^2·К).

Толщина тепловой изоляции:

$\mathbf{\delta_{и}}$ = 0,0011·(53 - 5):(9,59·(5 + 13)) = 0,00301 м.

Примем для емкости водяной рубашки теплоизоляцию толщиной 3 мм.

Расчет толщины изоляции *трубопроводов гелиоконтура* БГУ произведем по формулам такого же расчета для емкости водяной рубашки. Для Махачкалы минимальная температура воздуха в летний период $t_{в}$= 13 ^{o}С.

Принимаем $t_{ст2}$ = 30 ^{o}С и $t_{ст1}$ = 55 ^{o}С. В качестве материала для теплоизоляции трубопроводов гелиоконтура выберем минеральную вату с коэффициентом теплопроводности $\lambda_{и}$ = 0,038 Вт/(м·К).

Тогда коэффициент теплоотдачи от внешней поверхности изоляционного материала в окружающую среду

$\acute{a}B = 9,3 + 0,058\cdot t_{ст2} = 9,3 + 0,058\cdot 30 = 11,04$ Вт/(м^2·К).

Толщина тепловой изоляции трубопроводов гелиоконтура должна быть толщиной не менее

$\delta_{и}= \lambda_{и}\cdot(t_{ст1} - t_{ст2})(\acute{a}B\cdot(t_{ст2} - t_{в})) = 0,038\cdot(60 - 30):11,04\cdot(30 - 11) = 0,005$м.

Принимаем тепловую изоляцию из минеральной ваты для трубопровода гелиоконтура БГУ толщиной 5 мм.

Определение необходимого количества фазопереходного теплоаккумулирующего материала исходило из следующего соображения: тепловая энергия разовой разрядки аккумулятора тепла должна быть больше максимального односуточного расхода теплоты, необходимого для поддержания фиксированного температурного режима в биореакторе с учетом всех тепловых потерь. Для этого составим тепловой баланс БГУ. Расходную часть баланса определяется тепловыми потерями БГУ, а приходную часть представляет собой тепловой эффект реакций брожения исходного сырья.

Максимальные тепловые потери БГУ при расчетной температуре наружного воздуха -13 ^{o}С в зимние месяцы через 1 м^2 теплоизолированного корпуса рубашки (фиксированная температура внутри рубашки +53 ^{o}С) рассчитывали по формуле [8]:

$$\mathbf{Q_{пот.} = \lambda\cdot\Delta T/\delta},$$

где $\mathbf{Q_{пот.}}$ – тепловые потери, Вт/м^2, $\mathbf{\lambda}$ – коэффициент теплопроводности теплоизоляционного материала снаружи рубашки, Вт/(м·К), $\Delta\mathbf{T}$ – разность температур внутри и снаружи корпуса рубашки, К, $\mathbf{\delta}$ – толщина теплоизоляционного материала, м.

Площадь поверхности рубашки БГУ (цилиндр с радиусом основания 1,1 м и высотой 4,2 м) равна 36,62 м^2. Тогда максимальные теплопотери БГУ за одни сутки (24 ч) составят

$\boldsymbol{Q}_{\text{пот.}} = 36{,}62 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 0{,}0011 \cdot 70/0{,}003 = 81{,}2 \cdot 10^6$ Дж (81,2 МДж).

Определим изменение энтальпии в результате реакций брожения углеводов, являющейся основой растительной массы (около 80% сухого вещества растений приходится на долю углеводов). Эти реакции экзотермичны с тепловым эффектом примерно 1,5 МДж на 1 кг сухой массы исходного вещества для сбраживания [5]. Если учесть, что обычно сбраживается около 60% исходного продукта, то тепловой эффект реакций сбраживания за период времени в сутках в отопительный период определяется по формуле:

$$\Delta \boldsymbol{H}_{\text{р.бр.}} = \boldsymbol{n}_{\text{сут}} \cdot \boldsymbol{m}_{\text{f}} \cdot \mathbf{0{,}6} \cdot \Delta \boldsymbol{H}^{\text{уд}}_{\text{р.бр.}},$$

где $\Delta \boldsymbol{H}_{\text{р.бр.}}$ – изменение энтальпии в результате реакции брожения за определенный промежуток времени, МДж; $\boldsymbol{n}_{\text{сут}}$ – количество суток, в течение которых происходит реакция брожения, сутки; $\mathbf{m}_{\text{f}}$ –масса сухого ежесуточно добавляемого исходного сырья, кг; **0,6** – доля сбраживаемого материала исходного сырья (60%); $\Delta \boldsymbol{H}^{\text{уд}}_{\text{р.бр.}}$ – удельная (отнесенная к 1 кг сухого вещества) энтальпия реакции брожения растительной массы.

Тепловой эффект реакций брожения растительной массы в биореакторе за одни сутки равен

$\Delta \boldsymbol{H}_{\text{р.бр.}} = 1 \cdot 60{,}1 \cdot 0{,}6 \cdot 1{,}5 = 54{,}1$ МДж.

Разность между тепловыми потерями БГУ и тепловым эффектом реакций брожения за одни сутки равна

$\Delta \boldsymbol{Q} = \boldsymbol{Q}_{\text{пот.}} - \Delta \boldsymbol{H}_{\text{р.бр.}} = 81{,}2 - 54{,}1 = 27{,}1$ МДж.

Энтальпия фазового перехода теплоаккумулирующего материала – 0,208 МДж/кг. Необходимое количество теплоаккумулирующего материала должно быть не менее

$\mathbf{m}_{\text{ТАМ}} = \Delta \boldsymbol{Q} : \Delta \boldsymbol{H}_{\text{пл. ТАМ}} = 27{,}1 : 0{,}208 = 131$ кг.

Таким образом, в водяной рубашке размещаются три пластинчатых контейнера с общей массой теплоаккумулирующего материала 131 кг и объемом 92 л. Контейнера изготавливают из нержавеющей стали (δ = 1 мм) высотой 3 см со сквозными круглыми отверстиями по большей грани контейнеров.

Определение площади солнечных коллекторов. Площадь солнечных коллекторов для БГУ определяется из условия: минимальная за месяц однодневная тепловая энергия, вырабатываемая всеми коллекторами, должна быть больше тепловой энергии, необходимой для разовой зарядки массы теплоаккумулирующего материала во всех контейнерах, размещенных в водяной рубашке вокруг биореактора.

Для определения площади солнечных коллекторов необходимо знать значение КПД принятых коллекторов ($\boldsymbol{\eta}_{\text{кол}}$) в конкретном случае. Наиболее высокий КПД (свыше 80%) имеют солнечные коллекторы из вакуумированных труб с селективным покрытием, работающие как при прямом, так и при рассеянном (тучи) солнечном излучении [9]. Примем для БГУ коллекторы из вакуумированных труб модели СКВ-НР, которые при разности температур ($\Delta \boldsymbol{T}$ = = 70 К) имеют значение $\boldsymbol{\eta}_{\text{кол}} = 70\%$ (0,7).

Минимальная за месяц (декабрь) среднедневная суммарная солнечная радиация ($\boldsymbol{I}_{\text{однодн}}$) на неподвижную наклонную поверхность с оптимальным углом наклона к горизонту в Махачкале составляет 5,33 МДж/м^2 [10]. Минимальная однодневная тепловая энергия ($\boldsymbol{Q}^{\text{мин}}_{\text{один.}}$), вырабатываемая коллектором со значением КПД 70%, равна

$\boldsymbol{Q}^{\text{мин}}_{\text{одн.}} = \boldsymbol{I}_{\text{одн.}} \cdot \boldsymbol{\eta}_{\text{кол}}$ = 5,33·0,7 = 3,73 МДж/м^2.

Общая площадь солнечных коллекторов должна быть:

$\boldsymbol{S}_{\text{кол.}} = \Delta\boldsymbol{Q}/\boldsymbol{Q}^{\text{мин}}_{\text{одн.}}$ = 27,1/3,73 =7,27 м^2.

Для подбора конкретной модели солнечного коллектора из вакуумированных труб необходимо определить, сколько трубок составляют один квадратный метр поглощающей поверхности солнечного коллектора. Каждая трубка имеет размеры: длина 1800 мм, диаметр 58 мм. Площадь поглощения одной трубки составляет около 0,15 м^2. Значит, один квадратный метр поглощающей поверхности коллектора - это около семи вакуумных трубок солнечного коллектора (1:0,15 = 6,666).

Определим минимальное количество вакуумных трубок ($\boldsymbol{n}^{\text{min}}_{\text{тр}}$) для общей площади солнечных коллекторов по формуле:

$\boldsymbol{n}^{\text{min}}_{\text{тр}} = \mathbf{6,666} \cdot \boldsymbol{S}_{\text{кол.}}$ = 6,666·7,27 = 48,4 шт.

Это означает, что общее количество вакуумных трубок на всех коллекторах должно быть около 49 шт. Примем для установки проектируемой гелиобиогазовой установки два коллектора модели *СКВ-НР-58/1800-24* с 24 вакуумными трубками в каждой и 48 трубками в сумме.

Приведенная в данной работе методика энергетических и материальных расчетов при проектировании биогазовой установки позволит практически любому потенциальному потребителю без участия специалиста определить габариты и параметры основных узлов проектируемой БГУ, а также необходимое количество исходного сырья для конкретного периода и оценить приблизительно ее стоимость.

Литература:

1. Причины роста рынка биогаза в РФ: http://www.biogas-energy.ru/biogas-russia
2. *Алхасов А.Б.* Возобновляемая энергетика. – М: Физматлит, 2010. - 256 с.
3. СНиП 2.04.07-86. Тепловые сети. - М. 1988.
4. Приказ Министерства регионального развития РФ от 13 июля 2006 г. №83 «Об утверждении Методики расчета норм потребления газа населением при отсутствии приборов учета газа».
5. *Бабаев Б.Д., Данилин В.Н.* Энергоаккумулирующие установки: Учебное пособие. – Махачкала: ИПЦ ДГУ, 2002. -119 с.
6. Экологическая биотехнология/ Под ред. К.Ф. Форстера и А.А. Дж. Вейза. Л.: Химия, Лен. Отд. 1990. – 384 с.
7. СНиП 2.04.14-88. Тепловая изоляция оборудования и трубопроводов. - М. 1989.
8. *Уонг Х.* Основные формулы и данные по теплообмену для инженеров: пер. с англ./ Справочник. – М.: Атомиздат, 1979. – 216 с.
9. Солнечные коллекторы Прогресс-XXI: http://progress21.com.ua/ru/DocumentationProgress -XXI/Solarcollectors Progress-XXI .
10. Среднемесячная инсоляция на наклонной поверхности для Дагестана: http://www.dagestan-meteo.ru.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ НА ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ CdS – $AgInSe_2$.

Абдуллаев М.А.[2], Алхасов А.Б.[1], Якушев М.Б.[3], Палчаева Ф.Д., Магомедова Дж.Х., Хохлачев П.П.

[1] ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: alibek_alhasov@mail.ru

[2] ФГБУН Институт физики Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, ул. Ярагского, 94; e-mail: magomed-dnzran@rambler.ru

[3] Уральский федеральный университет; Екатеринбург, Россия; 620002, ул. Мира, 19.

Полупроводниковые тонкопленочные структуры для фотоэлементов CdS-$AgInSe_2$ получены методом магнетрона. Тонкие пленки толщиной до 2 мкм распылялись на подложках химически очищенного стекла. По данным рентгендиффракционного анализа пленки обладали структурой халькопирита. Элементный состав пленок по данным и микроскоп-микроанализатора, близок к стехиометрии. Слои сульфида кадмия наносились на пленки $AgInSe_2$ электрохимическим методом в растворе солей кадмия, аммиака и тиомочевины. Измерены вольтамперные характеристики и квантовая эффективность фотопреобразования при температурах 250-356К. Изучены механизмы токопрохождения и причины фотопотерь. По данным ВАХ в прямых и обратных смещениях найдено, что преобладают токи рекомбинации и генерации-туннелирования. По спектрам квантовой эффективности фотопреобразования найдено, что она максимальна в диапазоне длин волн, ограниченном шириной запрещенной зоны составляющих гетероструктуры. Определены токи короткого замыкания до 20mA/см^2 и напряжения холостого хода 0,32В.

Изучение солнечных фотоэлементов и различных фотопреобразователей занимает важное место в общем комплексе исследований по возобновляемым источникам энергии (ВИЭ) [1]. Круг материалов, используемых для создания эффективных фотоэлементов, непрерывно расширяется. Каскадные структуры, сверхрешетки, квантовые ямы, квантовые проволоки и точки – далеко не полный перечень новых применений в этой области ВИЭ. В последнее время большое внимание уделяется получению фотоэлементов на базе тройных полупроводниковых соединений $A^1B^3C^6_2$, где достигнуты значения кпд 20% и более. Соединения этой группы и их твердые растворы, благодаря прямозонной структуре энергетических зон, высоким значением коэффициента оптического поглощения, устойчивости к различного рода внешним воздействиям, могут быть хорошими абсорберами для эффективных и недорогих солнечных фотоэлементов.

Структура халькопирита, которой обладают большинство соединений $A^1B^3C^6_2$, имеет элементарную ячейку, состоящую из удвоенной по высоте ячейки типа цинковой обманки. В этой решетке, как и в структуре алмаза, сфалерита каждый атом имеет 4-х ближайших соседей. Структура сфалерита переходит в халькопирит путем разделения кубических катионных решеток на две симметричные части так, чтобы каждый анион имел по 2 соседних катиона каждого вида, значения межатомных расстояний близки к 0,24нм.

Гетероструктуры на объемных кристаллах и пленках $AgInSe_2$ практически не исследованы. В соединениях $AgInC_2$ (C=Se, S, Te) несколько уменьшается степень гибридизационного взаимодействия p-состояний атома халькогена и d-состояний атома Ag, происходит процесс расталкивания d-состояний Cu или Ag и расщепление A^1-C^6, что приводит к нелинейности запрещенной зоны Eq в твердых растворах в зависимости от состава и другим

нелинейным явлениям.

В таблице приводятся некоторые свойства ряда из исследованных полупроводников $A^1B^3C^6_2$.

Таблица. Т=300К.

	1	2	3	4	5	6	7	8
$AgInSe_2$	1.2	1080	0.61 1.17	0.2*	$5\cdot10^{17}$	10^5	-140	700(n)
$AgGaSe_2$	1.8	1120	0.59 1.09	$>10^5$	$4\cdot10^{15}$	10^4	-	130(p)
$CuInSe_2$	1.0	1260	0.58 1.7	0.5-10	$5\cdot10^{16}$	10^5	640	1010(n) 60(p)
$CuInS_2$	1.5	1350	0.59 1.12	5	$4\cdot10^{16}$	10^5	380	200(p)

где: 1 – ширина запрещенной зоны E_gэВ. 2 – температура плавления, ТК. 3 – постоянные кристаллической решетки, а,с, нм. 4 – удельное электросопротивление ом.м.*-после отжига. 5 – концентрация носителей заряда см $^{-3}$. 6 – оптическое поглощение, см $^{-1}$. 7 – термоэдс мкВ/К. 8 – подвижность, $см^2$/Вс.

В данной работе приводятся результаты экспериментальных исследований электрических свойств и фоточувствительности пленочных гетеропереходов CdS – $AgInSe_2$, полученных методом магнетрона [2].

Объёмные кристаллы получали в два этапа: непосредственным сплавлением исходных компонентов (99,999) в стехиометрическом соотношении с последующей направленной кристаллизацией в вертикальной печи, описанной в [3,4]; повторный синтез осуществляли ступенчатым нагреванием, полученных слитков, с выдержкой при температурах близких к температурам плавления элементов в двухзонной горизонтальной печи. После выдержки 10 - 12 часов первую зону печи охлаждали со скоростью 3К/ч до температуры кристаллизации соответствующего образца, не изменяя температуру второй зоны. При этой температуре выращивали кристаллы, одновременно плавно изменяя наклон печи до 60 градусов. После прохождения зоны температурного градиента кристаллы отжигали в нижней зоне в течение 120 часов.

Плёнки $AgInSe_2$ получали методом магнетронного распыления кристаллических мишеней, полученных из объёмных слитков. Расстояние между катодом и анодом – 9 мм, между катодом и подложкой - 34 мм. Перед включением рабочая камера откачивалась до давления 6. 10^{-3} Па. Время распыления составляло 1.5 – 2 часа, толщина плёнок 1.5 – 2 мкм, напряжение электрического поля 200 В/см, рабочий ток 16 мА.

Структуру и фазовый состав определяли используя рентгендифрактометр ДРОН-2, CuK_α – излучение, в диапазоне углов $2\theta=10\div90^\circ$. Идентификация фаз проводилась сравнением межплоскостных расстояний с данными картотеки JCPDS. Элементный состав, морфологию и дисперсию изучали микроскоп-микроанализатором LEO-1450 с разрешением до 10нм, увеличением до 14•103, кварцевым кристалл-анализатором, приставкой для рентгеновского микроанализа EDS. Анализировались пленки, однородные по структуре (рентгендифрактограммы, рис 2.) и электросопротивлению на поверхности.

Для получения p-n гетеропереходов пленки $AgInSe_2$ отжигали в вакууме за 60 мин при 200^0С.

Термическое воздействие в процессе сборки солнечных элементов имеет важное значение не только как средство определения изменений характеристик

уже изготовленных приборов, но и как процесс, позволяющий получить информацию об их термостойкости. Установление взаимосвязи между свойствами области границы раздела и рабочими характеристиками элементов позволяет выявить возможные механизмы деградации. Например, выходные параметры элемента, отжигавшегося при температуре 60^0 С в атмосфере аргона в течение 2 часов, а затем охлаждённого до 28^0 С практически не изменяются. Отжиг элементов на основе CdS – AgInSe2 при температуре более чем 200^0 С приводит к ухудшению их характеристик [5].

На рис.1 приводятся дифрактограммы полученных слоев монокристалла (а) и пленок методом магнетрона (б).

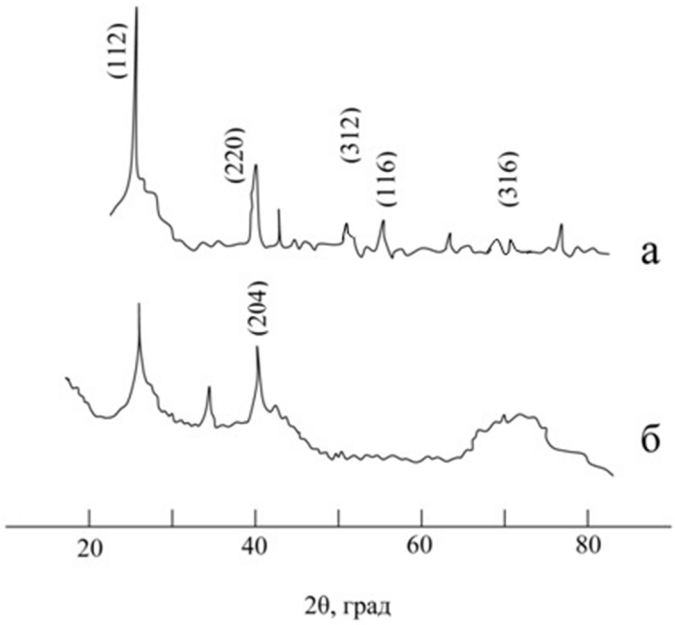


Рис.1

На слоях (а) наблюдается больше рентгеновых рефлексов, близких к данным объемного монокристалла. В слоях ярко выражены 112 и 220, а в пленках магнетрона – рефлексы 112 и 204.

На поверхность $AgInSe_2$ наносились низкоомные пленки CdS методом электрохимического разложения, толщиной менее 1мкм. Раствор содержал соли кадмия, аммиак и тиомочевину. Сульфид кадмия и диселенид индия серебра имеют близкие значения постоянных кристаллической решетки, что уменьшает рекомбинационные процессы на интерфейсе. Различный тип кристаллической решетки не препятствует образованию качественной гетероструктуры, т.к. межатомные расстояния мало различаются.

Согласно данным [6,7] по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на границе раздела CuInSe2 и AgInSe2 существует переходной слой толщиной до 3 – 5 нм, состоящий из естественных окислов и бинарных полупроводников. В результате окисления поверхности в процессе осаждения на него CdS может образоваться скрытый p-n переход [8, 9]. Очевидно, что наличие такого барьера может внести существенную поправку при расчёте характеристик солнечных элементов.

В полученных структурах наблюдается эффект выпрямления, пропускное направление отвечает отрицательной полярности внешнего смещения на CdS. На рис 2 приводятся графики вольтамперных характеристик (ВАХ) двух из исследованных структур. Прямая ветвь этих характеристик выше напряжения

отсечки V_0 описывается выражением $V=V_0+RI$, где R – последовательное сопротивление структуры. Механизмы токопрохождения определялись по ВАХ в модели Андерсона, поскольку рассогласование кристаллических решеток в CdS - $AgInSe_2$ порядка 1%. Тогда прямой ток описывается суммой трех составляющих I_{1-3}:

$$I = I_1 exp\left(\frac{eV}{кт}\right) + I_2 exp\left(\frac{eV}{2кт}\right) + I_3 exp\left(\alpha - \beta\sqrt{\varphi - eV}\right) \quad (1)$$

где I_{1-3} – токи отсечки при нулевом напряжении на барьере φ, α и β – коэффициенты.

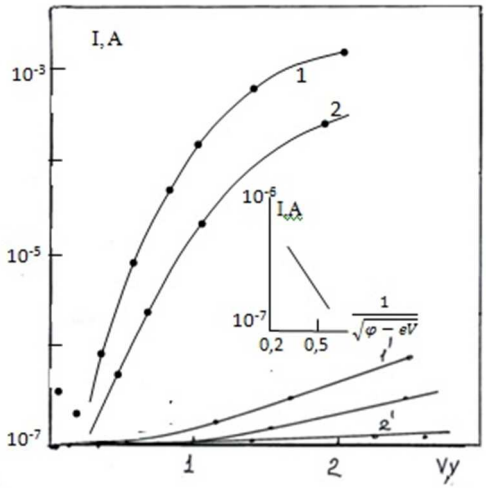


Рис.2. ВАХ структуры CdS - $AgInSe_2$; 1', 2' – обратные смещения. На вставке: туннелирование, обратные смещения. Цифры относятся к номерам образцов

Зависимости вида exp(eV/кт) на ВАХ не наблюдаются. Тогда основным механизмом можно считать токи генерации – рекомбинации в обеднённом слое. Толщина обеднённой области d~0,5 мкм определяется в модели Андерсона.

Туннелирование в малых прямых смещениях проявляется током менее одного порядка и причиной зависимости I(V) можно считать переход через ряд уровней в области пространственного заряда (ОПЗ) структуры. При 300К диффузионный потенциал 0,6эВ близок к опытной величине токового напряжения отсечки, а значения тока насыщения I_S, определяются по формуле:

$$I_S = spN_d(D_n\tau_n)^{\frac{1}{2}} exp\left(-\frac{eV}{кT}\right) \quad (2)$$

где S – площадь диода, индекс n относится к неосновным носителям, p – коэффициент пропускания через границу раздела. Принимая S~0,1см^2, $N_D=10^{16}$см$^{-3}$, D_n=1см^2/с, $\tau_n=10^{-9}$с, V=0,5эв получим при 300К I_S~p·10^{-9}А. Опытное значение тока насыщения составляет 10^{-8}А, а экспериментальные зависимости ln I_S от $10^3/T$ аппроксимируются прямой с наклоном 1,3эв, что соответствует ширине запрещенной зоны $AgInSe_2$. На границе раздела между обеднённым слоем и нейтральной областью x=d фотогенерированные дырки втягиваются сильным полем ОПЗ и время жизни без рекомбинации (захвата) определяется их подвижностью μ, средняя длина пути дрейфа $\mu\tau E=x_p$. Для $AgInSe_2$ $\mu_n>>\mu_p$ и разделение зарядов происходит эффективно на границах ОПЗ 0 и d.

В обратных смещениях наблюдаются токи генерации и туннелирования. Для генерации в ОПЗ I_2 - exp(eV/2кт), что подтверждается температурной зависимостью I_2. Туннельный ток с повышением обратного смещения имеет

корневую зависимость от напряжения (вставка на рис 2). Параметры α и β не зависят от температуры, т.е. туннельные переходы происходят в валентной зоне абсорбера. Отклонение опытных ВАХ от зависимости (1) при низких V связано с вкладом токов генерации.

Измерения электрических параметров свидетельствует о том, что в p – $AgInSe_2$ происходит существенная самокомпенсация акцепторных и донорных уровней [10]. В результате уменьшается время жизни неосновных носителей заряда и ухудшаются, как темновые, так и световые ВАХ. С другой стороны несоответствие параметров кристаллических решёток $AgInSe_2$ и CdS, хотя относительно и не велико, но в определённой степени тоже способствует снижению $I_{кз}$. В идеальном случае механические напряжения, вызванные несоответствием решёток, компенсируются сосредоточенными в тонком слое дислокациями. Оборванные связи приводят к появлению ловушек в запрещённой зоне. Такие ловушки могут возникать даже при различии периодов решётки в 1%, влияют на энергетическую зонную диаграмму у поверхности раздела и в обеднённой области [11].

Полученные структуры фоточувствительны, знак фотонапряжения соответствует плюсу на $AgInSe_2$, что совпадает с направлением выпрямления. На рис 3 приводятся графики квантовой эффективности фотопреобразования в режиме напряжения холостого хода.

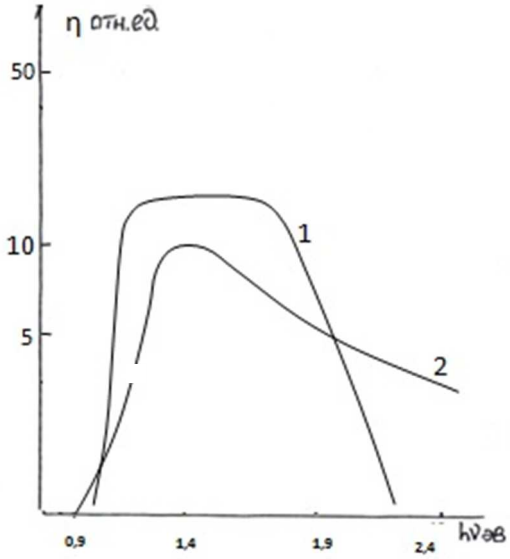


Рис.3. Спектр относительной квантовой эффективности фотопреобразования гетероструктуры CdS - $AgInSe_2$ до и после отжига (кривые 2,1)

Фоточувствительность наблюдается в интервале 0,9-2,4эв, что соответствует границам поглощения составляющих гетероструктуры. Экстраполяцией зависимости η^2 от энергии фотона было получено значение 1,3эв, близкое к данным литературы по ширине запрещенной зоны $AgInSe_2$.

Суммарное напряжение холостого хода, включающее потери на ОПЗ, интерфейсе и межкристаллических прослойках составляет 460mV и зависит в основном от времени жизни носителей заряда τ, коэффициента диффузии D и мощности светового потока [12].

$$V_{xx} = \frac{Eg}{e} - \frac{кT}{e} ln\left(\frac{eDN_C N_V}{J_{кз} L N_A}\right) \qquad (3)$$

Полагаем $L=\sqrt{D\tau}$, D = кТ/eμ, μ= $15 см^2$/Вс,$\tau \geq 10^{-11}$с. В эксперименте V_{xx} для пленок магнетрона составляет 0,3В, а $I_{кз}$ зависит от последовательного сопротивления структуры и увеличивается с легированием слоя $AgInSe_2$. При

освещении светом вольфрамовой лампы накаливания с температурой нити ~2000^{0}С, освещенности близкой к солнечной 1,4·10^{5}лк в структурах ЛФА и магнетрона нагрузочная характеристика дает коэффициент заполнения 52 и 47%.

Литература:

1. *Алхасов А.Б.* Возобновляемая энергетика. –М. Физматлит, 2010. – 256с.
2. *Абдуллаев М.А., Ахмедов А.К., Магомедова Дж.Х., Хохлачев П.П.* Свойства пленок $AgInSe_2$, полученных методом магнетронного распыления // Неорган.материалы. т48 №10, С.1114-1117.
3. *Абдуллаев М.А., Амирханова Д.Х., Гаджиева Р.М., и др.* Получение и исследование кристаллов и пленок $CuInSe_2$ // Неорган.материалы. 1992. Т.28. №5. С.961-964.
4. *Абдуллаев М.А., Магомедова Дж.Х., Теруков Е.И. и др.* Влияние на электропроводность и фотопроводимость отклонений от стехиометрии кристаллов $CuInSe_2$ // ФТП. 2001.Т.35. №8. С.906-908
5. *Палчаева Ф.Д., Абдуллаев М.А., Магомедова Дж.Х., Хохлачев П.П.* Локализация электронов в диспергированных кристаллах $AgInSe_2$ при отжиге и компенсации. Сб.тр.Межд.конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсир.средах» Махачкала, Россия, 2012, С.105.
6. *Абдуллаев М.А., Камилов И.К., Магомедова Д.Х., Хохлачев П.П.* Получение и свойства диодных структур металл/CuInSe2 Неорган материалы 2003, Т.39, №2, С.147-152.
7. *Kazmerski L. L., Ayyagari M. S., White F. R. and Sanborn G.A., Vac J.* Structural and optical properties of sprayed CuInSe2 films.// J. Vac. Sci. Tehnol., 1977,V. 14, P.65-71.
8. *Kazmerski L.L., Jamjoum O., Ireland P.J.* Effect of air annet temperature on the spectral response of CdS/CuInSe2 thin-film solar cells, //Vac. Sci. Technol., 1982,V.21, P.486.
9. *Абдуллаев М.А., Камилов И.К., Магомедова Дж.Х., Хохлачев П.П.* Влияние термического окисления на электропроводность и фоточувствительность структур In2O3/CuInSe2.// Неорган. материалы.2007. Т.43.№12. С.1424-1428.
10. *Arredonto C.A., Gordillo G.* Photoconductive and electrical transport properties of AgInSe2 thin films prepares by co-evaporation //Physica B, 2011, V405, P.3694-3699.
11. *Matare H.F.* Defect Electronics in Semiconductors (Wiley – Interscience. New York 1971).
12. *Абдуллаев М.А., Камилов И.К., Исмаилов Ш.М., Магомедова Дж.Х., Хохлачев П.П.* Влияние пленок оксида цинка на электросопротивление и фотоэдс в структурах $CuInSe_2$. // Междун.симпоз.ODPO-14 Сочи Лоо 2011. С.62-65.

КОНЦЕНТРИРОВАННЫЙ СОЛНЕЧНЫЙ СВЕТ КАК АЛЬТЕРНАТИВА ЛАМПАМ В СРЕДСТВАХ ВИЗУАЛЬНОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ

Шапиев Г.Ш.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И. Шамиля, 39-а; e-mail: shguseyn@mail.ru

Применение концентрированного солнечного света в средствах визуального представления информации является одной из перспективных технологий, в результате чего достигается увеличение их срока эксплуатации, энергетической эффективности и экологической безопасности, сокращение эксплуатационных расходов.

В данной статье излагаются основные принципы и расчеты по внедрению такой технологии, в частности – в проекционных аппаратах (мультимедийных проекторах).

В настоящее время технологии передачи солнечного света с помощью световодов (полых трубчатых световодов (ПТС)) широко внедряются в архитектурно – строительную среду, в частности, для естественного освещения помещений.

Краткое описание технологии. Источником естественного света, прежде всего, является Солнце. Солнце рассматривается как сфера диаметром $D=1{,}391\cdot10^9$ м. Поверхность

Солнца рассматривают как поверхность абсолютно черного тела при температуре 6000K. При этом, яркость видимого солнечного диска $B=1{,}55\cdot10^9$ кд/м^2. Так как одной из важных характеристик мультимедийных проекторов является световой поток, создаваемый на экране оптической системой, вычислим световой поток, создаваемый нормально падающими лучами Солнца измеряемый в люменах [lm] - Ф:

$Ф=E\cdot A_{aperture}$, где E – освещённость- люкс [lk], $A_{aperture}$ – площадь освещённой поверхности [m^2].

$$E=\frac{I}{R^2}=\frac{B\pi D^2}{4R^2}=1{,}052\cdot10^5\ lk$$

$R=1{,}496\cdot10^{11}$ м – среднее расстояние от Земли до Солнца.

Если площадь освещённой поверхности $A_{aperture}=1$ м^2, то световой поток $Ф=1{,}052\cdot10^5\ lm.$ В лучших мультимедийных проекторах это значение находится в пределах 5000 – 10000 lm.

При концентрировании световой поток сгущается в $\boldsymbol{C}$ раз, с уменьшением площади освещаемой поверхности до размеров фокального пятна, где $\boldsymbol{C}$-коэффициент концентрации. Простым концентратором солнечного излучения или светового потока является собирающая линза или вогнутое зеркало.

Рассмотрим параболоидный концентратор солнечного излучения на основе прямофокусной спутниковой антенны с передвижной отражающей системой.

Слежение за Солнцем — автоматическое, осуществляется по двум осям - восток-запад и по высоте Солнца – север-юг, с помощью следящего механизма (трекера). Отражающей поверхностью служит вогнутая поверхность антенны, покрытая отражающей плёнкой с коэффициентом отражения ρ. Допустим ρ=0,78.

Рабочий диаметр параболоида: $D_{aperture}=1{,}78$ м,

Фокусное расстояние: F= 0,684м.

Площадь освещённой поверхности в этом случае $A_{aperture}=2{,}5447$ м^2. Соответственно световой поток $Ф=E\cdot A_{aperture}=2{,}592\cdot10^5$ lm

Рис.

Световой поток концентрируется в фокальном пятне, диаметром 23,4 мм.

С учётом ρ, оптический коэффициент концентрации ***C***=4644. Следовательно, светимость (плотность светового потока по облучаемой поверхности) фокального пятна E_{focal}= ***C***·E=4,73· 10^8 lm/m^2.

Далее сконцентрированный пучок света падает на ИК-фильтр, насаженный на торец оптоволоконного кабеля, по которому и передаётся к проектору в отсек для лампы.

На основании проведенного анализа различной технической литературы и патентной документации сформулирован вывод: существующие на данный момент проекты по передаче солнечного света с использованием ПТС или оптоволоконных кабелей относятся к сфере освещения помещений.

Литература:

1. *Селянин Ю.Н.* Новый способ освещения помещений дневным светом //Энергосовет.- 2010.- № 6 (11) с.50
2. *Бартенбах К.* Свет и здоровье. Концепция внедрения естественного освещения //Светотехника.- 2009.- № 3 с. 4
3. *Кузнецов А.Л., Оселедец Е.Ю., Соловьёв А.К., Столяров М.В.* Опыт применения полых трубчатых световодов для естественного освещения в России //Светотехника.- 2011.- № 6 с. 4
4. Справочная книга по светотехнике/ Под ред. Ю.Б. Айзенберга. 3-е изд. перераб. и доп. М.: Знак.- 972 с: ил. 2006
5. *Айзенберг Ю.Б., Бухман Г.Б., Пятигорский В.М.* Новый принцип освещения осветительными установками со щелевыми световодами // Светотехника. – 1976. – № 2.
6. *Aisenberg, J.B., Bughman, G.B., Korobko, A.A., Pjatigorsky, V.M.* Experiense and perspective of hollow guide lighting systems development and application. / Proc. 25 th Sess. CIE: San Diego, 2003
7. http://www.ecorussia.info/ru/ecopedia/hybrid_optical_fibre_light_guide#paragraph_85

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДЛЯ АНАЛИЗА И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ВЕТРОМОНИТОРИНГА С СЕРВЕРА «ПОГОДА РОССИИ»

Кобзаренко Д.Н., Камилова А.М., Аскеров С.Я.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: kobzarenko_dm@mail.ru

Рассматриваются вопросы связанные с предварительным анализом и обработкой данных ветромониторинга с сервера «Погода России», с помощью специально разработанного программного обеспечения.

Введение. Задача подсчета ресурсов ветровой энергии с целью определения территорий наиболее перспективных для их промышленного использования требует наличие исходных данных. Основными исходными данными являются временные ряды распределения скоростей и направлений ветра в различных географических точках (чем плотнее покрытие изучаемой территории, тем лучше). Также для расчета удельной мощности и удельной энергии ветра необходимо знать температуру окружающей среды [1].

Во многих публикациях, как например в [2], при анализе распределения ресурсов энергии солнца и ветра в качестве исходных данных берутся данные из информационной базы *NASA Surface meteorology and Solar Energy*. Особенностью данной базы является то, что для любой географической точки предоставляются только среднегодовые и среднемесячные значения метеорологических параметров за весь период наблюдения с 1983 года по настоящее время. При этом в текущей базе данных нет возможности получить информацию по конкретным годам, месяцам и дням.

При построении общероссийских атласов с картами среднегодовых и среднемесячных значений параметров, связанных с возобновляемыми энергоресурсами, применение базы данных *NASA Surface meteorology and Solar Energy* вполне оправдано. Однако, при выполнении работ по исследованию ветроэнергетического кадастра в региональном масштабе [3], которые предполагают анализ таких характеристик, как повторяемость скоростей и направлений ветра, максимальная скорость ветра и т.д., необходимо использовать в качестве исходных данных временные ряды с измерениями несколько раз в сутки.

Исходные данные по скоростям и направлениям ветра в виде временных рядов можно получить из архивов метеорологических станций. Такие архивы в цифровом виде можно найти и бесплатно скачать в сети интернет на сервере «Погода России» [4]. В разделе «Архив погоды» содержатся ссылки на архивы метеорологических данных от около 5000 метеостанций по всему миру начиная с декабря 1998 года. Для каждой интересующей нас метеостанции можно получить текстовый файл (определенного формата) со всеми метеорологическими параметрами по временному фильтру, либо за весь имеющийся период.

Использование данных сервера «Погода России» для последующих расчетов и составления ветроэнергетического кадастра в региональном масштабе предполагает решения цепочки задач, часть из которых должна решаться с использованием информационных технологий. Некоторые задачи обусловлены тем, что во многих временных рядах имеются пробелы в измерениях различной длительности, а также кое-где во временных рядах имеются некорректные значения измеряемых параметров. Эти задачи состоят в следующем:

- определение метеостанций, имеющих отношение к исследуемому региону;
- получение текстовых файлов с данными метеостанций за весь временной период;
- предварительная обработка данных - выборка временных рядов интересующих параметров, исключение некорректных значений;
- определение временных периодов и наборов метеостанций с минимумом пропущенных значений;
- выборка данных в соответствии с предыдущим пунктом и перевод их в цифровую форму для выполнения дальнейших расчетов.

Для решения приведенной цепочки задач нами было разработано специализированное программное обеспечение, которое позволяет оперативно и точно выполнить работы по отбору данных ветромониторинга с сервера «Погода России». Решение искомых задач описывается на примере территории Республики Дагестан.

1. Импорт данных с сервера «Погода России». Для исследования распределения ресурсов энергии ветра в Дагестане нами были выбраны 10 метеостанций, находящиеся на его территории: Ахты, Буйнакск, Дербент, Кизляр, Кочубей, Махачкала-Уйташ, Сергокала, Хасавюрт, Южно-Сухокумск, о.Тюлений и еще 9 метеостанций, находящиеся на соседних территориях: Артезиан, Грозный, Закаталы, Кварели, Комсомольский, Лагодехи, Рощино, Телави, Тианети. Для каждой метеостанции с сервера «Погода России» [4] был сгенерирован и скачан текстовый файл с данными за весь период наблюдения до конца 2012 года.

Для объединения данных ветромониторинга в единую форму, удобную для работы, в рамках программного обеспечения были разработаны: иерархическая структура базы данных (рис.1), формат файла и функции доступа к данным.

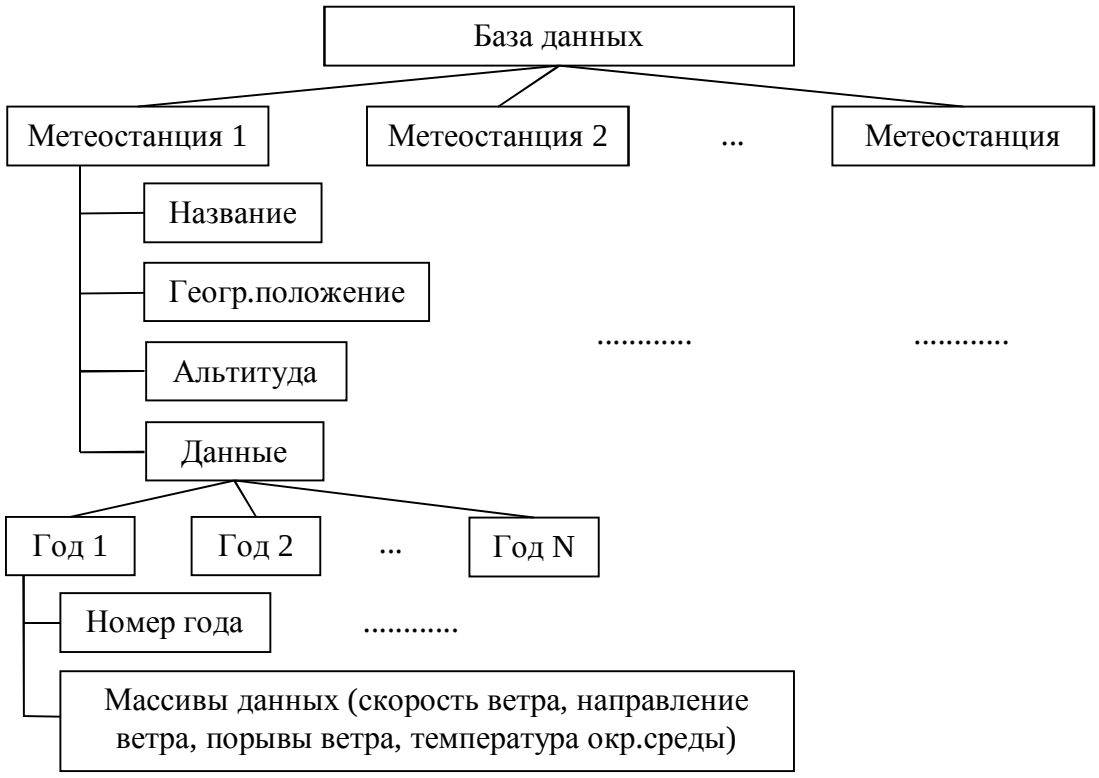


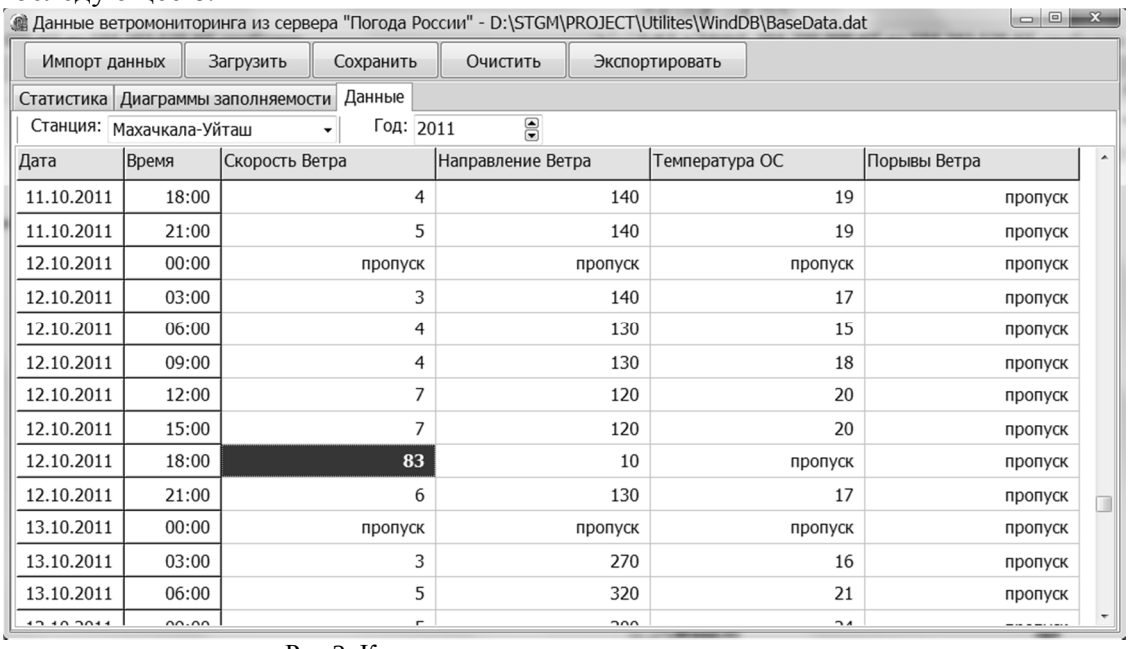
Рис.1. Структура базы данных ветромониторинга

Исходные данные с сервера «Погода России» в виде группы текстовых файлов с помощью опции «Импорт» импортируются в базу данных со структурой, показанной на рис.1. Периодичность измерений на метеостанциях в идеальных случаях составляет 3 часа, именно этот интервал и предусмотрен в базе данных. В случае отсутствия данных предусмотрены соответствующие значения.

2. Просмотр данных и редактирование некорректных значений. После того, как выполнен импорт данных, они сохраняются в формате иерархической базы данных и с ними можно продолжать дальнейшие действия.

Следующим этапом выполняется просмотр всех данных по метеостанциям и годам в табличном виде (рис.2) на выявление и исправление некорректных значений. Некорректными значениями скорости ветра мы считаем значения соответствующие явно не реальной скорости в данный период времени, скорее всего связано с тем, что в указании числа пропущена точка.

Например число 40, которое соответствует в реальности числу 4.0. На рис.2 показан пример некорректного значения 83м/с во временном ряде 2011 года метеостанции «Махачкала». Логически можно предположить, что корректное значение будет 8.3, если связать в единое целое предыдущее значение 7 и последующее 6.



Дата	Время	Скорость Ветра	Направление Ветра	Температура ОС	Порывы Ветра
11.10.2011	18:00	4	140	19	пропуск
11.10.2011	21:00	5	140	19	пропуск
12.10.2011	00:00	пропуск	пропуск	пропуск	пропуск
12.10.2011	03:00	3	140	17	пропуск
12.10.2011	06:00	4	130	15	пропуск
12.10.2011	09:00	4	130	18	пропуск
12.10.2011	12:00	7	120	20	пропуск
12.10.2011	15:00	7	120	20	пропуск
12.10.2011	18:00	**83**	10	пропуск	пропуск
12.10.2011	21:00	6	130	17	пропуск
13.10.2011	00:00	пропуск	пропуск	пропуск	пропуск
13.10.2011	03:00	3	270	16	пропуск
13.10.2011	06:00	5	320	21	пропуск

Рис.2. Корректировка данных ветромониторинга

Просмотр всех данных показал, что подобных некорректных значений может быть до 10 за календарный год, и во всех таких значениях между цифрами, по-логике, пропущена точка. Данный процесс может быть автоматизирован, так как просмотр всех временных данных довольно трудоемкий.

3. Определение временных периодов и наборов метеостанций с минимумом пропущенных значений. Чтобы было легко определить временные периоды и наборы метеостанций с минимумом пропущенных значений, в программном обеспечении был спроектирован и внедрен механизм построения так называемых диаграмм полноты данных. В диаграмме имеется горизонтальная временная ось, по вертикали располагаются ряды, связанные с метеостанциями, а цветом на диаграмме показывается степень полноты данных в процентах. Полнота в 100% означает, что в базе данных имеются все восемь значений в сутки.

Диаграммы полноты данных являются очень информативными, что будет показано следующими примерами. Они помогают быстро определить временную структуру наполненности базы данных по метеостанциям. Имеются три типа диаграмм: «Среднесуточная» с фильтром по годам, «Среднегодовая» с фильтром по годам и месяцам и «Весь период».

Среднесуточная диаграмма полноты данных по скоростям ветра на рис.3 за весь временной период показывает, что частота в восемь измерений в сутки имеет место быть только для пяти метеостанций: Ахты, Грозный, Дербент, Кочубей и Махачкала. Для остальных метеостанций характерно, что выполняются только четыре измерения в сутки. Поэтому при анализе суточного хода ветра наиболее полную картину могут дать данные только указанных пяти метеостанций.

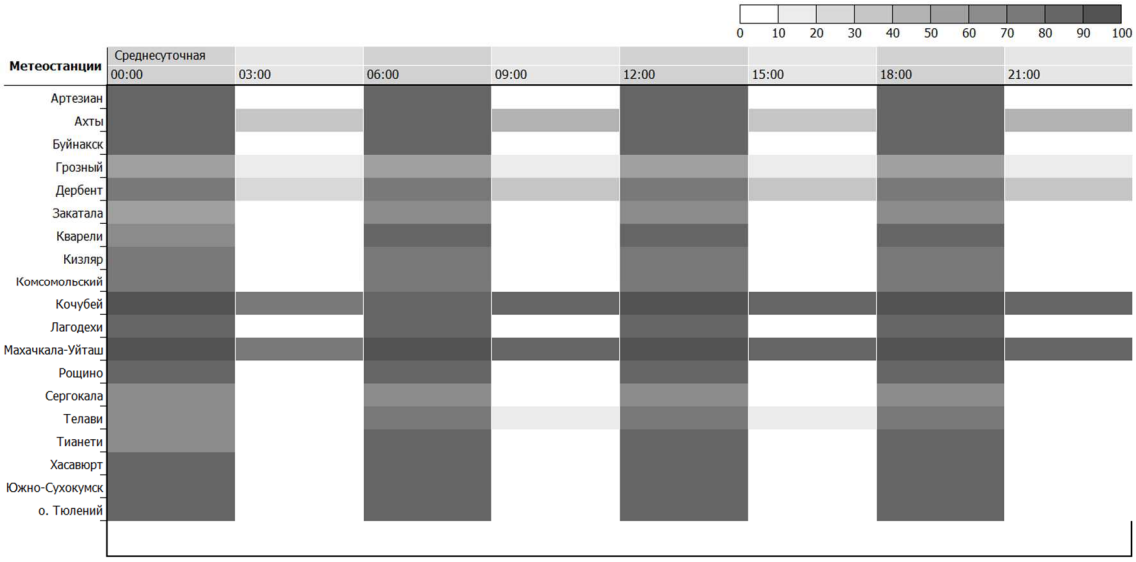


Рис.3. Среднесуточная диаграмма полноты данных по скорости ветра за весь временной период

Среднегодовая диаграмма полноты данных по скорости ветра на рис.4 за весь временной период показывает, что лучшую полноту имеют данные с метеостанций «Махачкала-Уйташ» и «Кочубей». Далее по полноте данных за весь имеющийся период можно выделить метеостанции «Ахты», «Дербент», «Телави» и «Закатала».

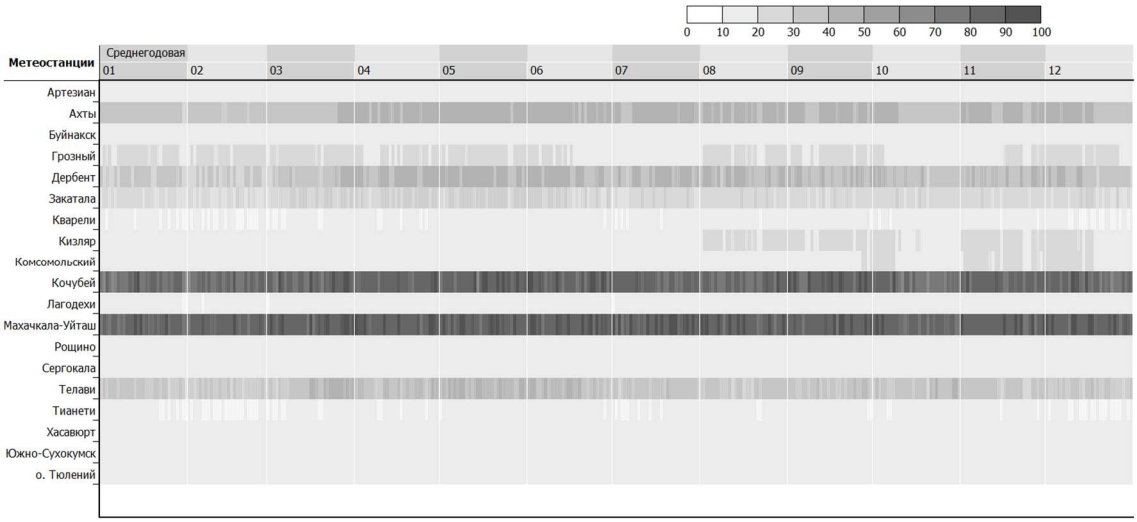


Рис.4. Среднегодовая диаграмма полноты данных по скорости ветра за весь временной период

Самой информативной является диаграмма полноты данных с

развернутой осью времени по всему временному периоду базы данных. Именно благодаря этой диаграмме можно выделить временные периоды и наборы метеостанций с минимумом пропущенных значений. На рис.5-8 по частям показана диаграмма полноты базы данных за период с 1998 по 2012гг.

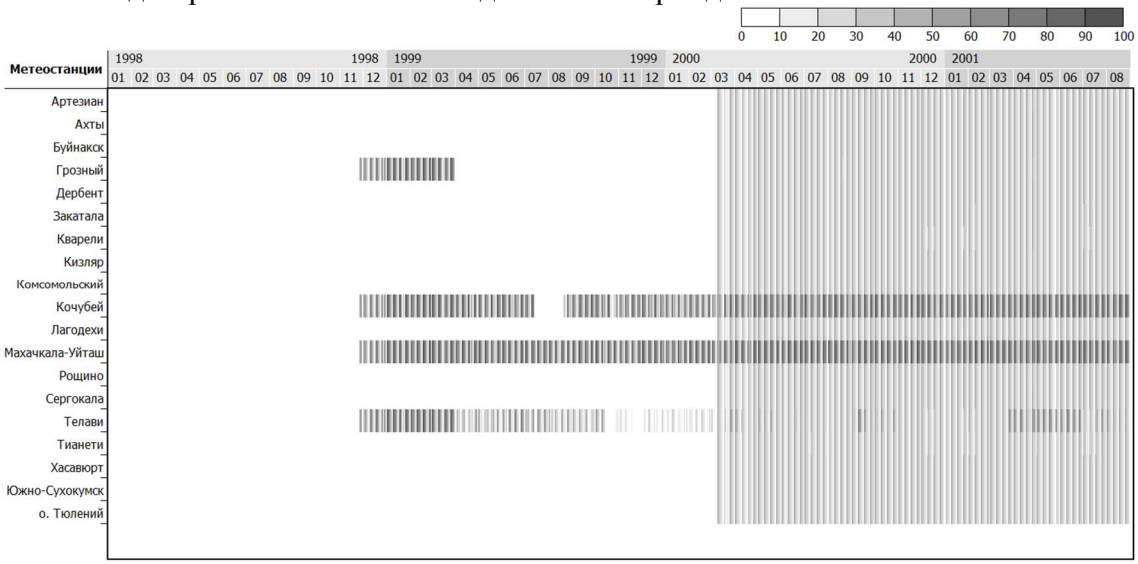


Рис.5. Диаграмма полноты данных по всему временному периоду (часть 1)

На рис.5 можно видеть, что с марта 2000г. начинается временной интервал, для которого в базе данных имеется относительно полная информация по всем 19 метеостанциям. Этот временной интервал заканчивается в июне 2004г., что видно на рис.6. С июля 2004г. в базе данных имеются значения временных рядов только по двум метеостанциям: «Махачкала-Уйташ» и «Кочубей». Такая ситуация продолжается вплоть до 2009г., образуя таким образом пятилетний пробел в данных.

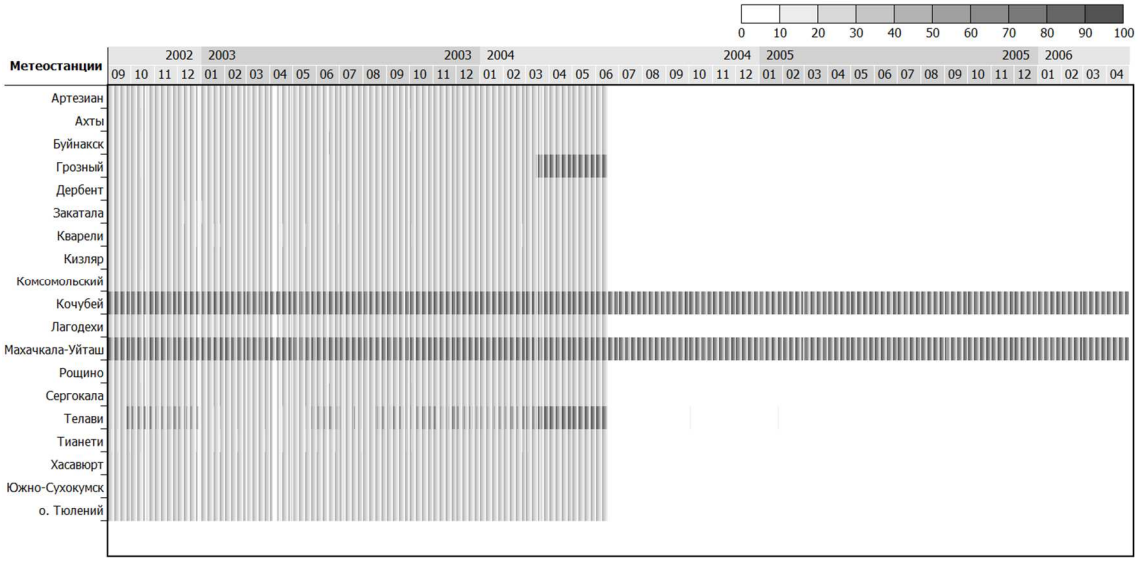


Рис.6. Диаграмма полноты данных по всему временному периоду (часть 2)

Начиная с марта 2009г. можно выделить начало второго временного интервала, в котором имеется хорошая полнота значений временных рядов по шести метеостанциям: «Ахты», «Дербент», «Закатала», «Кочубей», «Махачкала-Уйташ» и «Телави» (рис.7). Этот временной интервал продолжается до конца 2012г. (по 2013г. данные пока мы не брали). В конце 2012г. к шести метеостанциям добавляются данные еще по трем метеостанциям: «Грозный»,

«Кизляр» и «Комсомольский» (рис.8). Остается надеяться, что последний временной интервал будет продолжен в 2013г. И в последующих годах процесс измерений метеорологических параметров с других метеостанций будет восстанавливаться.

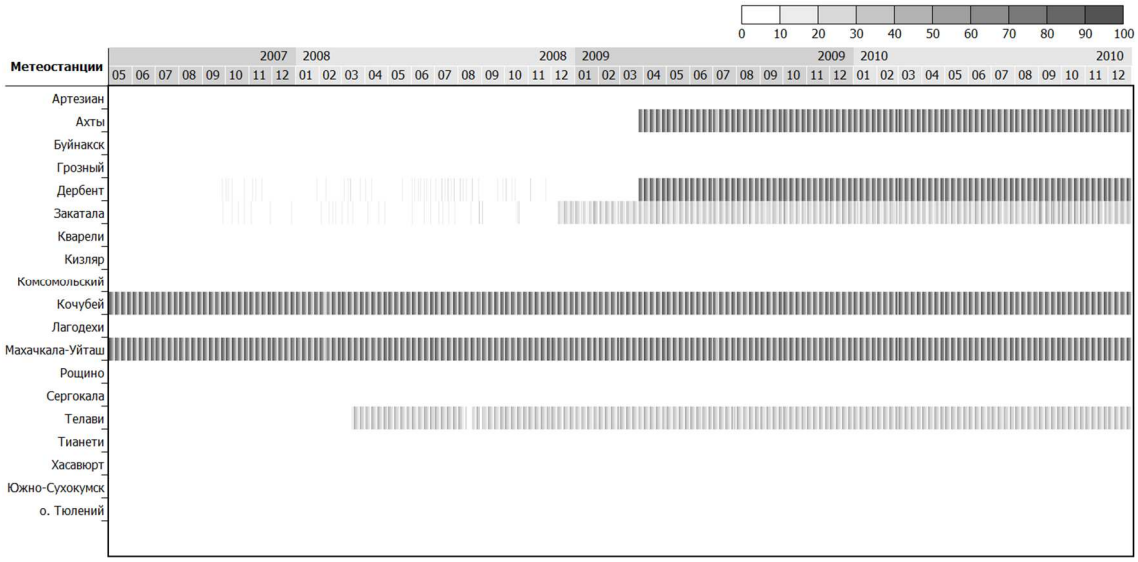


Рис.7. Диаграмма полноты данных по всему временному периоду (часть 3)

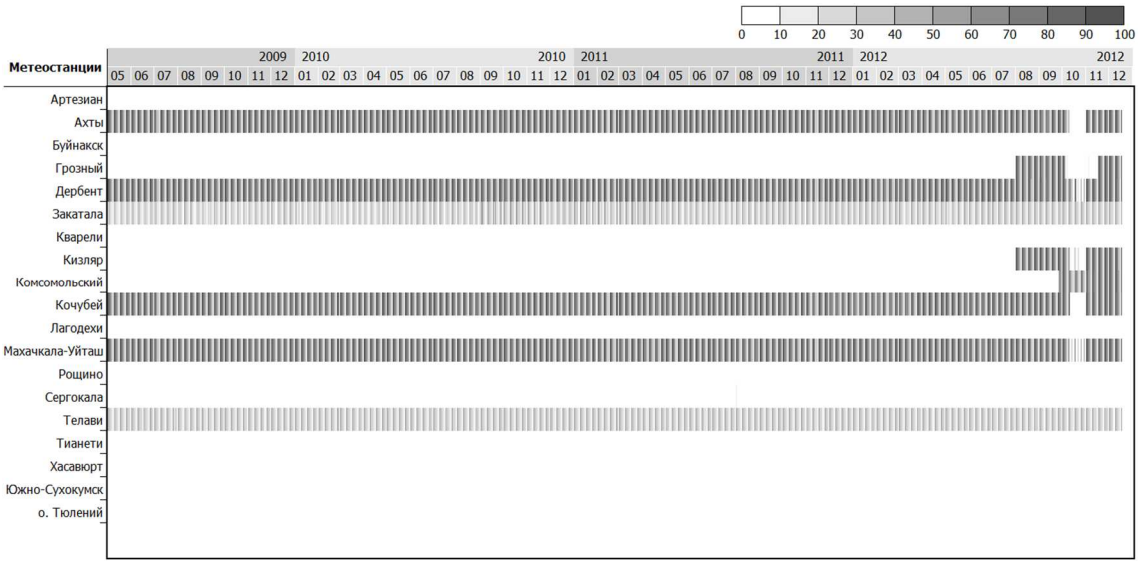


Рис.8. Диаграмма полноты данных по всему временному периоду (часть 4)

На приведенных выше рисунках показаны диаграммы полноты значений по параметру «скорость ветра». Сопоставляя эти диаграммы с диаграммами полноты данных значений параметров «направление ветра» и «температура окружающей среды», мы пришли к выводу, что они идентичны. Это означает, что пропуски в данных синхронны по всем трем параметрам. Что касается параметра «порывы ветра», то его значения в основном зафиксированы во временном интервале с марта 2000г. по июнь 2004г.

4. Экспорт данных. После предварительной обработки и корректировки данных ветромониторинга, когда мы ответили на вопрос: наборы данных каких метеостанций и в какие временные периоды нас интересуют, можно воспользоваться опцией «Экспорт данных» и экспортировать данные для любого года и метеостанции, например, во всеми любимый формат *Excel* (рис.9). Экспорт данных можно сделать и в любой другой формат в зависимости от дальнейших

потребностей.

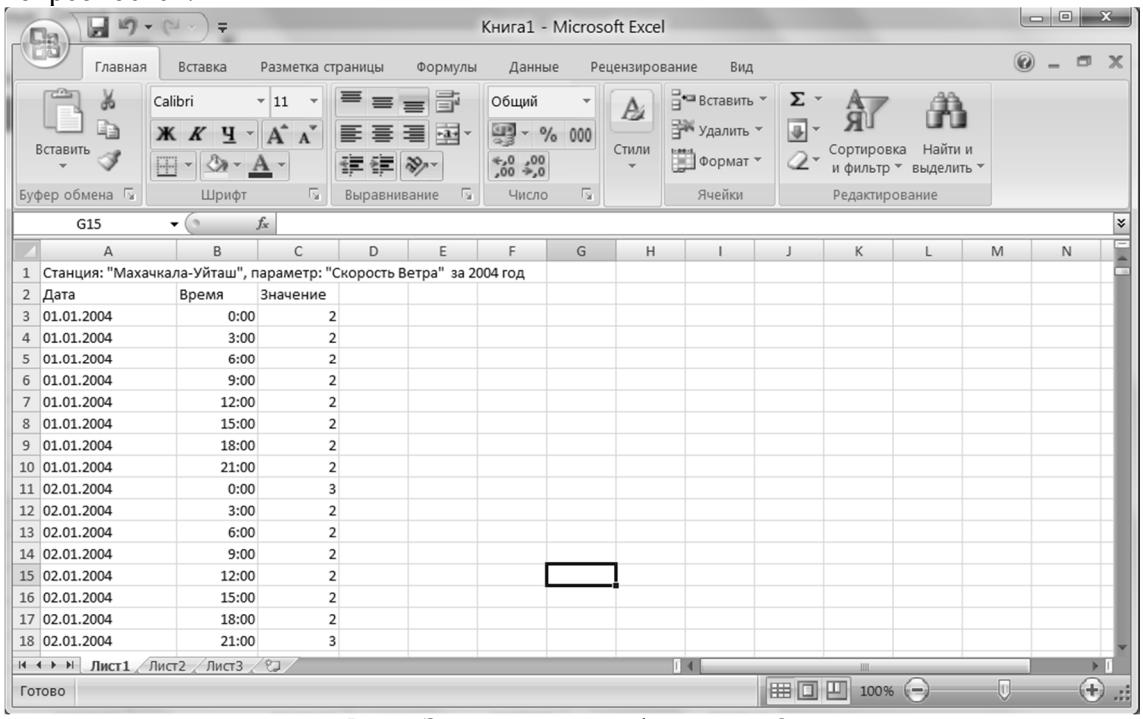


Рис.9. Экспорт данных в формат Excel

Заключение и выводы. На примере данных ветромониторинга по Дагестану показано, что разработанное программное обеспечение для предварительной обработки и анализа данных ветромониторинга с сервера «Погода России» позволяет структурировать исходные данные, быстро скорректировать ошибки в значениях и проанализировать полноту данных во времени. На основе анализа полноты данных уточняются временные периоды и метеостанции, имеющие достаточную наполненность данными для выполнения работ по исследованию потенциала ресурсов энергии ветра в регионе.

Программное обеспечение не привязано к конкретному региону и может быть использовано для любых наборов метеостанций с сервера «Погода России».

Литература:

1. *Виссарионов В.Э.* Методы расчета ресурсов возобновляемых источников энергии. М: МЭИ. 2009. 144с.
2. *Попель О.С., Фрид С.Е., Коломиец Е.Г., Киселева С.В., Терехова Е.Н.* Атлас ресурсов солнечной энергии на территории России. Москва: ОИВТ РАН. 2010. 84с.
3. *Минин В.А., Дмитриев Г.С., Иванова Е.А., Морошкина Т.Н., Никифорова Г.В.* Ресурсы ветровой энергии Мурманской области и возможности их промышленного использования // http://www.kolasc.net.ru/russian/sever06/sever_9.pdf
4. Сервер «Погода России» http://meteo.infospace.ru.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ХЕМОСОРБЦИЮ ЛИТИЯ СВЕЖЕОСАЖДЕННЫМ ГИДРОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Атаев Д.Р., Рамазанов А.Ш.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail; ran_ipg@mail.ru

Благодаря своим уникальным свойствам, литий является самым востребованным из редких металлов. Соединения лития широко применяются в промышленности и в военной индустрии. По прогнозу экспертов к 2020 году спрос на литий может увеличиться до 300 тыс. т в пересчете на Li_2CO_3 [1].

Известно значительное количество способов извлечения лития из растворов его солей с применением алюминийсодержащих реагентов [2-6]. Сущность этих способов заключается в добавлении в литийсодержащий раствор растворимой соли алюминия в количестве, превышающем стехиометрическое, регулировании pH среды действием щелочи или кислоты для соосаждения лития и алюминия из раствора. При этом достигается практически полное извлечение лития в твердую фазу. Однако результаты разных исследований не во всем согласуются [7].

С целью разработки высокоэффективного и селективного способа извлечения лития нами детально изучено влияние различных физико-химических факторов на хемосорбцию лития свежеосажденным $Al(OH)_3$ из хлоридных растворов.

Учитывая, что на сорбционные свойства оксигидратных коллекторов, к которым относится $Al(OH)_3$, существенное влияние оказывает pH реакционной среды [8], предварительно изучена зависимость степени адсорбции Li^+ на $Al(OH)_3$ из 1,5 М раствора хлорида натрия от pH при 296±1 К. Из рис.1 видно, что кривая $\alpha=f(pH)$ является «экстремальной».

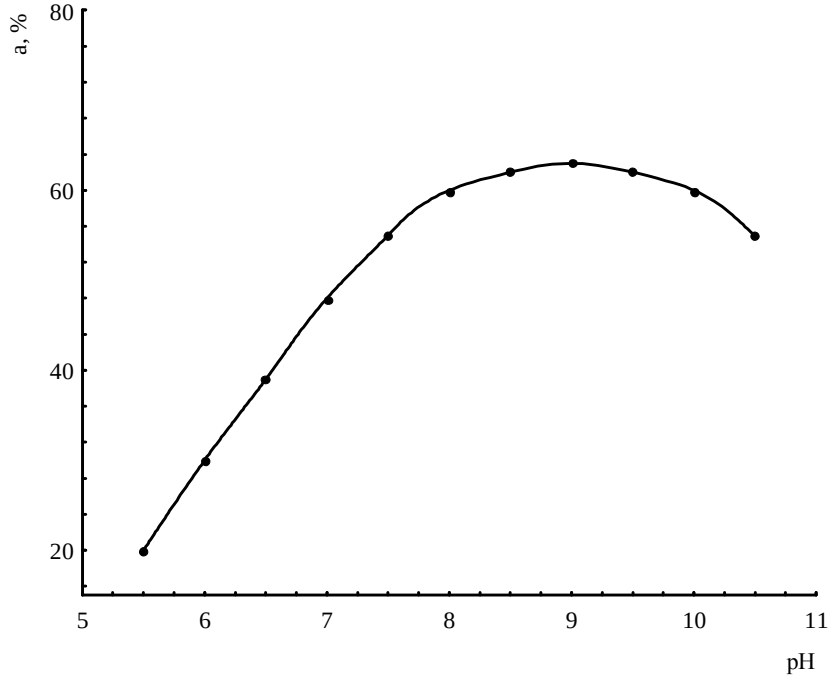


Рис.1. Зависимость степени адсорбции Li^+ свежеосажденным $Al(OH)_3$ из 1,5М раствора NaCl от pH.

Данный ход кривой может быть связан с тем, что при увеличении pH с 6,5 до 8,7 электрокинетический потенциал (ζ) поверхности $Al(OH)_3$ снижается от +40 мВ до 0 мВ, а при дальнейшем увеличении pH происходит перезарядка поверхности $Al(OH)_3$ и увеличение ζ-потенциала по абсолютной величине [9]. Таким образом, максимум адсорбции Li^+ наблюдается на отрицательно заряженной поверхности $Al(OH)_3$.

В связи с тем, что природные воды с высоким содержанием Li^+ обычно имеют Cl-Na, Cl-Na-Ca, Cl-Na-Mg состав, а их минерализация изменяется в пределах от 50 до 340 г/дм^3 [74], изучено влияния NaCl, $CaCl_2$ и $MgCl_2$ на адсорбцию Li^+ аморфным $Al(OH)_3$.

Влияние NaCl на систему LiCl-$Al(OH)_3$ иллюстрируется (рис. 2) изотермами сорбции лития аморфным $Al(OH)_3$ из водных растворов NaCl различной молярности, из которых следует, что с увеличением концентрации раствора изотерма располагается выше и молярное отношение 1:2, к которому стремится LiCl и $Al(OH)_3$ достигается при более низких равновесных концентрациях лития.

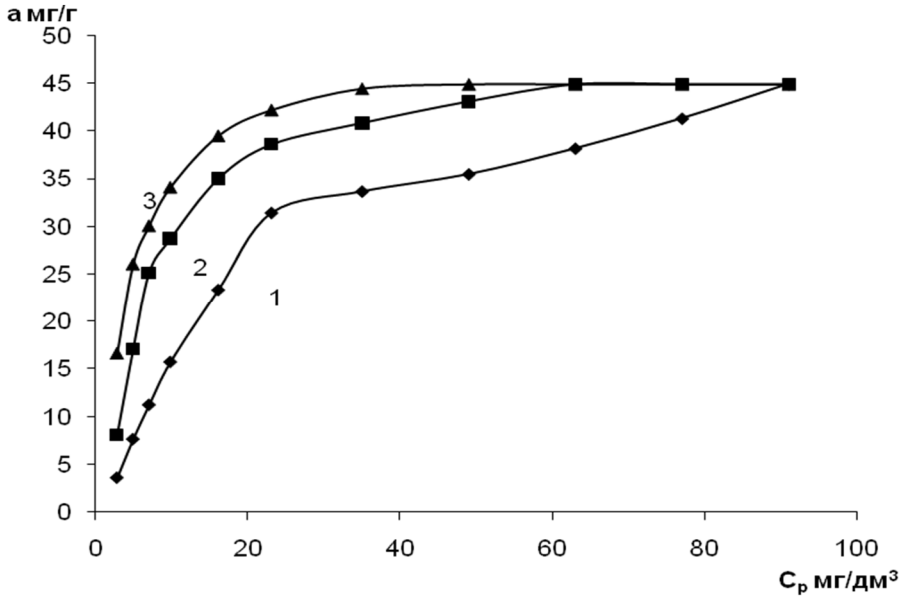


Рис.2. Изотермы адсорбции Li^+ свежеосажденным $Al(OH)_3$ из растворов NaCl различной молярности: 1-1 М, 2-2 М, 3-4М

Обработка экспериментальных результатов выявило, что изотермы адсорбции Li^+ на $Al(OH)_3$ наиболее точно описываются уравнением Ленгмюра. Параметры уравнения Ленгмюра рассчитаны и приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры уравнения Ленгмюра

Раствор NaCl, М	К	a_∞
1	0,2746	47,2
2	0,1148	48.0
4	0,0332	48.8

Исследования влияния NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ на систему LiCl-$Al(OH)_3$ показали, что хлорид кальция оказывает аналогичное хлориду натрия действие, а хлорид магния – противоположное, причем при равных условиях хемосорбция Li^+ из растворов кальциевого состава происходит более интенсивно, чем из вод натриевого состава, что объясняется большим высаливающим действием катионов Ca^{2+}, чем Na^+ (табл.2).

Таблица 2. Влияние фонового электролита на степень сорбции Li^+ аморфным $Al(OH)_3$ из хлоридных растворов (pH=8,5; T=298 K; τ =2 ч; моль отн. Al^{3+}:Li^+ = 3:1)

Концентрация фон. электролита, моль/дм^3	Степень сорбции Li^+, %		
	NaCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$
0,000	16	16	16
0,125	28	47	49
0,250	40	66	31
0,500	54	85	8
1,000	74	92	3
2,000	85	-	-
4,000	92	-	-

Из рис.3 видно, что введение хлорида кальция (кривая 1) в систему LiCl-NaCl-$Al(OH)_3$, как и следовало ожидать, способствует повышению, а введение хлорида магния (кривая 2) – понижению степени хемосорбции лития, т.е. катионы Mg^{2+} конкурируют с Li^+. Это объясняется тем, что в силу близости ионных радиусов для лития (0,68 Å) и магния (0,66 Å) характерно явление изоморфизма, поэтому разделение их представляет всегда большие трудности [10].

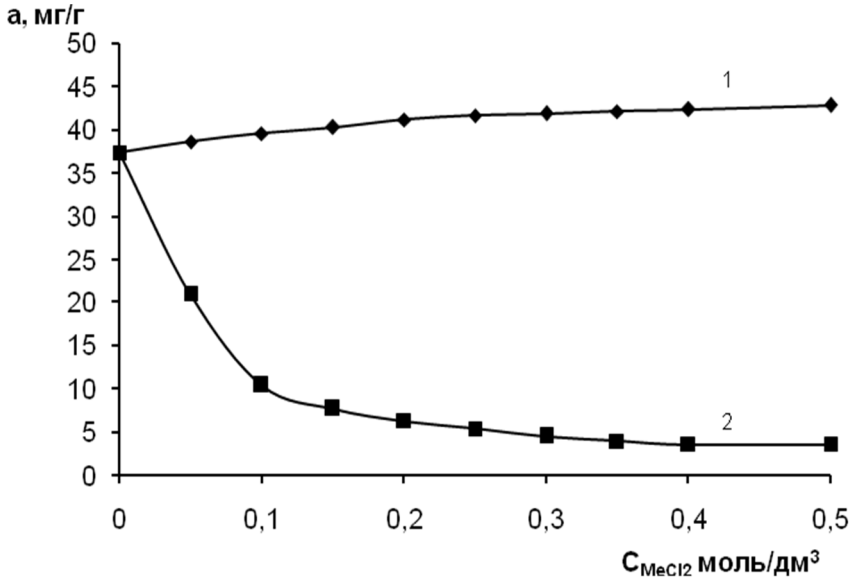


Рис.3. Влияние $CaCl_2$ (1) и $MgCl_2$ (2) на степень адсорбции Li^+ свежеосажденным $Al(OH)_3$ из 2 М растворов NaCl

Установлено, что зависимость степени хемосорбции Li^+ на $Al(OH)_3$ от температуры носит экстремальный характер. С повышением минерализации хлоридного раствора максимум на кривой α=f(T) смещается в сторону высоких температур (рис.4). Это объясняется тем, что в системе одновременно протекают два процесса: хемосорбция лития и кристаллизация аморфного $Al(OH)_3$, последний приводит к потере сорбционных свойств $Al(OH)_3$. С повышением температуры скорость обоих процессов увеличивается, а с увеличением концентрации фонового электролита увеличивается степень хемосорбции Li^+.

На рис.5 представлена зависимость $\ln K_p$ от величины обратной температуры (1/T) на аморфном $Al(OH)_3$ из БВ и сконцентрированной до минерализации 324 г/дм^3 БВ, где $K_p = \frac{a}{c_p} \cdot 1000$ (1) (a - величина сорбции, c_p - равновесная концентрация в растворе) [11, 12].

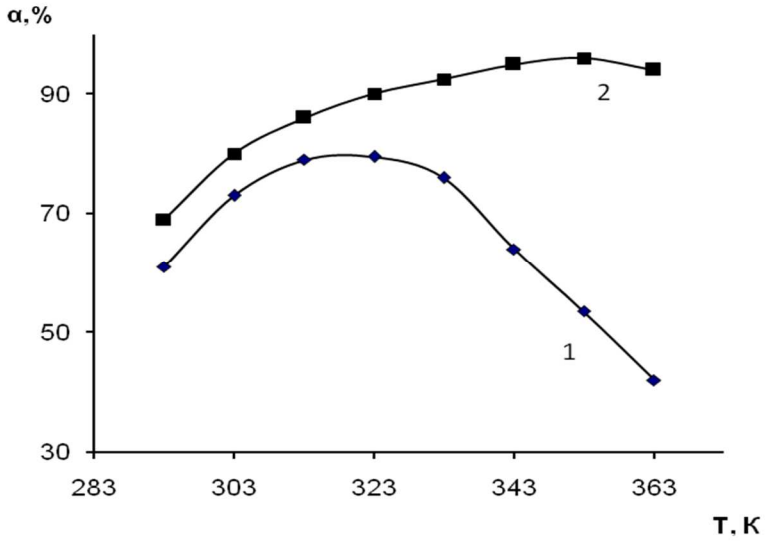


Рис.4. Зависимость степени сорбции Li^+ свежеосажденным $Al(OH)_3$ из геотермальной воды БМ (1) и сконцентрированной геотермальной воды БМ (2), от температуры

По наклону этой прямой, используя уравнение [13]:

$$\ln K_P = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT \quad (1),$$

рассчитаны значения ΔS^0 и ΔH^0, которые приведены в табл.3.

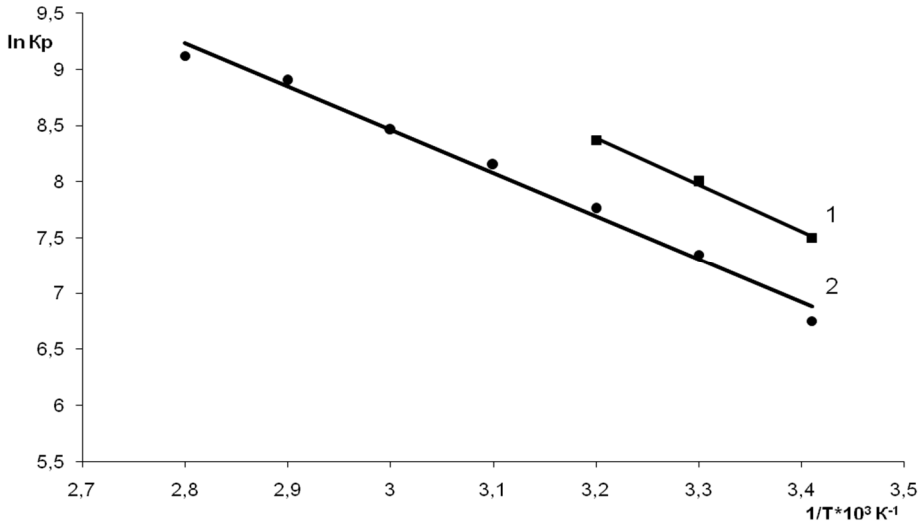


Рис.5. Зависимость коэффициента распределения (K_p) от температуры на $Al(OH)_3$ из исходной геотермальной воды БМ (1) и сконцентрированной геотермальной воды БМ (2)

В табл.3 так же даются значения свободной энергии адсорбции ΔG^0, рассчитанные по уравнению [14]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Положительные значения ΔH^0 и уменьшение ΔG^0 с увеличением температуры, свидетельствуют о том, что адсорбция Li^+ на аморфном $Al(OH)_3$ из геотермальной воды БМ более предпочтительна при повышенных температурах.

Полученные данные могут быть использованы при выборе оптимальных условий извлечения лития из природных вод хлоридного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Госконтракт № 14.740.11.0803 и № 16.552.11.7018).

Таблица 3. Термодинамические функции адсорбции Li^+ на $Al(OH)_3$ из исходной и сконцентрированной геотермальной воды

Термодинамические параметры		Из исходной воды	Из сконцентрированной воды
ΔH^0, кДж·моль$^{-1}$		32,0741	34,4782
ΔS^0, кДж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$		0,1665	0,1800
ΔG^0, кДж·моль$^{-1}$	293К	-16,7221	-18,2589
	303К	-18,3875	-20,0588
	313К	-20,0529	-21,7183
	323К	-	-21,7183
	333К	-	-23,3837
	343К	-	-25,0491
	353К	-	-26,7145

Литература:

1. *Наумов А.В.* О современном состоянии мирового рынка лития / А.Д. Рябцев, М.А. Наумова // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2010. - №4. – С. 60-66.
2. Pat. 2964381 U.S. Recovery of lithium / R.D. Goodenough. - Publ. 1962.
3. Pat. 4159311 U.S. Recovery of lithium from brines / Y.M. Lee, W.C. Bauman. - Publ. 26.06.79.
4. Pat. 3306700, USA Cl. 23-25. Progress for recovery of lithium / N. P. Neipert and C.Z. Bou. - Publ. 1967.
5. *Pally I.* Recovery of lithium from Dead Sea brines / I. Pally // J. Appl. Chem. Biotechnol. - 1978. - V. 28. - P. 469-474.
6. *Kang, Ding-Xue* The Adsorption of lithium into Alumina from Solutions of Mixed Chlorides: Effects of Temperature and Electrolyte Control / Kang Ding-Xue, Shen Xiang-Mu, Wan Xue-Yuan // J. Chem. Biotechnol. - 1981. - V. 31. - P. 683-687.
7. *Коцупало Н.П.* Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья / Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев. - Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. - 291 с.
8. *Егоров Ю.Б.* Статистика сорбции микрокомпонентов оксигидратами / Ю.Б. Егоров. – М.: Атомиздат, 1975. – 200 с.
9. *Бабенко Е.Д.* Очистка воды коагулянтами / Е.Д. Бабенко. – М.: Наука, 1977. - 356 с.
10. *Остроушко Ю.И.* Литий, его химия и технология / Ю.И. Остроушко [и др.]. – М.: Атомиздат, 1960. – 299 с.
11. *Qadeer R.* Selective adsorption of strontium on activated charcoal from electrolytic aqueous solution / R. Qadeer, J. Hanif, M. Saleem, M. Afzal // Colleet. Czech. Chem. Commun. - 1992. - V.57. - P.2065-2072.
12. *Saleem M.* Selective adsorption of cerium on activated charcoal from aqueous electrolyte solutions / M. Saleem, M. Afzal, R. Qadeer, J. Hanif // J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Articles. - 1993. - V.172, №2. - P. 257-266.
13. *Останькович А.А.* Термографическое изучение процессов старения гидрогелей некоторых металлов в маточном растворе / А.А. Останькович, Р.А. Буянов, А.П. Криворучко // Журн. Неорганич. Химии. - 1970. – Т. 15, №6 . - с.1470.
14. *Qadeer R.* Adsorption of gadolinium on activated charcoal from electrolytic aqueous solution / R. Qadeer, J. Hanif, M. Saleem, M. Afzal // J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Articles. - 1992. - V.159, №1. - P. 155-165.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОСОРБЦИИ РУБИДИЯ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ КМ-2

Кунжуева К.Г.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: mikamila@list.ru

Исследован процесс адсорбции ионов рубидия на катоднополяризованном угле КМ-2, при различных температурах. Изучены зависимости адсорбции данных ионов от концентрации их в растворе, температуры, времени сорбции. Определены кинетические параметры процесса сорбции ионов рубидия. Из температурных зависимостей рассчитаны термодинамические параметры (ΔH, ΔS, ΔG) электросорбции рубидия на исследуемом угле.

Проблема комплексного использования термальных вод, важнейшей особенностью которых наряду с высокой температурой является повышенное содержание редких и рассеянных элементов, является условием успешного развития геотермальной энергетики в целом, и делает эти воды источником создания высокорентабельной химической промышленности.

В ряду методов, решающих задачу извлечения различных компонентов из растворов сложного состава, каковыми и являются геотермальные воды, одно из ведущих мест занимают сорбционные методы. В качестве эффективных сорбентов для удаления из водных растворов неорганических катионов (тяжелых [1-5], щелочноземельных [6,7], а также редкоземельных металлов и актиноидов [8-11]) широко используются активированные угли (АУ). Гораздо меньше работ посвящено адсорбции на этих углях ионов щелочных металлов [12-14].

Для оценки свойств сорбентов, в частности, его емкости, времени установления сорбционного равновесия важной задачей является анализ термодинамических и кинетических закономерностей сорбции.

Целью данной работы является установление кинетических и термодинамических закономерностей адсорбции ионов Rb^+ при катодной поляризации активированного угля КМ-2.

Исследование адсорбции ионов Rb^+ проводили в специальной электрохимической термостатированной ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами в растворах солей рубидия, приготовленных на фоне боратного буфера с pH≥10,5. Токоподводом служил графитовый стержень, в качестве анода использовали графит.

Исходные растворы (Rb^+) готовили из соли Rb_2SO_4 на фоне боратного буфера, необходимое значение pH достигали добавлением NaOH. Адсорбцию катионов Rb^+ оценивали по убыли их в растворе. Анализ содержания этих ионов до и после адсорбции проводили и методом атомно-адсорбционной спектрофотометрии. Количество адсорбированных ионов рубидия рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_i)\cdot V}{m1000},$$

где C_0 и C_i – концентрации соответственно исходного раствора и раствора после адсорбции (мг/дм^3), V – объем раствора (мл), m – масса сорбента (г). Растворы готовились на бидистилированной воде.

В литературе отмечается, что катодная поляризация позволяет улучшить сорбционные свойства АУ [15-17].

Ранее нами [18] была определена оптимальная плотность тока для электросорбции ионов Rb^+ на угле КМ-2, которая составила 10 мА/г.

Из рис.1, на котором представлены зависимости величин адсорбции ионов Rb^+ на исследуемом угле от времени при катодной поляризации, видно, что величины адсорбции достигают постоянных значений за 6-7 часов.

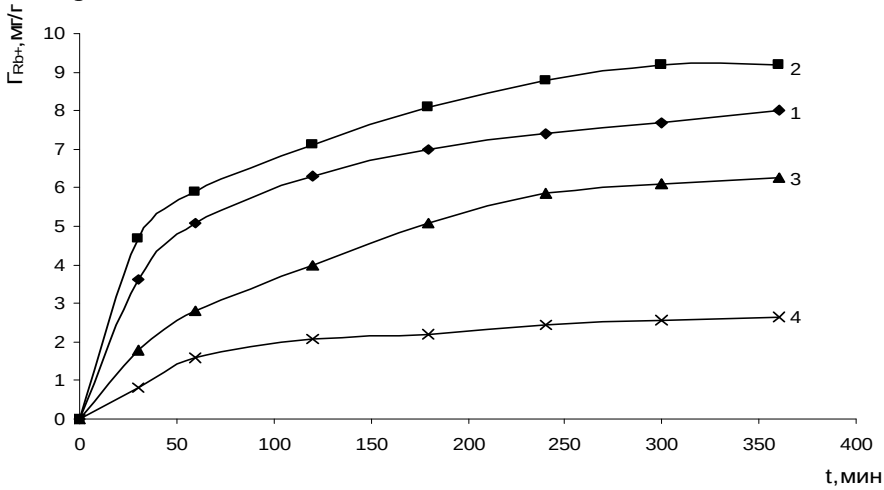


Рис.1. Зависимость величин сорбции ионов Rb^+ от времени на угле КМ-2 при температуре: 1-25^{0}С, 2-35^{0}С, 3-45^{0}С, 4-65^{0}С

Как указывалось в [2,19], для описания кинетических закономерностей адсорбции ионов на различных сорбентах широко используется уравнение Лагергрена для реакций псевдопервого порядка:

$$\lg(\Gamma_\infty - \Gamma) = \lg \Gamma_\infty - \frac{K_{ad} t}{2{,}303} \qquad (1),$$

где Γ_∞ -максимальное значение величины сорбции (мг/г); Γ -величина адсорбции (мг/г) при времени t (мин); K_{ad} - константа скорости адсорбции (мин$^{-1}$).

Анализ данных рис.1 с позиций уравнения (1) показал, что на зависимости $\lg(\Gamma_\infty - \Gamma) - t$ наблюдается линейный участок. Константы скорости адсорбции, рассчитанные на этом участке, приведены в табл.1.

Вместе с тем, в работе [19] было предложено использовать для описания кинетических закономерностей в системе жидкость/твердое тело модель псевдо-второго порядка реакции. Уравнение реакции псевдо-второго порядка может быть представлено выражением [19]:

$$\frac{t}{\Gamma} = \frac{1}{k\Gamma_\infty^2} + \frac{1}{\Gamma_\infty} t \qquad (2),$$

где обозначения те же, что и в уравнении (1), k - константа скорости адсорбции (г/мг·мин).

Таблица 1. Константы скорости адсорбции ионов Rb^+

Температура	K_{ad}, мин$^{-1}$	R^2
25	0,9*10^{-2}	0,9965
35	1,2*10^{-2}	0,9760
45	1,1*10^{-2}	0,9708
65	1.0*10^{-2}	0.9783

Из зависимостей t/Γ - t, представляющих прямые линии, могут быть определены значения Γ_∞ и k. Экспериментальные данные были проанализированы с использованием уравнения (2) реакций псевдовторого порядка. Результаты

представлены на рис. 2 и в табл. 2. В табл. 2 приведены также экспериментальные значения Γ_∞ и значения Γ_∞, полученные из уравнения (1) для реакций псевдо-первого порядка.

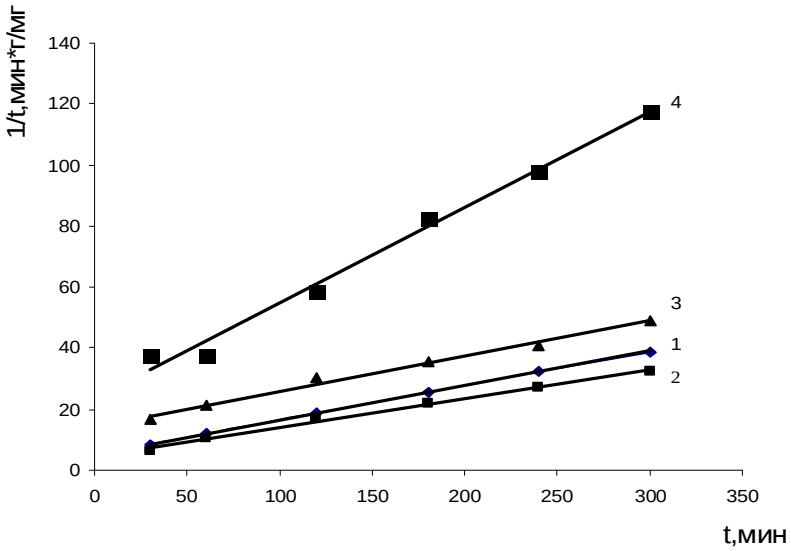


Рис.2. Зависимость t/Г от времени для ионов Rb^+ на угле КМ-2 при температуре: 1-25^{0}С, 2-35^{0}С, 3-45^{0}С, 4-65^{0}С

Величина $h = k\Gamma_\infty^2$ представляет собой скорость адсорбции в начальный период времени при t$\rightarrow$ 0. Сравнение результатов использования для описания кинетики сорбции ионов Rb^+ в исследуемых системах уравнений псевдопервого и псевдовторого порядка показывает, что применение уравнения (2) позволяет описать кинетику электросорбции ионов Rb^+ с более высокой степенью точности (см. коэффициенты корреляции в табл. 1 и 2).

Кроме того, сравнение экспериментальных величин Γ_∞ со значениями Γ_∞, полученными при использовании моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков, свидетельствует о том, что в большинстве случаев модель псевдо-второго порядка дает лучшее совпадение с экспериментальными результатами.

Таблица 2. Кинетические параметры реакции псевдо второго порядка

Температура	$\Gamma_{\infty\ эксп}$, мг/г	$\Gamma_{\infty\ 1пор}$, мг/г	$\Gamma_{\infty\ 2пор}$, мг/г	k, г/мг·мин	h, мг/г·мин	R^2
25	8	5,47	8,81	0,0024	0,192	0,9996
35	9,17	7,63	10,45	0,0021	0,229	0,9953
45	6,28	6,70	8,67	0,0009	0,038	0,9913
65	2,65	2,25	3,19	0,0042	0,043	0,9890

Изотермы адсорбции ионов Rb^+ при различных температурах, полученные на исследуемом угле в статических условиях, представлены на рис. 3, из которого видно, что при адсорбции ионов Rb^+ на угле КМ-2 при всех температурах в исследуемой области концентраций тенденция к насыщению сорбента не наблюдается.

Для объяснения экспериментальных данных было применено уравнение Фрейндлиха, которое в линейной форме может быть представлено в виде [7,9]:

$$\lg \Gamma = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_p \quad (3),$$

где, n, K – константы Фрейндлиха, θ - степень заполнения поверхности ионами. Константы уравнения (3) и коэффициенты корреляции приведены в табл. 3

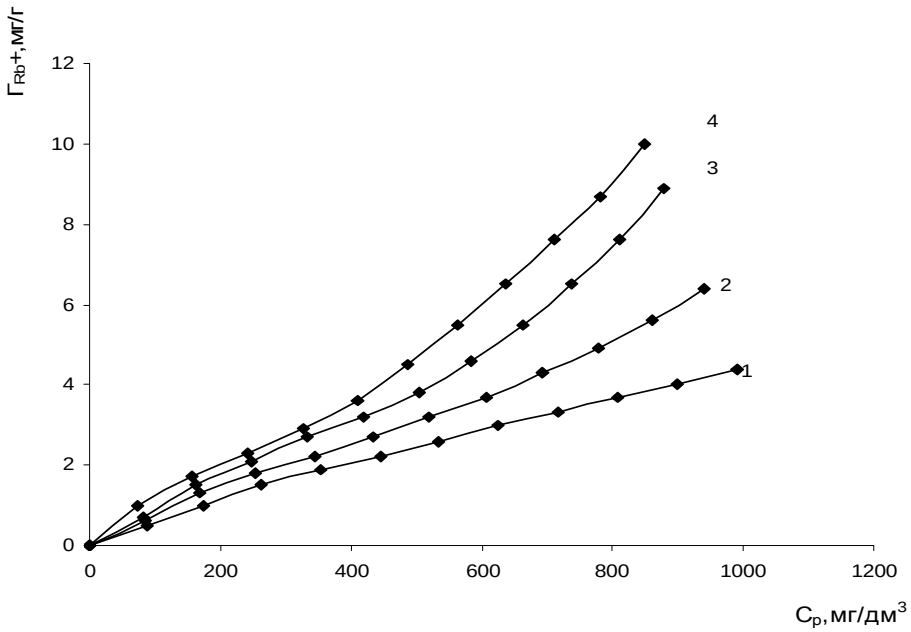


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов Rb^+ на угле КМ-2 при температурах: 1-25^{0}С, 2-35^{0}С, 3-45^{0}С, 4-65^{0}С

Таблица 3. Константы уравнения Фрейндлиха

Температура	Фрейндлих		
	n	lgK	R^2
25	0,8699	-1,959	0,996
35	0,9372	-2,016	0,992
45	1,0117	-2,099	0,987
60	0,9556	-1,875	0,968

Из рис.2 видно, что с увеличением температуры величина сорбции ионов Rb^+ растет.

Из зависимости $\ln K_p$ от величины обратной температуры где K_p – коэффициент распределения, вычисленный аналогично [7], по уравнению:

$$K_p = \frac{\Gamma}{C_p} \quad (4),$$

где Γ - количество адсорбированных ионов Rb^+ (мг/г), а C_p – равновесная концентрация этих ионов в растворе (мг/см^3), используя уравнение [8,11]:

$$\ln K_p = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (5),$$

были рассчитаны значения ΔS и ΔH, которые приведены в табл.4

Там же даются значения свободной энергии адсорбции ΔG, вычисленные по уравнению [8,11]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6),$$

Таблица 4. Термодинамические параметры сорбции ионов Rb^+ на угле КМ-2

ΔH, кДж·моль$^{-1}$	ΔS, кДж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	ΔG, кДж·моль$^{-1}$			
		298К	308К	318К	388К
17,750	0,0728	-3,9444	-4,6724	-5,4004	-10,4964

Положительные значения ΔH^0 и уменьшение ΔG^0 с увеличением температуры, свидетельствуют о том, что адсорбция Rb^+ на угле КМ-2 более предпочтительна при повышенной температуре. Положительные значения ΔH^0 показывают, что адсорбция Rb^+ на этих углях является эндотермическим

процессом, а положительные значения ΔS^0 могут указывать на увеличивающуюся беспорядочность на поверхности раздела твердое тело-раствор во время фиксации иона Rb^+ на активных центрах угля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракты № 16.552.11.7015 и № 14.740.11.0803) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

Литература:

1. *Mishra P.S., Chaudhury R.C.* Kinetics of zinc adsorption of charcoal //J. Chem.Tech.Biotechnol.1994. V.59. P.359-364.
2. *Shekinah P., Kadirvelu K., Kanmani P., Senthilkumar P.,Subburam V.* Adsorption of lead(II) from aqueous solution by activated carbon prepared from Eichhornia.// J Chem. Tech. Biotechnol. 2002.V.77. P.458-464
3. *Persavento M., Profumo A., Alberti G., Conti F.* Adsorption of lead(II) and copper on activated carbon by complexation with surface functional groups.// Analyt. Chem. Acta. 2003. V.480. P. 171-180
4. *Rivera-Utrila J., Ferro-Garcia M.A.* Study of cobalt adsorption from aqueous solution on activated carbons from almond shells // Carbon. 1997.V.25. n 5. P.645-652.
5. *Milich P., Moller F., Piriz J., Vivo G., Tancredi N.* The influence of preparation methods and surface properties of activated carbons on Cr(III) adsorption from aqueous solutions.//Separat.Sci.Technol.2002. V.37. №6. P.1453-1467.
6. *Свешникова Д.А., Абакаров А.Н.* Электросорбция ионов стронция и кальция на активированном угле.// Химия и Технология воды. 1993. Т.15. №4.С.150-153.
7. *Qadeer R., Hanif J., Saleem M., Afzal M.* Selective adsorption of strontium on activated charcoal from electrolytic aqueous solution // Coll. Czechoslovak. Chem. Com. 1992. V.57.N 10. P.2065-2072.
8. *Qadeer R., Hanif J., Saleem M., Afzal M.* Adsorption of gadolinium on activated charcoal from electrolytic aqueous solution // J. Radioanalyt. Nucl. Chem. 1992. V. 159. №1. P.155-165.
9. *Qadeer R., Hanif J.* Adsorption of dysprosium ions on activated charcoal from aqueous solutions // Carbon. 1995. V. 33.P.215-220.
10. *Saleem M., Afzal M., Qadeer R., Hanif J.* Selective adsorption of cerium on activated charcoal from aqueous solution // J. Radioanalyt. Nucl. Chem. 1993. V. 172. N2 P.257- 266.
11. *Qadeer R., Hanif J., Saleem M., Afzal M.* Surface characterization and thermodynamics of Sr^{2+}, Sm^{3+}, Gd^{3+}, Th^{4+} and UO_2^{2+} on activated charcoal from aqueous solution //Colloid. Polym. Sci. 1993. V.271. P.83-90.
12. *Seron A., Benaddi H., Beguin F., Frackowiak E., Bretelle J.L., Thiry M.C. and other.* Sorption and desorption of lithium ions from activated carbons// Carbon. 1996. V. 34. N4. P. 481-487.
13. *Rivera-Utrila J., Ferro-Garcia M.A., Mata-Arjona A., Gonzalez-Gomez C.* Studies of the adsorption of caesium, thallium, strontium and cobalt radionuclides on activated carbons from aqueous solutions //J. Chem. Tech. Biotechnol. 1984. V. 34A. P. 243-250.
14. *Свешникова Д.А., Шабанова З.Э.* Адсорбция ионов рубидия и цезия на активированном угле.// Вестник Дагестан. научн. центра. 2003. №15.С.57-60.
15. *Свешникова Д.А., Абакаров А.Н.* Электросорбция ионов стронция и кальция на активированном угле// Химия и технология воды. 1993.Т.15 № 4. С.250-

254.

16. *Frackowiak E.* Electrochemical polarization of activated carbons for the reversible sorption of lithium ions//Fuel 1998. V. 77. №6. P. 571-575.
17. *Мустафаева З.М.* Закономерности адсорбции ионов лития из водных растворов на активированных углях.: Дис.... канд. хим. наук; 02.00.04.- Махачкала 2008.- 95.с.
18. *Кунжуева К.Г., Свешникова Д.А., Гафуров М.М., Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р.* Электросорбция ионов рубидия при катодной поляризации активированных углей // Вестник Дагестанского научного центра. 2010.№ 38.С.25-30.
19. *Ho Y.S., McKay G.* Pseudo-second model for processes //Proc. Biochem. 1999. V. 34. P.451-465.

ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ НЕЛИНЕЙНОГО УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ В ПРОИЗВОДНЫХ ДРОБНОГО ПОРЯДКА

Мейланов Р.П., Пирилаев А.А.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: ran_ipg@mail.ru

Развит численный метод решения краевой задачи для нелинейного уравнения теплопроводности в производных дробного порядка.

В настоящее время широкое применение получил математический аппарат интегродифференцирования дробного порядка[1-3]. Это вызвало новый этап развития нелокальной теории теплопроводности. Традиционный способ учета не локальности с помощью интегрального оператора встречается с непреодолимыми трудностями[4,5]. Математический аппарат интегродифференцирования дробного порядка позволяет в зависимости от решаемой задачи применить соответствующую производную дробного порядка. В настоящее время для решения краевых задач для уравнения теплопроводности с производными дробного порядка используют как аналитические, так и численные методы. В связи с большими трудностями, возникающими при поиске аналитического решения краевой задачи для нелинейного уравнения теплопроводности, применяют разностный метод для ее решения.

Рассмотрим в области D = {(x,t}*:* 0< x< 1, 0<t< *T)* краевую задачу для нелинейного уравнения теплопроводности с производными дробного порядка.

Задача. Найти решение уравнения

$$\frac{\partial^{\alpha} u(x,t)}{\partial x^{\alpha}} = \frac{\partial}{\partial x}\left(k(u)\frac{\partial}{\partial x}u(x,t)\right) + f(x,t),$$

начальное условие $u(x,0) = \varphi(x)$

граничные условия $u(0,t) = \mu_1(t)$ и $u(1,t) = \mu_2(t)$.

Здесь $\frac{\partial^{\alpha} u(x,t)}{\partial x^{\alpha}} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)}\frac{\partial}{\partial t}\int_0^t \frac{u(x,t)}{(t-s)^{\alpha}} ds$ частная дробная производная Римана-Лиувилля.

Для решения краевых задач с нелинейным уравнением теплопроводности применяют безусловно устойчивые неявные разностные схемы. Для построения таких схем необходимо ввести пространственно-временную сетку, в узлах которой определить сеточную функцию для аппроксимации исходного решения. Затем определить разностную аппроксимацию для дробной производной. Полученные аппроксимации подставить в исходное уравнение прибавив аппроксимацию граничных условий и решить полученную систему уравнений.

Введем в области D = {(x,t}*:* 0< x< 1, 0<t< *T)* пространственно – временную сетку $\bar{\omega}_{h\lambda} = \left\{(x_i, t_n): x_m = mh, t_n = n\tau, i = 0,1,\dots,M, h = \frac{1}{M}, n = 0,1,\dots n,\ \tau = \frac{T}{N}\right\}$ с шагом h по x и τ по t.

Обозначим через $u\{x_m,t_n)$ точное решение задачи, а через $y_m^n = y(x_m,t_n)$ приближенное решение в точке (x_m,t_n),n = 0,1,…,Nm=0,1,…,M.

Для дробной производной Римана-Лиувилля в случае $0 < \alpha \leq 1$ имеет место

разностная аппроксимация

$$\left(\frac{\partial^{\alpha}u(x,t)}{\partial x^{\alpha}}\right)_n \sim \frac{P(x,t_{n+1})-\alpha u(x,t_n)}{\Gamma(2-\alpha)\tau^{\alpha}} \quad [5].$$

Воспользовавшись разностной аппроксимацией производной дробного порядка получим неявную, линейную относительно $y_m^{n+1}, i=1,2,...,M-1, n=0,1,...,N-1,$ разностную схему

$$\frac{P(x,t_{n+1})-\alpha u(x,t_n)}{\Gamma(2-\alpha)\tau^{\alpha}} = \frac{1}{h}\left(a_{i+1}\frac{y_{i+1}^{j+1}-y_i^{j+1}}{h} - a_i\frac{y_i^{j+1}-y_{i-1}^{j+1}}{h}\right) + f(y_i^j)$$

Доказательство абсолютной устойчивости данной схемы приведено в [6].

Применим метод конечных разностей для решения уравнения задающее процесс теплопередачи через плоскую пластину где на концах поддерживается постоянная температура:

$$\rho c D_{0t}^{\alpha} T(x,t) = \frac{d}{dx}\left(\lambda(T)\frac{dT}{dx}\right) + e^T,$$

где $\lambda(T) = \frac{5500}{560+T(x,t)} + 0.942\cdot 10^{-10}\cdot (T(x,t))^3$

Рассмотрим краевую задачу :

T=0: $T=T_0, \quad 0 \le x \le L$
x=0: $T=T_n, \quad t > 0$
x=L: $T=T_c, \quad t > 0.$

Для того чтобы дать полное математическое описание рассматриваемой задачи, необходимо еще задать физические условия однозначности:

$\rho = 10950$ кг/м^3, с $= 236$ Дж/(кг $\cdot$ К), *L=0.5м*

$T_h = 373$К *при x=0,* $T_c = 363$К *при x=L ,*$T_0 = 323K$

Получим следующую разностную схему для нашей задачи .

$$\rho c\frac{T_i^{n+1}-\alpha\cdot T_i^n}{\Gamma(2-\alpha)\tau^{\alpha}} = \frac{1}{h}\left(\lambda_{i+1/2}^n\frac{T_{i+1}^{n+1}-T_i^{n+1}}{h} - \lambda_{i-1/2}^n\frac{T_i^{n+1}-T_{i-1}^{n+1}}{h}\right) + e^T, (*)$$

i=2…N-1, n≤ 0,

$$\lambda_{i+1/2}^n = \frac{\lambda_i^n+\lambda_{i+1}^n}{2}, \quad \lambda_{i-1/2}^n = \frac{\lambda_{i-1}^n-\lambda_i^n}{2},$$

$$\lambda_i^n = \frac{5500}{560+T_i^n} + 0.942\cdot 10^{-10}\cdot (T_i^n)^3,$$

$T_i^0 = T_0$, *i=2..N-1;*
$T_1^n = T_h, \quad n > 0,$

$$T_N^n = T_c, n > 0.$$

Запишем уравнение (*) в виде :

$$A_i \cdot T_{i+1}^{n+1} - B_i \cdot T_i^{n+1} + C_i \cdot T_{i-1}^{n+1} = F_i,$$

где $A_i = \frac{\lambda_{i+1/2}^n}{h^2}$,

$$C_i = \frac{\lambda_{i-1/2}^n}{h^2},$$

$$B_i = \frac{\lambda_{i+1/2}^n + \lambda_{i-1/2}^n}{h^2} + \frac{\rho c}{\Gamma(2-\alpha)\tau^\alpha},$$

$$F_i = \frac{\alpha \rho c}{\Gamma(2-\alpha)\tau^\alpha} T_i^n - e^{T_i^n}.$$

Решение разностной задачи найдем методом прогонки.

Результаты и графики решения. По данной программе получены следующие распределения температуры:

X/T	t=10	t=100	t=600	t=1000
0.0	100	100	100	100
0.05	50.37738	53.52253	65.23555	70.60492
0.1	50.00149	50.13506	53.02275	56.06695
0.16	50	50.00354	50.43821	51.36777
0.22	50	50.00007	50.05343	50.27563
0.27	50	50.00006	50.04463	50.23491
0.33	50	50.10284	50.35285	51.10305
0.38	50.00119	50.10863	52.43298	54.88391
0.44	50.30347	52.83262	62.24699	66.55596
0.50	90	90	90	90

Графики решения:

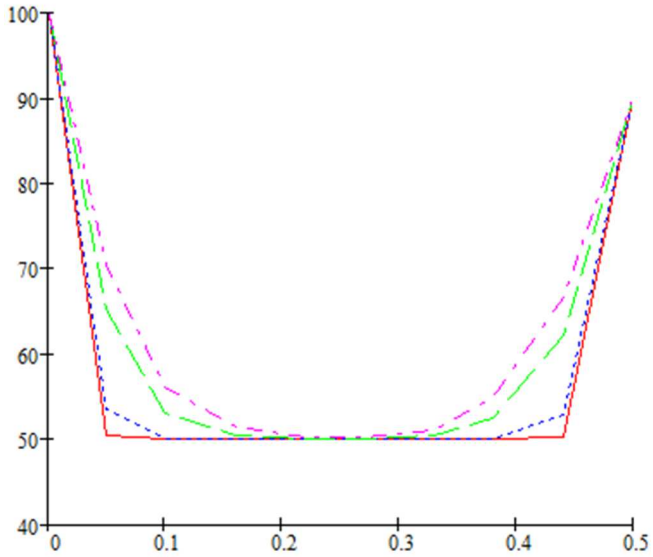


Рис.1. График решения задачи при $\alpha = 1$ в различные моменты времени

X/T	α=0.1	α=0.7	α=1
0.0	100	100	100
0.05	50.31142350	55.3029905986	70.60492
0.1	50.0003248255	50.0939600067	56.06695
0.16	50.0000003389	50.0016725229	51.36777
0.22	50.0000000004	50.0000302917	50.27563
0.27	50.0000000004	50.0000296284	50.23491
0.33	50.0000003311	50.0016345882	51.10305
0.38	50.0003173974	50.0918286898	54.88391
0.44	50.3043000030	55.1821504044	66.55596
0.50	90	90	90

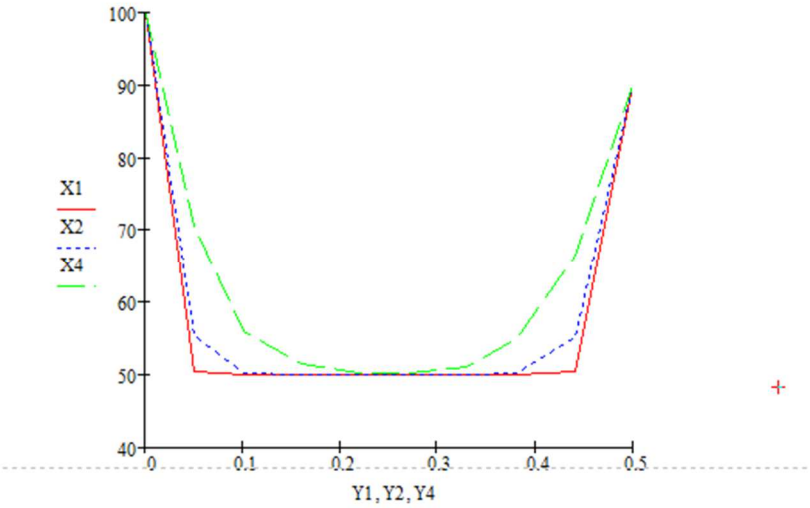


Рис.2. График решения задачи при t = 1000 при различных α

При увеличении параметра t среднее значение температуры пластины быстрее стремиться к значению на границах.

Литература:

1. *Oldham K. B. and Spanier J.* The Fractional Calculus. New York, 1974.
2. *Самко С.Г., Килбас А.А., Маричев О.И.* Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения. Минск.: Наука и техника, 1987. - 688 с.
3. *Нахушев А.М.* Дробное исчисление и его применение. Москва.: Наука,2003г. 272с.
4. *Алхасов А.Б., Мейланов Р.П., Шабанова М.Р.* Уравнение теплопроводности в производных дробного порядка // Инженерно-физический журнал. – 2011. Т.84. №2. – С. 309 –317.
5. *Мейланов Р.П., Шабанова М.Р.* Особенности решения уравнения теплопроводности в производных дробного порядка // ЖТФ. 2011 г. Т.81, вып.7.С.1-6.
6. *Назаралиев М. А., Бейбалаев В.Д.* Численные методы решения краевой задачи для уравнения теплопереноса с производной дробного порядка // Вестник ДГУ.- Вып.6, 2008. –С. 46-53

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ МЕХАНИЧЕСКИХ ТЕПЛОГЕНЕРАТОРОВ ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ СОЛНЕЧНО-ВЕТРОВОЙ ВОДОНАГРЕВАТЕЛЬНОЙ И ОПРЕСНИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВОК

Шишкин Н.Д., Герлов В.С.

ЛНЭ Отдела энергетических проблем Саратовского научного центра РАН при АГТУ; Астрахань, Россия; 414052, ул. 1-ая Перевозная, 116, кв. 28; e-mail: volger@mail.ru

Для экономии топливно-энергетических ресурсов на морских нефтедобывающих платформах, могут использоваться возобновляемые источники энергии, в частности солнечная и ветровая энергия. Наиболее эффективно использовать ортогональные ветроэнергоустановки на основе роторов Савониуса и Дарье. Ветровая энергия может применяться для выработки не только электрической, но и тепловой энергии. Получены формулы и выполнены расчеты основных параметров механических ветротеплогенераторов (МВТГ): мощности и избыточной температуры механического теплогенератора, а также мощности ортогонального ветродвигателя в составе МВТГ. При изменении частоты вращения от 550 до 1350 об/мин избыточная температура высоковязкой жидкости может увеличиться от 12 до 156 ˚С. При частоте вращения вала теплогенератора до 850 об/мин МВТГ может использоваться для горячего водоснабжения, а при частоте вращения свыше 1000 об/мин МВТГ может применяться также и для опреснения морской воды.

Для экономии топливно-энергетических ресурсов (ТЭР) на морских объектах, в том числе и на морских нефтедобывающих платформах, например, платформах ЛСП на Северном Каспии, могут использоваться возобновляемые источники энергии (ВИЭ), в частности солнечная и ветровая энергия [1-4]. Как уже отмечалось, на нефтедобывающих платформах наиболее эффективно использовать ортогональные ветроэнергоустановки (ВЭУ) на основе роторов Савониуса и Дарье, а также гелиоустановки циркуляционного и гравитационного типа [4, 5]. Ветровая энергия может применяться для выработки не только электрической, но и тепловой энергии, которая в свою очередь может использоваться для горячего водоснабжения и опреснения морской воды.

Целью работы является исследование параметров механических ветротеплогенераторов (МВТГ) в составе комбинированной солнечно-ветровой установки для жилых модулей морских нефтедобывающих платформ ЛСП-2.

Для получения тепловой энергии из энергии ветра целесообразно использовать МВТГ, в которых механическая энергия ветрового потока превращается непосредственно в тепловую энергию [6-8]. Схема МВТГ приведена на рис.1.

Он состоит из ортогонального ротора 11, вертикальный вал которого через мультипликатор 10 (зубчатую, клиноременную или цепную передачу) связан с валом механического теплогенератора 8, на котором закреплены вращающиеся диски 6. В корпусе механического теплогенератора (МТГ) 4 горизонтально между подвижными диски располагаются неподвижные диски 5, а

сам корпус располагается в баке-аккумуляторе 3, имеющего теплоизоляцию 2. Бак-аккумулятор имеет патрубок для подачи холодной воды 1 и патрубок для выхода горячей воды 9. В корпусе теплогенератора 4 находится высоковязкая жидкость 7, а в баке-аккумуляторе – вода или раствор антифриза.

При вращении лопастей ротора за счет ветровой энергии вращение с большей частотой передается на подвижные диски и находящаяся между подвижными и неподвижными дисками высоковязкая жидкость нагревается за счет сил внутреннего трения (вязкости). Теплота передается за счет неподвижных дисков, являющихся оребрением, к корпусу МТГ а от него к воде в баке-аккумуляторе.

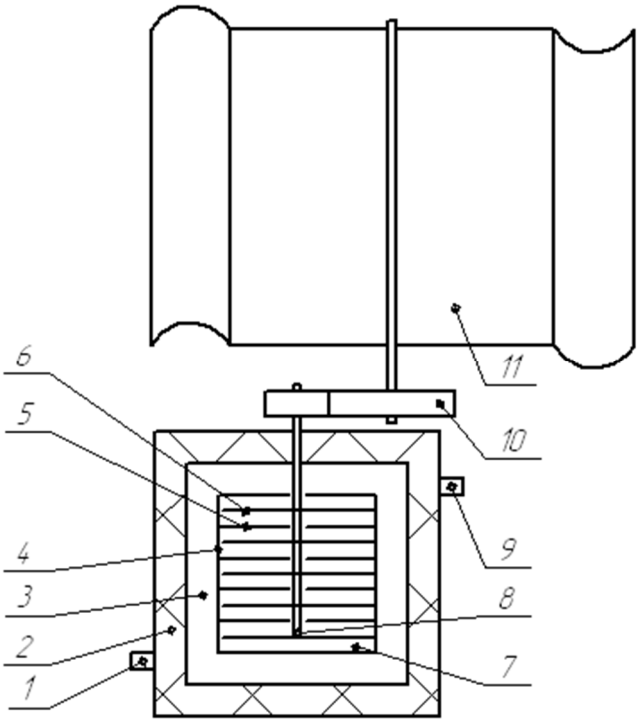


Рис.1. Схема механического ветротеплогенератора: 1 – патрубок для подачи холодной воды; 2 – теплоизоляция; 3 – бак-аккумулятор; 4 – корпус механического теплогенератора; 5 – неподвижный диск; 6 – вращающийся диск; 7 – высоко- вязкая жидкость; 8 – вал механического теплогенератора; 9 – патрубок для выхода горячей воды; 10 – мультипликатор; 11 – ортогональный ротор

Расчетная схема МТГ, являющего одного из основных частей МВТГ приведена на рис.2.

Ранее выполненное аналитическое исследование параметров МТГ показало [8], что:

$$Q_{\text{мт}} = \frac{K_{\text{п}}\ \rho\ n_{\text{мт}}^3\ D_{\text{мт}}^5}{8}\left(\frac{H_{\text{мт}}}{D_{\text{мт}}}\right), \qquad (1)$$

где $K_{\text{п}} = \dfrac{\pi^3\ \nu}{4\ a\ (a+b)}$ — коэффициент, характеризующий удельные потери на трение между подвижными и неподвижными дисками; ν — кинематический коэффициент вязкости, a — зазор между вращающимися и неподвижными дисками, b — толщина дисков, ρ — плотность высоковязкой жидкости, $n_{\text{мт}}$ — частота вращения вала МТ, $D_{\text{мт}}$ — диаметр дисков теплогенератора, $H_{\text{мт}}$ — высота корпуса МТГ.

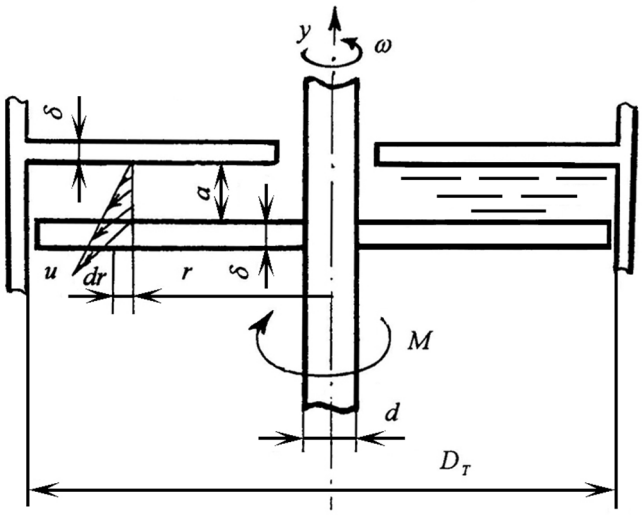


Рис. 2. Расчетная схема механического теплогенератора

Как видно из полученной формулы, наиболее сильное влияние на выделение теплоты и момент сил трения и во фрикционном генераторе оказывают диаметры дисков $D_{\text{мт}}$, практически равные диаметру корпуса теплогенератора, а также частота вращения $n_{\text{мт}}$ и толщина зазоров между дисками a.

Зазор между подвижными и неподвижными дисками a предполагается постоянным, диаметр вала теплогенератора d на порядок меньше диаметра корпуса теплогенератора $D_{\text{т}}$, а динамическая вязкость жидкости $\mu_{\text{ж}}$ принимается независящей от температуры.

Процесс подогрева высоковязкой жидкости в механическом теплогенераторе может быть описан с помощью дифференциального уравнения:

$$q_{\text{мт}}\, d\tau = c_{\text{вж}}\, \rho_{\text{вж}}\, d\vartheta + k_{\text{мт}}\, \beta_{\text{мт}}\, \vartheta\, d\tau, \qquad (2)$$

где $q_{\text{мт}} = \dfrac{Q_{\text{мт}}}{V_{\text{мт}}}$ — объемная плотность теплового потока в МТГ; $\beta_{\text{мт}} = \dfrac{F_{\text{мт}}}{V_{\text{мт}}}$ — геометрический коэффициент МТГ, τ – время процесса подогрева; $c_{\text{вж}}, \rho_{\text{вж}}$ – удельная теплоемкость и плотность высоковязкой жидкости; $F_{\text{мт}}$ – площадь поверхности корпуса теплогенератора; $k_{\text{мт}}$ – коэффициент теплопередачи от высоковязкой жидкости в МТГ к теплоносителю в баке-аккумуляторе теплоты.

Решая это уравнение, получим формулу для определения избыточной температуры подогрева в МТГ $\vartheta_{\text{п}}$ в зависимости от времени подогрева $\tau_{\text{п}}$:

$$\vartheta_{\text{п}} = \frac{q_{\text{мт}} - (q_{\text{мт}} - k_{\text{мт}}\, \beta_{\text{мт}}\, \vartheta_0)\exp(-\dfrac{\tau_{\text{п}}}{c_{\text{вж}}\, \rho_{\text{вж}}})}{k_{\text{мт}}\, \beta_{\text{мт}}}. \qquad (4)$$

Для количественной оценки основных параметров работы МТГ были выполнены расчеты по полученным формулам применительно к МТГ с частотой вращения от 550 до 1350 об/мин. при различной толщине теплоизоляции, выполненной из пенополиуретана или пенополистирола с коэффициентом теплопроводности λ = 0.04 Вт / м · К при времени работы МВТГ 5 ч, соответствующего времени работы в течении суток с учетом коэффициента использования номинальной мощности 0,2. Ниже приведены графики зависимости избыточной температуры от частоты вращения МВТГ (рис. 3) в соответствии с различными видами теплоизоляции.

Как видно из рис.3 при изменении частоты вращения от 550 до 1350 об/мин даже при отсутствии теплоизоляции ($\delta = 0$) температура подогрева высоковязкой жидкости, а следовательно и воды, может увеличиться от 5 до 67 ˚С, а при толщине теплоизоляции δ = 0.04 м от 12 до 156 ˚С. Таким образом, при частоте вращения вала теплогенератора до 850 об/мин МВТГ может использоваться для горячего водоснабжения, а при частоте вращения свыше 1000 об/мин МВТГ может применяться для опреснения морской воды.

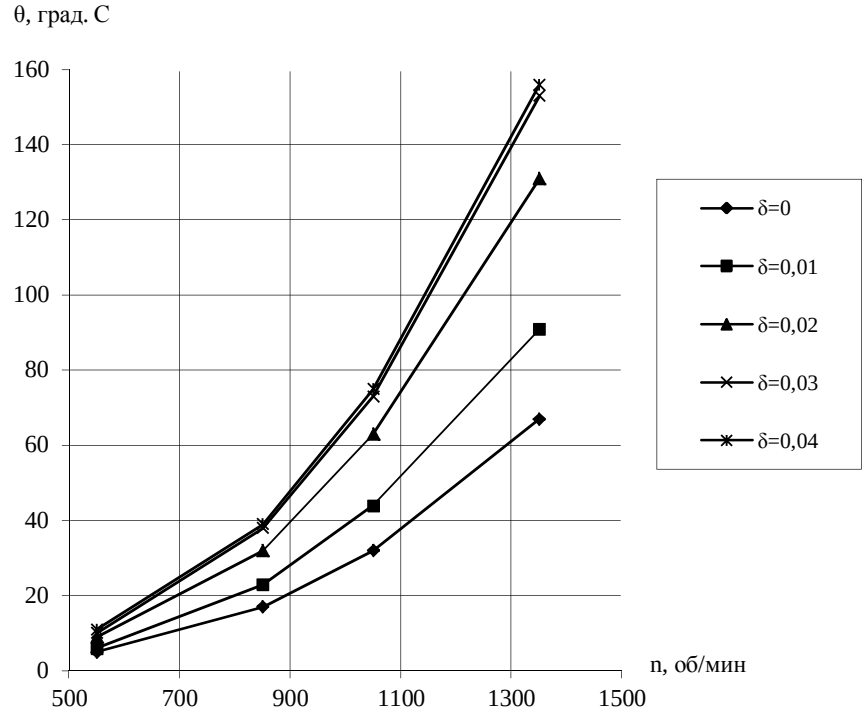


Рис. 3. Зависимость избыточной температуры от частоты вращения МТГ и толщины теплоизоляции

Ниже приведены графики также зависимости избыточной температуры от объемной плотности теплового потока МТГ (рис.4) при тех, же самых частотах вращения в соответствии с различными видами теплоизоляции.

Как видно из рис. 4 при изменении объемной плотности теплового потока от 3 кВт/м^3 до 36 кВт/м^3 при соответствующем изменении частоты вращения от 550 до 1350 об/мин даже при отсутствии теплоизоляции ($\delta = 0$) температура подогрева высоковязкой жидкости может увеличиться от 5 до 67 ˚С, а при толщине теплоизоляции δ = 0.04 м от 12 до 156 ˚С. Таким образом, при объемной плотности теплового потока до 10 тыс. Вт/м^3 МВТГ может использоваться для горячего водоснабжения, а при объемной плотности теплового потока свыше 18 тыс. Вт/м^3 для опреснения морской воды на морской нефтедобывающей платформе.

Мощность ортогонального ветродвигателя, входящего в состав МВТГ, может быть определена по известной формуле [8]

$$P_{ВД} = \frac{1}{2}\eta_{ВД}\,\rho H\,DV^3, \qquad (5)$$

где $\eta_{ВД}$ - КПД ветродвигателя, может быть в соответствии с [8] принят равным $\eta_{ВД}$ = 0,21; ρ - плотность воздуха, при среднегодовой температуре воздуха 10 ˚С ρ=1,25 кг/м^3; H и D - соответственно высота и диаметр ортогонального

ветродвигателя, для платформы ЛСП можно принять H =10 м и D=1,0 м; V - скорость ветра, можно принять номинальную скорость ветра V = 9,0 м/с.

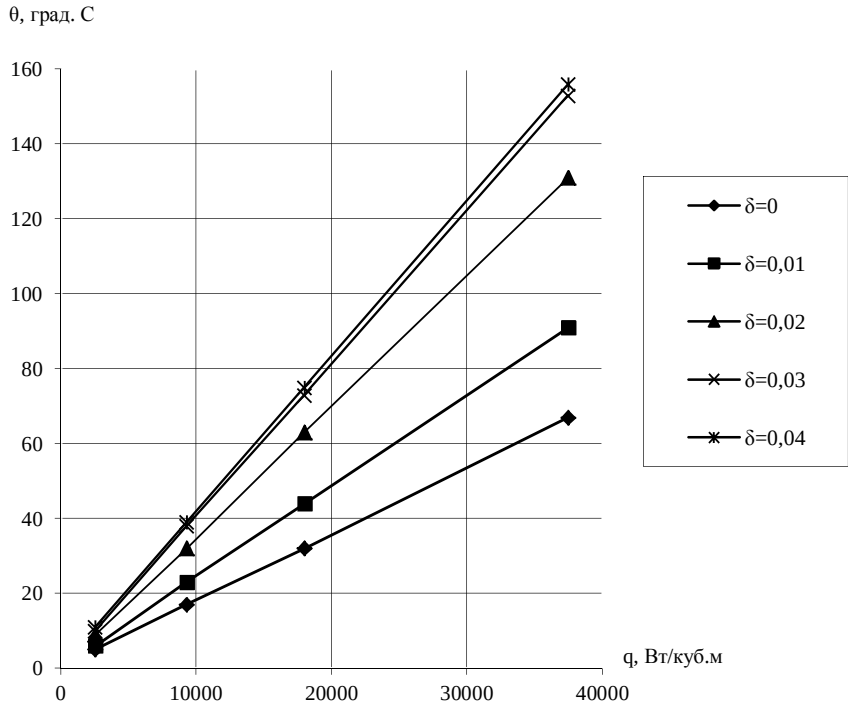


Рис. 4. Зависимость избыточной температуры от объемной плотности теплового потока и толщины теплоизоляции

Расчеты по формуле (5) показывают, что мощность одного ортогонального ветродвигателя, входящего в состав МВТГ для платформы ЛСП $P_{ВД} \approx$ 1,0 кВт, а для четырех ветродвигателей около 4,0 кВт. Этой мощности будет вполне достаточно для подогрева 0,8 м^3/сут. от 25 до 50 ˚С и компенсировать около 30 % затрат ТЭР на горячее водоснабжение бытовой платформы ЛСП-2.

Заключение. В заключение необходимо отметить следующее.

1. Получены формулы и выполнены расчеты основных параметров МВТГ: мощности и избыточной температуры МТГ, а также мощности ортогонального ветродвигателя в составе МВТГ комбинированной солнечно-ветровой установки.

2. При изменении частоты вращения от 550 до 1350 об/мин и соответственно объемной плотности теплового потока от от 3 Вт/м^3 до 36 тыс. Вт/м^3 избыточная температура высоковязкой жидкости может увеличиться при толщине теплоизоляции δ = 0.04 м от 12 до 156 ˚С.

3. При частоте вращения вала теплогенератора до 850 об/мин МВТГ может использоваться для горячего водоснабжения, а при частоте вращения свыше 1000 об/мин МВТГ может применяться также и для опреснения морской воды.

4. Мощность четырех МВТГ для бытовой платформы ЛСП-2 составит около 4,0 кВт. Этого достаточно для подогрева 0,8 м^3/сут. от 25 до 50 ˚С и компенсировать около 30 % затрат ТЭР на горячее водоснабжение.

Литература:

1. *Семкин Б.В., Стальная М.И., Свит П.П.* Использование возобновляемых источников энергии в малой энергетике. – Теплоэнергетика, № 2, 1996. С.6-7.

2. Концепция нетрадиционной энергетики в России. // Нетрадиционная энергетика и технология: Матер. Межд. конф. Ч. 1. Владивосток: ДВО РАН, 1995. – С. 3-4.
3. *Шишкин Н.Д.* Эффективное использование возобновляемых источников энергии для автономного теплоснабжения различных объектов : моногр./ Н. Д. Шишкин: Астрахан. гос. техн. ун-т. – Астрахань : Изд-во АГТУ, 2012. – 208 с.
4. *Шишкин Н.Д., Балтаньязов И.В., Герлов В.Н.* Использование возобновляемых источников энергии для энергоснабжения нефтедобывающих морских платформ. // Вестник АГТУ, Серия «Морская техника и технологии».- 2009. - № 2. - С. 251-255.
5. *Шишкин Н. Д., Манченко Е. А.* Аналитическое исследование параметров ветродвигателей с вертикальными полуцилиндрическими лопастями » // Вестник АГТУ, Серия «Морская техника и технологии». – 2013. - № 1. С. 155-161.
6. *Рыжков С.С., Рыжкова Т.С.* Теплообменное устройство прямого преобразования энергии ветра в тепловую // Материалы IV Минского международного форума. Т. 10. Тепломассообмен в энергетических установках. – Минск: 2000. – С. 273-279.
7. *Барабаш В.М., Смирнов Н.Н.* Перемешивание в жидких средах (Обзор).// Журнал прикладной химии. 1994. – т. 67, вып. 2. – С. 196-203.
8. *Шишкин Н.Д., Манченко Е.А., Герлов В.С.* Аналитическое исследование параметров механических ветротеплогенераторов // Вестник АГТУ. 2013. - №1. С.101-105.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТРОСТНИКА

Алхасов Б.А, Рабаданов Г.А.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: geoterm@iwt.ru

В работе предложено технологическое решение безотходной переработки биомассы тростника с целью последовательного получения из него жидкого и газообразного топлива. Особое место в работе уделено современным методам активации структуры целлюлозосодержащего сырья, в стадии предварительной подготовки, которые способствуют выделению чистой целлюлозы и отделению лигнина. Чистая целлюлоза после мерсеризации и ферментации трансформируется через сахара в биоспирт. В присутствии термальной воды, предлагается также объединение лигнина и всех побочных компонентов предварительных стадий, содержащие органические углерод в метантенк, для получения биогаза и органического удобрения.

В работе Панцхава Е.С.[1] приводится подробный анализ современного состояния мирового рынка биотоплив, тенденций его развития в ближайшие десятилетия.

Так по оценке автора к 2040 году общее потребление энергии в мире достигнет 13,5 млрд.т.н.э.(100%), вклад всех возобновляемых источников энергии(ВИЭ) составит 6,44 млрд.т.н.э.(47,7%), а вклад биомассы будет равен 3,21 млрд.т.н.э (23,8%).

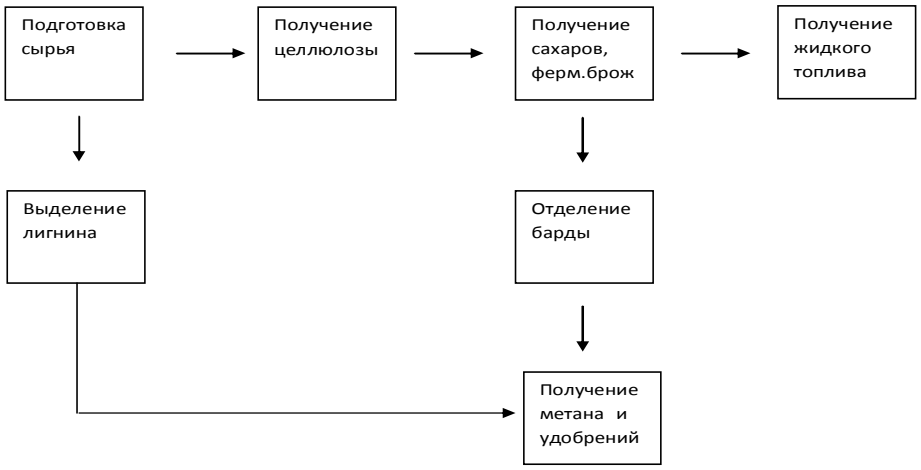


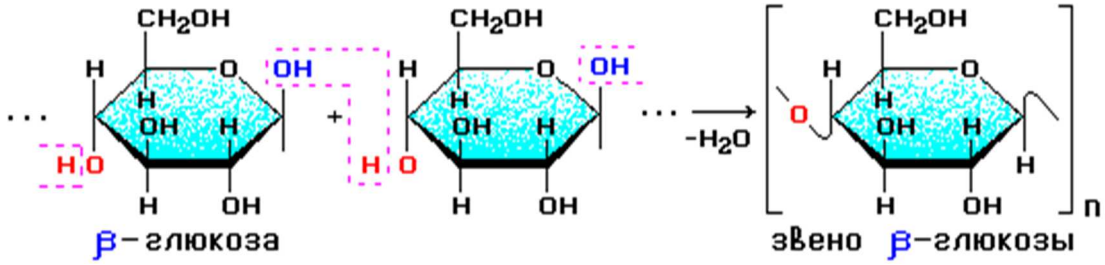
Рис.1. Схема технологического процесса комплексной переработки растительного сырья

Понятие «биомасса» относят к веществам растительного и животного происхождения, а также отходам, получаемым в результате их переработки.

В энергетических целях энергию биомассы используют двояко: путем непосредственного сжигания или путем переработки в топливо (биоспирт* и газ).

Пик развития направления на производство биоспирта относится к 80-м годам. В США для этой цели были выведены новые сорта кукурузы, с повышенным содержанием крахмала, а в Бразилии на переработку использовали сахарный тростник.

Целью нашего исследования является разработка технологии безотходной переработки биомассы растительного сырья, тростника южного обыкновенного, произрастающего повсеместно, в жидкие и газообразные топлива. Решение поставленной задачи достигается за счет проведения последовательных технологических операций, представленных на рис.1.



Технология производства биоэтанола из биомассы предполагает проведение гидролиза целлюлозы, в результате которого происходит эффективное расщепление полимерной структуры образованной из остатков β - глюкозы имеющее линейное строение на растворимые формы простых углеводов, пригодных для сбраживания.

Гидролиз целлюлозы, в кислой среде, протекает подобно гидролизу крахмала:

$$\text{Целлюлоза} \xrightarrow{H_2O} \text{Амилоид} \xrightarrow{H_2O} \text{Целлобиоза} \xrightarrow{H_2O} \text{Глюкоза}$$
$$(C_6H_{10}O_5)_n \qquad (C_6H_{10}O_5)_x \qquad C_{12}H_{22}O_{11} \qquad C_6H_{10}O_6$$

Для повышения скорости реакции гидролиз проводят в присутствии минеральных кислот, а также ферментов [2].

Среди многочисленных способов проведения гидролиза, наиболее применяемыми считаются кислотный и ферментативный вариант. В настоящее время ферментативный гидролиз целлюлозы более перспективен, так как имеет ряд преимуществ: высокий выход сбраживаемых углеводов, мягкие условия проведения процесса (низкие температуры и атмосферное давление) и высокую экологическую безопасность [3].

Кинетическая модель взаимодействия целлюлозы с водой под действием ферментов подчиняется реакциям второго порядка:

$$V=KC_1C_2$$

где:

C_1- концентрация целлюлозы,

C_2- концентрация воды

K- константа скорости химической реакции.

Важной стадией переработки биомассы является выделение лигнина [3], как компонента сложной структуры, где присутствуют в составе фрагменты, при гидролизе которых образуются фенольные и другие соединения, отрицательно влияющие на деятельность ферментов. При известном технологическом режиме извлечения лигнина одновременно с ним выделяется гемицеллюлоза - целевой компонент, наиболее растворимый, легко гидролизующийся полисахарид, имеющий аналогичное с целлюлозой строение. При этом безвозвратно теряется до 65% биомассы. Технологические потери несброженных углеводов, аминокислот, белков и других классов веществ имеет место также при получении биоспирта.

Учитывая эти особенности, и в целях уменьшения расходов при разработке технологии комплексной переработки биомассы, на втором этапе исследования, нами предлагается переработка в метантенке всех побочных компонентов, содержащий органический углерод с применением термальной воды, соответствующего состава.

Для проведения исследований образец тростника, высушен до постоянной массы при температуре 105. ^{0}C, при этом на влажность проверялись

как отдельные составляющие части растения, так и само растение.Исследования показали разное содержание влаги в составных частях растения табл. 1.

Таблица 1. Влажности составных частей растения

Части растения	Исходная масса в г.	Масса после сушки в г.	% влаги
стебель	26,45	17,19	41,25
листья	22,67	16,14	28,81
метелка	22.66	16,70	26,3

Время сушки растений можно значительно уменьшить при обработке СВЧ-излучением в микроволновой печи, однако при этом случае потеря массы на 5-7 % больше чем при обычной термической сушке, что может, связано с частичными разрушениями связей при «тепловом взрыве» надмолекулярной структуры целлюлозы. Полученные данные с использованием бытовой СВЧ печи представлены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимости изменения массы растения от времени экспозиции в СВЧ печи

№ п/п	Время экспозиции. Мин.	Масса образца. Грамм.
1.	0	46,35
2.	4	37,50
3.	5	36,67
4.	6	36,06
5.	7	35,89
6.	8	35,89

Для определения зольности составных частей растения использовали метод рекомендованный ГОСТ 22692-77. Результаты исследования табл.3. показали, что максимальное количество минеральных веществ содержатся в лиственной части, что примерно в два раза превышает по сравнению с остальными частями тростника.

Таблица 3. Зависимости изменения массы при температурной обработке

Части растения	Масса исх. образца в г.	Масса продукта в г.	% минер. составляющих
стебель	17,19	0,45	2,61
листья	16,14	1,05	6,50
метелка	16,70	0,58	3,47

Зола, полученная при прокаливании тростника, более 90% состоит из силикатов натрия, кальция и магния. Как исходное сырье, ее можно рекомендовать для получения мелкокристаллического экологически чистого сорбента-силикагеля, для медицинского и пищевого применения.

Для извлечения целлюлозы и отделения лигнина, в качестве реагента, впервые нами опробован водно-спиртовый раствор 70% концентрации, подкисленный серной кислотой до pH=4. Проведена двукратная экстракция в реакторе с выдержкой 8 часов, при температуре кипения раствора, с обратным холодильником при жидкостном коэффициенте (Ж.К.)- 30.

Для проверки полноты извлечения лигнина, нами также применена известная методика щелочной экстракции 4% раствором гидроксида натрия [5]. Проба для экстракции, преварительно подготовленного тростника, взята в количестве 335 г. Предварительная подготовка состоит из следующих процедур:

сушка СВЧ излучением в течение 8 минут, механическая активация и измельчение пробы в шаровой мельнице. Как показал эксперимент, водно-спиртовая обработка только частично способствует извлечению лигнина, что наблюдается визуально и подтверждается спектрофотометрически в видимой области. Указанная обработка имеет и положительное значение, так как заметно сокращает время на выделение лигнин при последующей щелочной обработке, по сравнению с опытным образцом.

После отделения щелочного раствора фильтрацией, оставшуюся биомассу нейтрализовали соляной кислотой и после промывки от образующихся солей, высушили. Масса полученной целлюлозы составил 133,42 грамма, что соответствует выходу целлюлозы 39,83% к массе взятого тростника. Для улучшения структурных характеристик и придания товарного, белого цвета, полученный из биомассы порошок целлюлозы, обработали горячим 1,5 % раствором кислоты Льюиса, свежеприготовленного тетрахлорида титана марки осч [6]. При этом кислоты Льюиса работают как катализаторы деструкции, изменяя степень полимеризации порошка целлюлозы.

Выводы:

1. Воздействие СВЧ-излучения, водно-спиртового состава, механическая активация биомассы и воздействие кислотой Льюиса способствует количественному выходу лигнина и минеральных веществ и улучшает структуру и гидролитические свойства получаемой целлюлозы-целевого продукта, при необходимости его дальнейшей переработки.
2. Потери органического вещества, в виде лигнина и гемицеллюлозы и барды трансформируются в топливо в виде газа при совместной ферментативной переработке их метантенке.
3. Кроме топлива, по данному проекту, как конечный продукт получается экологически чистое, органическое удобрение.

Литература:

1. *Панцхава Е.С.* Биотопливо и энергетика. Возможности России. Теплоэнергетика № 3., 2006-с.65.
2. Биоэтанол: // Википедия, [электронный ресурс]. URL.
3. *Дягилева А.Б., Чернобережский Ю.М.* Коллоидно-химические аспекты очистки сточных вод от лигнинных веществ, полученных при различных способах делигнификации.: матер. II междунар. конф. «Физикохимия лигнина», (11-15 июня 2007 Архангельск),2007. С.71-76. ISBN 5-261-00335-X.
4. Тростник южный, обыкновенный, [электронный ресурс]. URL.
5. *Кочева Л.С.* Структурная организация и свойства лигнина и целлюлозы травянистых растений семейства злаковых: автореф. дис. кан. хим. наук:05.21.03/ Кочетова Людмила Сергеевна.-Архангельск,2008.-42с.
6. *Торлопов М.А.* Ферментативный гидролиз порошковых целлюлоз, полученных различными методами: Химия растительного сырья, 2007. №3. С.69-76.

ИЗУЧЕНИЕ КАЛЬЦИЙ – УГЛЕКИСЛОТНОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ СЛАБОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Кунжуева К.Г., Камалутдинова И.А., Каймаразов А.Г.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: kaymarazov@mail.ru

Приведены результаты исследования динамики формирования твердой фазы карбоната кальция в интервале температур 303-343 К в системах слабоминерализованных геотермальных вод (ГТВ) с. Кардоновка (Кизлярский р-н, РД; скважина № 4Т),– перспективных для использования в технологиях теплоснабжения

Общеизвестно, что одной из причин, препятствующих широкому внедрению в регионе технологий энергоснабжения на основе использования гидрогеотермальных ресурсов, является проблема образования карбонатных солеотложений на теплообменных поверхностях геотермальных установок. Она особо значима при использовании в этих целях средне- и высокопотенциальных минерализованных вод гидрокарбонатного типа: быстрый рост твердой фазы известняковых и доломитных отложений приводит к нарушению оптимизационных параметров эксплуатации системы, а, в конечном счете, выходу из строя, как добычной скважины, так и наземного геотермального оборудования [1]. Но возможность образования карбонатных отложений на теплообменных поверхностях следует учитывать и при использовании низкопотенциальных (пресных) вод (НПВ) в теплонасосных системах теплоснабжения, прекрасно зарекомендовавших себя в последние годы и имеющих широкие перспективы как малозатратные и ресурсосберегающие технологии. Кроме этого, вопрос изучения кальций-углекислотного равновесия актуален и в связи с высокой жесткостью целого ряда подземных вод Северо-Дагестанского артезианского бассейна, используемых в настоящее время населением аридных зон республики в хозяйственно-питьевых целях.

В качестве модельного объекта, перспективного для реализации насосной циркуляционной системы теплоснабжения и создания технологии водоподготовки с доведением качества артезианских вод до кондиций питьевой воды, нами выбраны геотермальные пресные воды с. Кардоновка (Кизлярский р-н, РД; скважина № 4Т) с температурой на забое 46 ^{0}С и с суточным дебитом более 2000 м^3, системные исследования которых проводятся на протяжении ряда лет в лабораториях Института проблем геотермии ДНЦ РАН.

В докладе представлены результаты сравнительного исследования динамики формирования твердой фазы карбоната кальция в системах указанных слабоминерализованных ГТВ с. Кардоновка, имеющих состав (мг/дм^3): хлориды-1100, сульфаты-100, гидрокарбонаты – 700-900; натрий+калий-800, кальций-18-28, магний-8-9, с общей минерализацией до 2000; железо – 0,012, фенолы -0,12, мышьяк -0,27 – и в их имитатах, состава (мг/дм^3): [Na^+] = 876,3; [Ca^{2+}] =25,8; [Cl^-] = 1020,7; [HCO_3^-] = 615,8; $pH_{исх.}$ = 7,8 – в интервале температур 303-343 К.

На процесс осадкообразования $CaCO_3$ было изучено влияние примесей - мелкодисперсного кварцевого песка (m = 120 мг/дм^3, d < 0,16 мм) и янтарной кислоты (50 мг/дм^3) в сравнимых условиях. Выбор янтарной кислоты в качестве модели-примеси обусловлен следующим. В составе растворимых органических компонентов геотермальных вод Дагестана различного состава, исследованных

нами с использованием хромато-масс-спектрометрии, наиболее представительными оказались гомологические серии карбоновых кислот [2], включая ряд двухосновных алифатических карбоновых кислот.

Для оценки кинетики формирования твердой фазы $CaCO_3$ во временном интервале 0-90 мин использована модель процесса осадкообразования, описываемого кинетическим уравнением псевдо первого порядка с контролем растворенных форм Ca^{2+}-ионов в системе в момент времени τ.

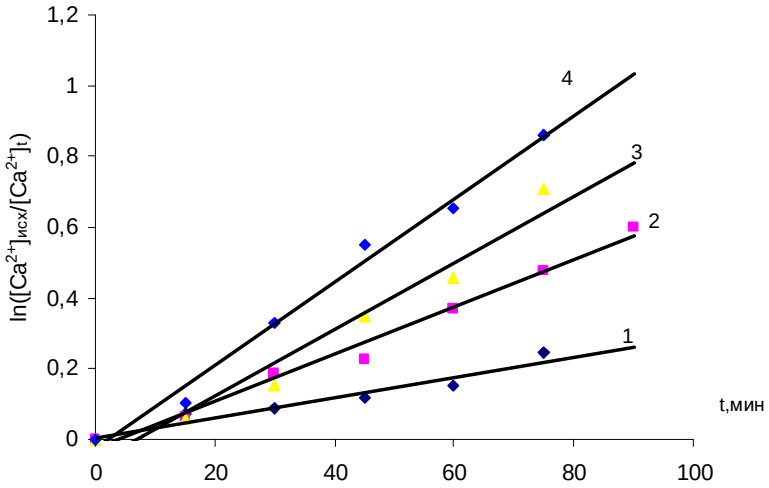


Рис.1. Динамика концентраций ионов кальция в процессе формирования $CaCO_3$ в пробах НПВ с.Кардоновка (скв. № 4Т) с ростом температуры 1-. 303К; 2-. 323К; 3-. 333К; 4-. 343К

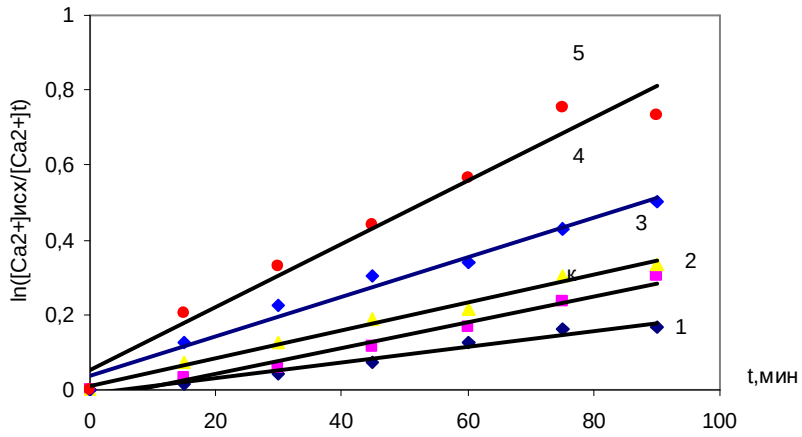


Рис.2. Динамика концентраций ионов кальция в процессе формирования $CaCO_3$ в пробах модельных растворов НПВ с ростом температуры: 1-. 303К; 2-. 313К; 3-. 323К; 4-. 333К; 5-. 343К

Установлены закономерности повышения кажущихся констант скоростей процессов осадкообразования $CaCO_3$ в системах НПВ с.Кардоновка и в модельных растворов с ростом температуры: соответственно, $k^{303}_{(pH\ 7,8)} = 2,6*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{323}_{(pH\ 7,8)} = 6,7*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{333}_{(pH\ 7,8)} = 10,6*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{343}_{(pH\ 7,8)} = 12,2*10^{-3}$ мин$^{-1}$; $k^{303}_{(pH\ 7,8)} = 2,1*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{313}_{(pH\ 7,8)} = 3,4*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{323}_{(pH\ 7,8)} = 3,7*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{333}_{(pH\ 7,8)} = 5,3*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{343}_{(pH\ 7,8)} = 8,4*10^{-3}$ мин$^{-1}$ (см. рис.1, 2).

Более высокие скорости осадкообразования в системе кальций-углекислотного равновесия для природных вод по сравнению с модельным раствором свидетельствуют в целом о положительном корпоративном действии сопутствующих компонентов НПВ при формировании твердой фазы $CaCO_3$.

Аналогичные закономерности повышения кажущихся констант скоростей процессов осадкообразования $CaCO_3$ с ростом температуры установлены и в опытах с мелкодисперсным кварцевым песком, соответственно в системах НПВ и

модельных растворов: $k^{313}_{(pH\ 7,8)} = 5,5*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{323}_{(pH\ 7,8)} = 6,8*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{333}_{(pH\ 7,8)} = 9,0*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{343}_{(pH\ 7,8)} = 12,5*10^{-3}$ мин$^{-1}$; $k^{303}_{(pH\ 7,8)} = 0,9*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{313}_{(pH\ 7,8)} = 4,0*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{323}_{(pH\ 7,8)} = 5,2*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{333}_{(pH\ 7,8)} = 6,0*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{343}_{(pH\ 7,8)} = 7,0*10^{-3}$ мин$^{-1}$ (см. рис. 3, 4).

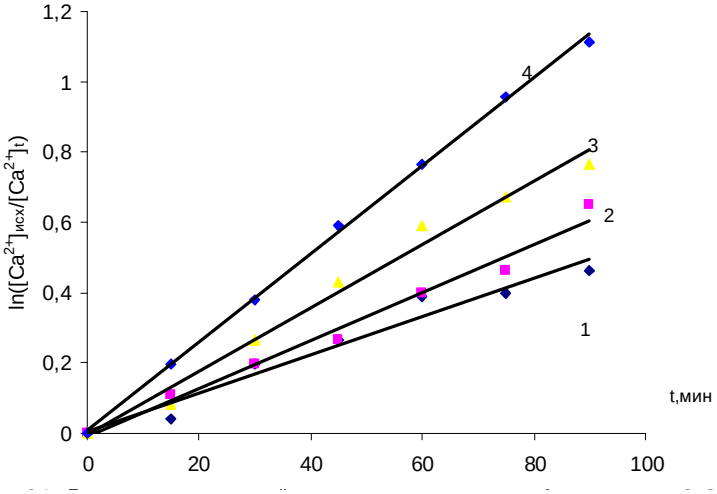


Рис.3. Динамика концентраций ионов кальция в процессе формирования $CaCO_3$ в пробах НПВ с. Кардоновка (скв. № 4Т) в присутствии мелкодисперсного кварцевого песка (m = 120 мг/дм^3) с ростом температуры: 1-. 313К; 2-. 323К; 3-. 333К; 4-. 343К

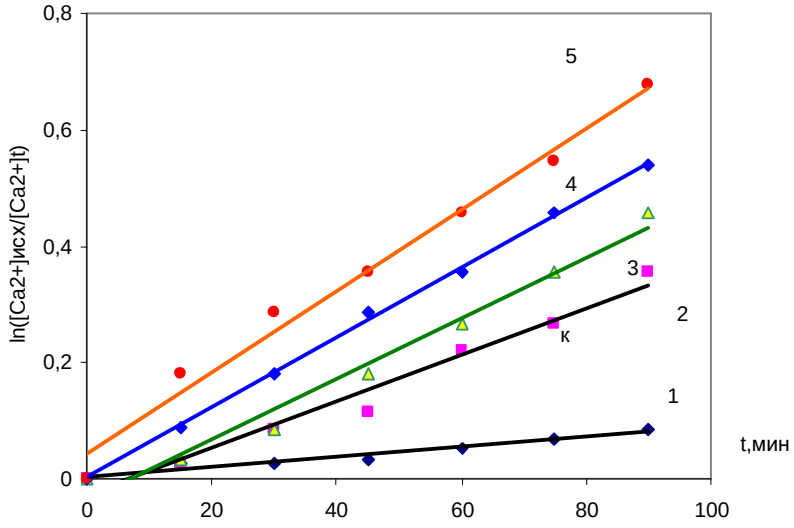


Рис.4. Динамика концентраций ионов кальция в процессе формирования $CaCO_3$ в пробах модельных растворов НПВ в присутствии мелкодисперсного кварцевого песка (m = 120 мг/дм^3) с ростом температуры: 1-. 303К; 2-. 313К; 3-. 323К; 4-. 333К; 5-. 343К

При этом, как и в опытах в отсутствии мелкодисперсного кварцевого песка, проведенных при тех же исходных параметрах, отмечены более высокие скорости осадкообразования в системе кальций-углекислотного равновесия для природных вод по сравнению с модельным раствором, подтверждающие вывод о положительном корпоративном действии сопутствующих компонентов при формировании твердой фазы $CaCO_3$.

Установленная закономерность повышения кажущихся констант скоростей процессов осадкообразования $CaCO_3$ в системах НПВ и в модельных растворов в присутствии янтарной кислоты с ростом температуры: соответственно, $k^{303}_{(pH\ 7,8)} = 4,6*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{313}_{(pH\ 7,8)} = 7,6*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{323}_{(pH\ 7,8)} = 12,3*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{333}_{(pH\ 7,8)} = 20,8*10^{-3}$ мин$^{-1}$; $k^{343}_{(pH\ 7,8)} = 25,8*10^{-3}$ мин$^{-1}$; и $k^{303}_{(pH\ 7,8)} = 12,5*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{313}_{(pH\ 7,8)} = 24,9*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{323}_{(pH\ 7,8)} = 25,7*10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k^{333}_{(pH\ 7,8)}$

= 31,6*10^{-3} мин$^{-1}$, $k^{343}_{(pH\ 7,8)}$ = 36,0*10^{-3} мин$^{-1}$, по-видимому, свидетельствует о параллельном процессе образования хелатных структур сукцината кальция, соосаждающихся на частицах $CaCO_3$ (см. рис.5, 6).

В наших ранних исследованиях, посвященных изучению влияния на процесс формирования твердой фазы $CaCO_3$ ацетат-аниона, было установлено ингибирующее действие последнего [3], что объясняется лучшей растворимостью ацетатов кальция, магния по сравнению с карбонатами указанных катионов жесткости.

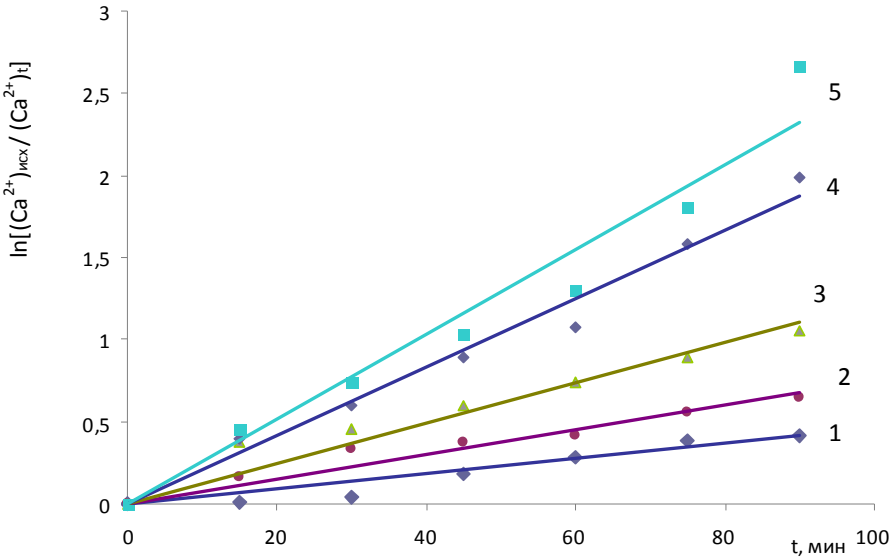


Рис.5. Динамика концентраций ионов кальция в процессе формирования $CaCO_3$ в пробах НПВ с. Кардоновка (скв. № 4Т) в присутствии янтарной кислоты (50 мг/дм^3) с ростом температуры: 1-. 313К; 2-. 313К; 3-. 323К; 4-. 333К; 5-. 343К

Более высокие значения констант скоростей, отмеченные для модельных систем, вероятно, указывают на конкурентное комплексообразование янтарной кислоты и с гумусовыми кислотами (ГК), которое с целом ингибирует процесс формирования твердой фазы карбоната кальция. Справедливость гипотезы была подтверждена в опытах с пробой НПВ, предварительно очищенной от ГК: k^{323} = 25,7*10^{-3} мин$^{-1}$ (модельный раствор), k^{323} = 19,2*10^{-3} мин$^{-1}$ (проба НПВ осветленная) и $k^{303}_{(pH\ 7,8)}$ = 12,3*10^{-3} мин$^{-1}$ (проба НПВ исходная).

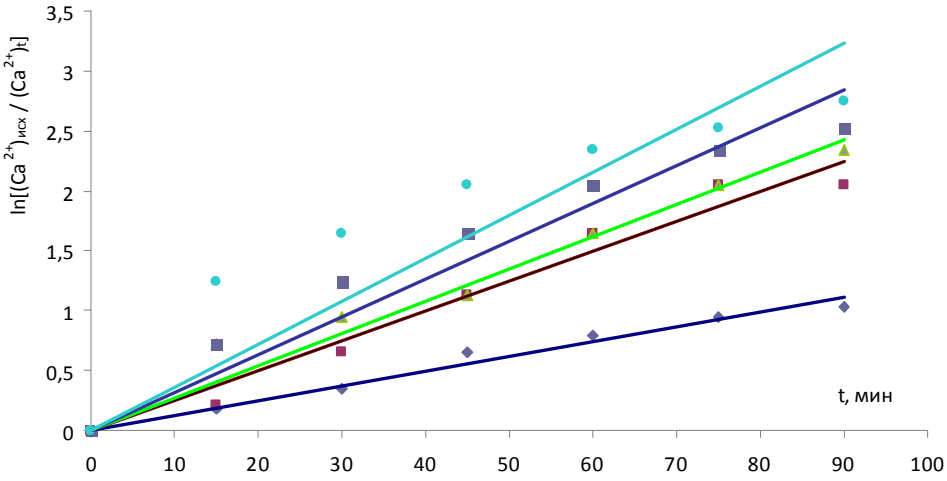


Рис.6. Динамика концентраций ионов кальция в процессе формирования $CaCO_3$ в пробах модельных растворов НПВ в присутствии янтарной кислоты (50 мг/дм^3) с ростом температуры: 1-. 303К; 2-. 313К; 3-. 323К; 4-. 333К; 5-. 343К

Термодинамические параметры формирования твердой фазы карбоната кальция (ΔH^0; ΔS^0), рассчитанные из уравнения $\ln K_d = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT$, подтверждают установленные закономерности (см. табл.1).

Таблица 1. Термодинамические параметры формирования твердой фазы $CaCO_3$ в системах НПВ с.Кардоновка (скв № 4Т) и в модельных растворах-имитатах в присутствии примеси: мелкодисперсного кварцевого песка (а), янтарной кислоты (б) и без нее (в)

Объект	ΔH^0, кДж·моль$^{-1}$	ΔS^0, кДж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	ΔG^0, кДж·моль$^{-1}$				
			303К	313К	323К	333К	343К
ГТВ с. Кардоновка [а]	17,17	0,0586	-0,58	-1,17	-1,75	-2,34	-2,92
ГТВ с. Кардоновка [б]	48,39	0,161	-0,39	-2,00	-3,61	-5,22	-6,32
ГТВ с. Кардоновка [в]	13,21	0,0456	-0,64	-	-1,56	-2,01	-2,47
модельный раствор [а]	11,31	0,0386	-0,38	-0,77	-1,15	-1,54	-1,92
модельный раствор [б]	32,25	0,117	-3,26	-4,43	-5,61	-6,78	-7,95
модельный раствор [в]	8,61	0,0299	-0,44	-0,74	-1,03	-1,33	-1,63

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №1308-00254а, №1208-96501-р_юг_а.

Литература:

1. *Алхасов А.Б.* Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. -376 с.
2. *Алхасов А.Б., Алишаев М.Г., Алхасова Д.А., Каймаразов А.Г., Рамазанов М.М.* Освоение низкопотенциального геотермального тепла / под ред. академика В.Е. Фортова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 280 с.
3. *Каймаразов А.Г.* Органические кислоты термальных вод Дагестана, их количественная оценка и влияние на процессы солеотложения в геотермальных системах теплоснабжения // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы II Школы молодых ученых. 21-25 сентября 2008 г. / Под ред. д.т.н. А.Б.Алхасова – М.: Издательский центр СМУР «Academa», 2008. СС. 168-176.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ И ОХРАНЫ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ТЕРСКО-КУМСКОГО АРТЕЗИАНСКОГО БАССЕЙНА

Алхасова Д.А., Ахмедов К.М., Каймаразов А.Г.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail:ahmedovk@mail.ru

Обсуждается результаты исследования скважинного фонда Северо-Дагестанского артезианского бассейна последних лет и актуальность организации гидрогеологических и экологических обследований более 2,5 тысячодиночных скважин региона с оценкой их современного технического состояния, зон санитарной охраны и оценки качества подземных вод эксплуатируемых водоносных горизонтов.

Подземные воды являются единственным источником хозяйственно-питьевого водоснабжения населенных пунктов и прикутанных животноводческих хозяйств Северо-Дагестанской низменности, занимающей юго-восточную часть трансрегиональной гидрогеологической структуры Восточно-Предкавказского артезианского бассейна. На них базируется водоснабжение четырех крупных районов Северного Дагестана (Ногайского, Тарумовского, Кизлярского, Бабаюртовского, включая г. Южно-Сухокумск) с населением более 300 тыс.чел. и многих сотен животноводческих ферм.

Альтернативные источники питьевой воды здесь отсутствуют. В последние десятилетия в связи со строительством многочисленных водозаборов и глубоких скважин на нефть, газ и геотермальные воды подземная гидросфера бассейна продолжает испытывать всевозрастающую нагрузку, следствием чего наряду со сработкой напоров эксплуатируемых водоносных горизонтов наблюдается ухудшение качественных показателей пресных подземных вод.

Увеличилась минерализация и общая жесткость, растет содержание некоторых высокотоксичных химических элементов (мышьяк, марганец), фиксируется превышение ПДК нефтепродуктов, соединений азота и т.д.

Анализ результатов исследований (ГУП РЦ «Дагестангеомониторинг», ОАО «Кавказгидрогеология»; 1998 - 2005 гг.) позволил установить площадное распределение эксплуатационных нагрузок в реальном времени, осуществить районирование территорий по гидрохимическим показателям (включая распределение мышьяка, марганца и др. вредных компонентов), а также выделить и оконтурить участки с кондиционными питьевыми водами.

По результатам проведенных работ установлено фактическое состояние водопользования в хозяйствах децентрализованного водоснабжения на базе высокодебитных одиночных скважин, работающих в режиме нерегулируемого бесконтрольного самоизлива.

Многочисленные бесхозные и/или плохо оборудованные самоизливающие артезианские скважины на территории Терско-Кумского артезианского бассейна (ТКАБ)способствуют подтоплению, заболачиванию прилегающих площадейи засолению почв.

Аварийные, полуаварийные выбросы на скважинах, оборудованных на глубокозалегающие термоводоносные горизонты с содержанием в водах высокотоксичных химических соединений, приводят как к тепловому, так и химическому загрязнению территорий и поверхностных водотоков (площади Кизляр, Кочубей, Комсомольская, Южнотарумовская).

Так, по данным РЦ «Дагестангеомониторинг», только по 7 скважинам бывшего совхоза «Тарумовский» суммарный сброс неиспользуемой воды составляет более 2,5 тыс. $м^3$/сут.Выброс на поверхность высокотемпературной (75-80 ^{0}С) и высокоминерализованной фенольной геотермальной воды только по одной разведочной скважине на Юрковской площади Тарумовского месторождения составил 3 тыс. $м^3$/сут. Всего же на территории Тарумовского района РД было выявлено более 30 самоизливающих скважин, подлежащих срочной ликвидации.

По результатам обследований(ОАО «Кавказгидрогелогия»; 2005 г.), проведенных в рамках федеральной целевой программы (ФЦП) «Экология и природные ресурсы России (2002-2010 гг.)», на территории Ногайского района РД, толькона трех участках пресных подземных вод, выявлено 85 самоизливающихся бесхозных поисково-разведочных скважин, пробуренных в период 1980-1990 гг. для орошения с/х земель и обводнения пастбищ и подлежащих консервации, как выполнивших свое назначение.

Рис.1. Аварийные самоизливающие скважины на Ногайском участкепресных подземных вод

Техническое состояние около 80% из общего обследованного фонда эксплуатируемых и заброшенных (бесхозных) гидрогеологических скважин следует признать неудовлетворительным (см. рис.1).

Рис.2. Затопление территорий в окрестностях с. Кочубей (Тарумовский р-н, РД)

В рамках указанной ФЦП в 2003-2004гг. 12 глубоких (1200-2400м) ранее пробуренных скважин Тарумовского месторождения геотермальных вод, но так и не переданных вопытно-промышленную эксплуатацию, отнесены в разряд аварийных. В связи с невостребованностью 3 глубокие скважины, оборудованные на среднемиоценовый термоводоносный комплекс на участке с.

Б.Арешевка, ликвидированы, 9 скважин на участках Юрковка и Болгарский Хутор надежно законсервированы.

Рис.3. Заболачивание территорий в окрестностях с. Новороmановка(Тарумовский р-н, РД)

Результаты режимных наблюдений, данные о статистических уровнях в скважинах, включая разовые восстановления уровней, проведенные в разные годы, показывают, что за последние 20-30 лет произошло снижение уровней практически по всем эксплуатируемым водоносным горизонтам, особенно на участках, расположенных на крупных водозаборахТКАБ. В пределах г. Кизляр за последние 30 лет по верхне-апшеронскому горизонту снижение уровня произошло на 15м, по с. Бабаюрт за период 1970-2005гг – на 17м, по с.Терекли-Мектеб за период 1990-2005 гг. – на 4,2м.

Практически на всех бесконтрольно эксплуатируемых скважинах отсутствуют зоны санитарной охраны. Из-за коррозионнойизношенности устьевого оборудования наблюдаются перетоки в значительных объемах; суммарный расход сбрасываемой на поверхность воды по самым скромным оценкам составляет 13-15 тыс.м^3/сут.

Весьма ограниченные исследования последних летсвидетельствуют также об интенсивном загрязнении подземных вод бассейна мышьяком, тяжелыми металлами, в том числе органическими металлокомплексами, нефтепродуктами, фенолами. Из примерно 400 обследованных в 1995-2005гг. артезианских скважин и других водоисточников воды 144-х скважин (38 %) содержат 0,06-0,70 мг/дм^3 мышьяка, что в 1,2-14,0 раза превышает ПДК, принятые по СаНПиН 2.1.4.1074-0 для питьевых вод.

Исследования, проведенные учеными Института проблем геотермии ДНЦ РАН при поддержке Минобрнауки РФ в рамках проекта «Разработка эффективных технологий комплексного освоения низкопотенциальных геотермальных ресурсов Восточного Предкавказья» (2009-2011гг.) и многочисленных грантов РФФИ (2007-2013гг.), подтвердили заключение специалистов о том, что наиболее токсичными компонентами в составе подземным питьевых вод ТКАБ являются соединения мышьяка.

В ходе полевых экспедиционных исследований, проведенных в 2009-2013 гг., которые позволили оконтурить территории с аномально высокими содержаниями мышьяка в артезианских водах, вплоть до северной и западной административных границ республики, обследовано свыше 250 скважин большей части населенных пунктов и поселений Северо-Дагестанской низменности

Таблица 1. Состав скважинных вод Ногайского, Тарумовского,Кизлярского, Бабаюртовского, Кизилюртовского и Кумторкалинского районов РД.
(по данным экспедиции ИПГ ДНЦ РАН, февраль-июль, 2013 г.)

№ №	Район отбора скважинных вод	Сухой остаток, мг/л	Жесткость общая, мг-экв/л	pH	Основные химические компоненты, мг/л						As,мкг/л
					Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^- (CO_3^{2-})	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	
	скважинные воды Ногайского района РД										
1	г.Ю.Сухокумск ГУ-4 скв №57	990	1,16	7,7	130,49	0,28	988	14,83	5,1	460	183,4
2	г.Ю.Сухокумск, террит НГДУ	695	0,48	7,38	39,14	0,35	695,4	6,01	2,18	295,8	280,5
	скважинные воды Тарумовского района РД										
1	с.Кочубей скв 233/90	725	0,56	8,52	19,57	0,33	866,2	9,21	1,21	349,2	134,1
2	с.Юрковка, окрест. села	705	1,00	8,30	78,27	120,44	890,6	6,01	8,51	552,7	258,2
	скважинные воды Кизлярского района РД										
1	с.Кардоновка скв №4Т	1635	0,6	8,13	332,6	2,00	1085,8	7,61	2,74	655,0	334,4
2	с.Н.Крестьянское скв юж. окраина	580	0,26	8,27	26,09	49,9	549,0	5,21	н/обн	279,0	171,4
	скважинные воды Бабаюртовского района РД										
1	трасса Нов.Коса скв №1	520	0,48	8.17	58,70	160,4	646,6	6,81	1,49	571,7	292,1
2	трасса Нов.Коса скв №2	625	0,80	8,17	78,27	1,8	793,0	5,21	6,72	354,2	711,4
	скважинные воды Кизилюртовского района РД										
1	с.Нов.Чиркей скв ул. Г Цадасы	815	1,4	7.91	130,5	68,7	646,6	13,6	8,97	373,9	319,6
2	с.Новый Чиркей скв. новая	755	0,8	7,84	130,5	70,2	780,8	12,0	2,49	418,2	592,4
	скважинные воды Кумторкалинского района РД										
1	кут. Согратлинский	600	1,09	8,24	31,00	н/обн	575,8	9,62	7,42	226,9	187,8
2	кут. Ругуджинский	684	1,10	8,25	31,00	0,80	673,4	7,21	9,00	266,5	264,3

(Ногайского, Тарумовского, Кизлярского, Бабаюртовского, а также Кизилюртовского и Кумторкалинского районов РД).

Мышьяк установлен в составе артезианских вод более чем 200 скважин, и для большинства обследованных скважинных вод (более 180) отмечены концентрации, заметно превышающие (от 2 до 8 раз) значение ПДК для мышьяка: 50 мкг/дм^3 (см.табл.1).

Однако наиболее тяжелое положение с обеспечением населения качественной питьевой водой имеет место в с. Ленинаул (Ногайский р-н), в сс. Таловка и Юрковка, в ст.Александро-Невская (Тарумовский р-н), в с. Тушиловка (Кизлярский р-н), в сс. Бабаюрт, Мужукай (Бабаюртовский р-н),в с. Нечаевка (Кизилюртовский р-н),в которых содержание мышьяка во всех скважинных водах превышает значение ПДК(As).

В связи с вышеизложенным на территории этих районов необходимо проведение ревизионных гидрогеологических и экологических обследований более 2,5 тыс. одиночных скважин с оценкой их современного технического состояния, зон санитарной охраны и оценки качества подземных вод эксплуатируемых водоносных горизонтов.

Это позволит получить целостную картину состояния динамических уровней и распределения эксплуатационных нагрузок, оконтурить территории по гидрохимическим показателям, выделив участки с кондиционными водами и с водами, загрязненными вредными и токсичными компонентами, а также сформировать ликвидационный фонд аварийных и отработавших эксплуатационные сроки скважин.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №1308-00254а, №1208-96501-р_юг_а.

РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СКВАЖИННЫХ ВОД СЕВЕРНОГО ДАГЕСТАНА ОТ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Магандалиев М.М., Шабанова З.Э., Каймаразов А.Г.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: kaymarazov@mail.ru

Обсуждаются перспективные технологические решения и результаты апробации различных схем в масштабе укрупненного лабораторного эксперимента умягчения и эффективной очистки скважинных вод ряда населенных пунктов Северного Дагестана от соединений мышьяка, гумусовых кислот и других фенолсодержащих соединений.

Одной из наиболее важных народнохозяйственных задач по обеспечению потребностей населения северных территорий Республики Дагестан в энерго- и водоснабжении является эффективное освоение ресурсов низкопотенциальных подземных вод (НПВ) артезианского бассейна Северного и Приморского Дагестана.

Весьма перспективными в этом плане представляются энергосырьевые теплонасосные технологии на основе использования НПВ. Относительно малозатратные, высокоэкологичные и быстро окупаемые они ориентированы на решение важнейших социально-экономических проблем: снабжение населения теплом и основным продуктом жизнеобеспечения - питьевой водой,- главным образом децентрализованного потребителя (населенные пункты в аридных зонах, фермерские хозяйства, дома коттеджного типа и др.). Совместно с использованием теплового потенциала низкопотенциальных ресурсов в них предусмотрена очистка вод от загрязняющих веществ, представленных в большинстве своем соединениями мышьяка, гумусовыми кислотами, фенолами, сероводородом и др.

На их создание был направлен и научный проект «Разработка эффективных технологий комплексного освоения низкопотенциальных геотермальных ресурсов Восточного Предкавказья», выполненный сотрудниками Института проблем геотермии при поддержке Министерства образования и науки РФ. В рамках проекта в 2009-2011гг. было обследовано около 200 скважин артезианского горизонта более чем 60 населенных пунктов и близлежащих территорий, обоснованы наиболее перспективные площади для создания опытных систем теплоснабжения, разработана комплексная технология тепло- и водоснабжения в с.Кардоновка (Кизлярский р-н) с использованием ГТВ скважины №4Т, характеризующейся достаточно значительным дебитом - 1100 $м^3$/сут (при полном открытии устьевой задвижки) и температурой воды на устье - 45-47 ^oC [1].

Разработанная технологическая схема умягчения и очистки НПВ от токсичных загрязнителей [1,2] впоследствии была апробирована в масштабе укрупненного лабораторного эксперимента по очистке наиболее загрязненных мышьяком (до 320 мкг/$дм^3$) артезианских вод Северо-Дагестанского артезианского бассейна, в том числе, скв. с.Львовское 6 и скв. № 26/55 на трассе Махачкала - Новая Коса (Бабаюртовский р-н), скв. №5 ж/ст. Кочубей и скв. №13Т с.Тарумовка (Тарумовский р-н), скв с/х им. Шаумяна (Кизлярский р-н), скв. №5/82 с.Терекли-Мектеб (Ногайский р-н).

В качестве способа очистки НПВ от As были выбраны осадительные

методы с использованием хлорида железа (III) с молярным соотношением As(III) : Fe(III) = 1:100 и выше, которое позволяет практически мгновенно достичь требуемую степень очистки вод (см. табл. 1).

Последующие стадии очистки и умягчения НПВ осуществляли с применением мембранных технологий на водоочистительной установке напорного типа ВД-ТМ 205 Fex2, производимой ООО «ЭкоМембраны» (Россия), доукомплектованной картриджами типа Slim Line 10" «Гейзер» (ООО «Акватория», г.С-Петербург, Россия) и «Посейдон» (ООО «Дон-Полимер-Маркет», г.Воронеж, Россия) и состоящей из следующих модулей: а) модуль очистки от механических примесей, из последовательно соединенных картриджей: типа FS-10^{TH} и типа ВДК-MFe2; б) модуль очистки от растворенного гумусового вещества, из последовательно соединенных 5 картриджей на трековых мембранах ВДК-ТМ3 и одного угольного картриджа СВС; в) модуль умягчения (очистки от ионов жесткости), из последовательно соединенных картриджей: ВДК–UF (NL) + БС (Na^+–ионообменная смола) + ВДК-У4(NL).

Объем проб на каждом цикле очистки составлял около 50 $дм^3$, объемная скорость ~ 2л/час.

Разработанная технологическая схема позволяет эффективно очищать мышьяксодержащие артезианские воды близкие по минеральному составу и составу загрязнителей к НПВ с. Кардоновка (скв 4Т) с доведением их качества до кондиции питьевой воды:

-- содержание мышьяка удается снизить с 200-300 $мкг/дм^3$ до следовых количеств, а содержание Fe^{3+}–катионов – до 0,1-0,15 $мг/дм^3$.

-- достигнуть снижения цветности пробы артезианских вод, с доведением этого показателя качества до регламентируемого значения: 18-20° , а показателя окисляемости перманганатной до 1,5 – 2,0 $мгО/дм^3$ при нормативе не более 5 $мгО_2/дм^3$, а также значительного снижения фенольного индекса.

-- многократно снизить показатель общей жесткости, главным образом за счет снижения жесткости по кальцию (см. табл. 1).

Дальнейшие исследования развивались в направлении создания эффективных способов очистки небольших объемов (3-5 л) вод, ориентированных на индивидуального потребителя.

Так, был разработан и апробирован метод очистки природных (подземных) вод с высокой степенью цветности (100 и более градусов) от соединений мышьяка и гумусовых кислот (ГК) с использованием анионообменника – ДЭАЭ целлюлозы (ДЭАЭЦ) – селективного к высокомолекулярным природным олигомерам с М > 100 000 с фенилгидроксильными группами −, с окклюзированными и свежеосажденными на поверхности ДЭАЭЦ ионами Fe^{3+}.

Предлагаемое нами решение позволяет в одну стадию очистить воду с помощью ДЭАЭЦ от мышьяка и гумусовых кислот, -ОН и -СООН группы которых являются лигандами для ионов Fe^{3+}, необратимо связывающих арсенат-ионы. В свою очередь, способность ионов железа (III) к координации по электронным парам атомов аминного азота ДЭАЭЦ указывает на возможность захвата анионов мышьяка подобным Fe-модифицированным анионообменником-сорбентом параллельно с процессом сорбции ГК и их металлокомплексов.

Оптимальные условия очистки НПВ СДАБ с использованием указанного Fe-модифицированного анионообменника были исследованы на примере вод с. Кардоновка (скв № 4Т). В сериях опытов очистки скважинных вод с использованием ДЭАЭЦ с 20-ти и 150-ти кратными избытками ионов Fe^{3+} по

Таблица 1. Очистка НПВ Северо-Дагестанского артезианского бассейна с повышенным содержанием мышьяка (объем пробы на каждом цикле – 50 дм^3; объемная скорость, V ~ 2л/час)

Степень очистки вод (содержание компонентов, мг-экв/дм^3; мг/ дм^3; (мкг/ дм^3 As))														
	Цв,^{0}	Окисл., мгО/дм^3	фенол	pH	минер	жест. общ.	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^++K^+	HCO_3^- (CO_3^{2-})	Cl^-	SO_4^{2-}	As	$Fe_{общ}$
	скв 5/82 с.Терекли-Мектеб (Ногайский р-н);													
состав исходной пробы	38	4,8	0,04	8,1	423	1,58	16	9,6	133	283,0	16,7	52,8	136	0,25
показатели очищ. пробы	18	1,21	0,03	8,8	370	0,54	0,8	6,20	158	217/(35)	20,8	30,5	н/об	след
	скв с/х им. Шаумяна (Кизлярский р-н)													
состав исходной пробы	45	5,3	н/оп	8,0	788	1,5	21	5,47	270	725,9	19,5	1,5	224	0,31
показатели очищ. пробы	16	1,23	-	8,5	741	0,43	1,6	4,27	296	664/(15)	23,3	1,5	н/об	след
	скв № 4Т с.Кардоновка (Кизлярский р-н);.													
состав исходной пробы	195	17,2	0,06	8,3	1712	2,05	17	14,5	597,5	1037	331	37,0	287	0,38
показатели очищ. пробы	20	2,7	0,04	8,9	1487	0.64	0,7	7,45	765	862/(78)	385	35,4	н/об	след
	скв с.Львовское 6 (Бабаюртовский р-н)													
состав исходной пробы	52	6,3	0,05	8,0	608	1,58	11	12,5	273,8	664,9	30,7	12,0	271	0,26
показатели очищ. пробы	19	2,23	0,34	8,7	490	0,82	4,6	7,18	336	484/(89)	61,3	11,5	н/об	след
	скв №2 на трассе Махачкала - Новая Коса (Бабаюртовский р-н)													
состав исходной пробы	49	6,9	0,05	7,5	702	1,29	5,4	12,34	324	817,7	36,7	0,07	328	0,28
показатели очищ. пробы	18	2,28	0,02	8,3	598	0,53	0,4	6,27	387	654	48,3	0,12	н/об	след
	скв №5ж/ст. Кочубей (Тарумовский р-н)													
состав исходной пробы	63	7,2	н/оп	7,8	753	0,98	9,6	6,08	375	884,5	61,3	1,3	301	0,31
показатели очищ. пробы	20	1,85	-	8,5	612	0,38	1,8	3,51	408	674/(45)	83,3	1,2	н/об	след
	скв № 13Т с.Тарумовка (Тарумовский р-н);													
состав исходной пробы	122	12,3	0,06	7,3	605	0,83	7,4	5,6	186	417,9	19,5	33,5	300	0,38
показатели очищ. пробы	22	2,65	0.03	8,4	479	0,37	1,8	3,40	253	295	43,3	36,2	н/об	след

Таблица 2. Очистка НПВ с.Кардоновка (скв. №4) от соединений мышьяка адсорбцией на Fe-модифицированным анионообменнике – ДЭАЭ целлюлозе в динамических условиях («однослойная» конструкция сорбционной колонны)

Контролируемый параметр	Характеристика i-объема (условия процесса адсорбции)																
	($m_{сорб.}$ = 2,6 г; $m_{ДЭАЭЦ}$ = 2 г, m_{Fe} = 0,6 г; 650-ти кратный избыток ионов Fe^{3+} ; объем пробы ~ 5 л; υ ~ 100 мл/час).																
№ пробы	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80
pH	10,93	9,79	9,35	9,25	9,31	9,20	9,07	9,00	9,03	9,08	9,13	9,11	9,13	9,20	9,21	9,30	9,21
Цветность, град	250	10	14	18	40	27	28	33	33	40	40	47	53	61	67	85	68
As, мкг/л	246,4	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	2,6	3,7
Степень адсорб., %	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	98,9	98,5
Г, мкг/г; $m_{сорб.}$ 2,60 г	0	9,47	18,9	28,4	37,9	47,4	56,8	66,3	75,8	85,2	94,7	104,2	113,7	123,1	132,6	142,0	151,3
Г, мкг/г; m_{Fe} 0,6 г		41,0	82,0	123,0	164,0	205,0	246,0	287,0	328,0	369,0	410,0	451,0	492,0	533,0	574,0	614,6	655,0
№ пробы	85	90	95	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150	155	160	165
pH	9,24	9,28	9,25	9,29	9,40	9,43	9,44	9,37	9,38	9,38	9,39	9,40	9,10	9,25	9,32	9,37	9,39
Цветность, град	68	68	68	92	93	88	90	93	92	100	96	98	120	108	115	108	108
As, мкг/л	3,9	6,4	8,9	15,4	16,8	25,6	37,5	39,2	43,2	46,1	56,8	61,4	н/обн	3,7	6,4	15,4	33,5
Степень адсорб., %	98,4	97,4	96,4	93,8	93,2	89,6	84,8	84,1	82,5	81,3	77,0	75,1	100	98,5	97,4	93,8	86,4
Г, мкг/г; $m_{сорб.}$ 2,60 г	160,6	170,0	179,0	188,0	196,8	205,3	213,3	221,3	229,2	236,9	244,2	251,3	260,8	270,1	279,4	288,3	296,5
Г, мкг/г; m_{Fe} 0,6 г	695,2	735,3	775,0	813,6	851,9	888,6	923,2	957,9	991,9	1025	1057	1088	1129	1169	1209	1248	1284
№ пробы	170	180	185	190	195	200	205	210	215	220	225	230	235	240	245	250	255
pH	9,39	9,35	9,35	9,27	9,27	9,30	9,28	9,28	9,38	9,30	9,32	9,37	9,43	9,45	9,47	9,47	9,42
Цветность, град	108	122	122	108	96	100	120	146	130	130	144	144	147	147	148	137	119
As, мкг/л	38,2	71,3	88,5	80,0	94,5	92,7	103,8	110,6	123,7	131,9	147,0	158,0	185,0	203,2	200,1	194,7	160,5
Степень адсорб., %	84,5	71,1	64,1	67,5	61,6	62,4	57,9	55,1	49,8	46,5	40,3	35,9	24,9	17,5	18,8	21,0	34,9
Г, мкг/г; $m_{сорб.}$ 2,60 г	304,5	311,3	317,4	323,8	330,4	336,3	341,8	347,0	351,7	356,1	360,0	363,1	365,5	367,1	369,0	370,1	374,2
Г, мкг/г; m_{Fe} 0,6 г	1318	1348	1373	1402	1430	1456	1480	1502	1523	1542	1557	1572	1582	1589	1597	1606	1620

Таблица 3. Очистка НПВ с.Кардоновка (скв. №4) от соединений мышьяка адсорбцией на Fe-модифицированным анионообменнике – ДЭАЭ целлюлозе в динамических условиях («двухслойная» конструкция сорбционной колонны)

Контролируемый параметр	Характеристика i-объема (условия процесса адсорбции)												
	($m_{сорб.}$ = 2,260 г; $m_{ДЭАЭЦ}$ = 2 г, m_{Fe} = 0,26 г; 400- кратный избыток ионов Fe^{3+} ; объем пробы ~ 2,5 л; υ ~ 100 мл/час)												
№ пробы	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	44	48
pH	9,2	10,6	10,1	9,7	9,5	9,3	9,3	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,0
Цветность, град	250	10	14	18	20	20	20	20	20	20	22	25	27
As, мкг/л	360,0	н/обн	15,1	15,9	1,5	5,1	2,3	1,7	9,2	5,4	3,4	48,8	40,2
Степень адсорбции, %	0	100	95,8	95,6	99,6	98,6	99,3	99,5	97,4	98,5	99,1	86,4	88,8
Г, мкг/г; $m_{сорб.}$ 2,260 г	0	15,9	22,4	37,6	53,5	67,5	78,0	93,8	107,6	123,3	139,0	152,8	167,0
Г, мкг/г; m_{Fe} 0,26 г	0	138,4	194,6	326,8	465,2	586,7	677,5	815,1	935,1	1071	1208	1328	1451
№ пробы	52	56	60	64	68	72	76	80	84	88	92	96	100
pH	8,9	8,9	9,1	9,2	9,2	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
Цветность, град	27	27	33	40	45	48	50	54	54	58	60	65	65
As, мкг/л	28,2	82,5	119,5	144,8	151,2	177,4	115,1	123,1	138,5	100,8	132,3	145,6	150,1
Степень адсорбции, %	92,2	77,1	66,8	59,8	58,0	50,8	68,0	65,8	61,5	72,0	63,3	59,6	58,3
Г, мкг/г; $m_{сорб.}$ 2,260 г	181,7	194,0	204,7	214,2	223,5	231,8	241,8	252,3	262,1	273,6	283,7	293,2	302,5
Г, мкг/г; m_{Fe} 0,26 г	1579	1686	1779	1861	1942	2014	2101	2192	2278	2378	2465	2548	2628

отношению к расчетному количеству адсорбируемых соединений мышьяка, осуществленных в сравнимых динамических условиях, достигнута величина адсорбционной емкости по мышьяку – 49 и 374 мкг/г, соответственно. Это позволяет считать разработанный способ более эффективным по сравнению с апробированным нами ранее адсорбционным методом очистки вод от мышьяка с использованием активированных углей (БАУ) и углеродных нанотрубок (УНТ марки PTubes BC 15/1): соответственно, 10-12 и 30 мкг/г [3]. Дальнейшие стадии очистки проб НПВ с.Кардоновка осуществляли на унифицированной водоочистительной установке напорного типа ВД-ТМ 205 Fex2, укомплектованной фильтрами и трековыми мембранами ООО «ЭкоМембраны», ООО «Акватория» и ООО «Посейдон», что позволило достичь степень очистки, соответствующую нормативам СанПиН для питьевых вод по содержанию железа (0,3 мг/дм^3), мышьяка (50 мкг/дм^3), по показателю цветности (20-30 градусов).

Представлялось интересным создать упрощенную конструкцию установки с меньшим числом модулей без заметного снижения эффективности очистки.

В оптимизированном варианте конструкции сорбционной колонны были совмещены два слоя анионообменника: свободный (нижний) и модифицированный (верхний). В сериях опытов апробированы способы очистки скважинных вод с.Кардоновка (скв № 4Т) с учетом сезонных колебаний уровня загрязнения вод мышьяком, а именно с концентрацией As ~250 и ~360 мкг/дм^3 с использованием соответственно «однослойной» и «двухслойной» конструкции сорбционной колонны (см. табл. 2 и 3). При сопоставимой эффективности обоих вариантов очистки вод от мышьяка: величина адсорбционной емкости по мышьяку составила 374 и 303 мкг/г, соответственно –, вариант с «двухслойной» конструкцией оказался более эффективным для очистки вод от гумусовых кислот (см. табл. 2 и 3.).

В ходе изучения условий регенерации сорбента получено экспериментальное подтверждение необратимой адсорбции мышьяка на активных центрах ДЭАЭ-целлюлозы: на стадии регенерации удалось десорбировать более 90% ионов железа и только около 42 % мышьяка.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 1308-00254а, № 1208-96501-р_юг_а.

Литература:

1. *Алхасов А.Б., Алишаев М.Г., Алхасова Д.А., Каймаразов А.Г., Рамазанов М.М.* Освоение низкопотенциального геотермального тепла / под ред. академика В.Е. Фортова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 280 с.
2. *Каймаразов А.Г.* Технологии умягчения и очистки низкопотенциальных вод Северо-Дагестанского артезианского бассейна //Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы IV Школы молодых ученых имени Э.Э.Шпильрайна. 19-22 сентября 2011 г. / Под ред. д.т.н. А.Б.Алхасова - Махачкала: ИП Овчинников (АЛЕФ), 2011. СС. 99-108.
3. *Апандиев Р.Б., Шабанова З.Э., Каймаразов А.Г.* Оценка сорбционной способности наноструктурных углеродных материалов и промышленных активных углей для очистки вод от мышьяка //Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы III Школы молодых ученых имени Э.Э.Шпильрайна. 27-30 сентября 2010 г. / Под ред. д.т.н. А.Б.Алхасова - Махачкала: ИП Овчинников (АЛЕФ), 2010. СС. 84-88.

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ДОСТОИНСТВ ВОЗОБНОВЛЯЮЩИХСЯ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Волшаник В.В., Щенникова Г.Н.

ФБГОУ ВПО Московский государственный строительный университет;
Москва, Россия; 223671, Ярославское шоссе, 26; e-mail: schennikova@inbox.ru

Рассмотрена проблема экологического влияния объектов электроэнергетики на окружающую среду. Сформулировано предложение о полном учете экологических свойств первичных источников энергии при экономическом сравнении проектов электростанций, использующих в своем технологическом процессе возобновляющиеся и невозобновляющиеся энергоисточники.

Будучи одним из самых важных в экономике, энергетический сектор в то же время является крупнейшим загрязнителем окружающей среды. При этом важно подчеркнуть, что объекты электроэнергетики размещаются, как правило, либо в городах, либо поблизости, что усиливает отрицательное действие их выбросов.

Применительно к объектам электроэнергетики необходимо ввести следующие уровни экологической безопасности: объектный, районный, региональный (государственный), глобальный. На объектном уровне рассматривается влияние конкретного энергетического сооружения. На районном уровне рассматривается фон, создаваемый существующими аналогичными или другими загрязняющими окружающую среду объектами в пределах зоны их взаимного влияния. На региональном (государственном) уровне рассматриваются все обстоятельства, определяющие экологическую политику данного территориального образования. Наконец, на глобальном уровне рассматривается глобальное состояние окружающей среды и возможное влияние на нее проектируемых объектов и всей включающей их отрасли.

Влияние на окружающую среду проектируемого электроэнергетического объекта должно быть проанализировано на всех уровнях.

Воздействие тепловых электростанций, на которые приходится наибольший объем вырабатываемой энергии, в основном проявляется в загрязнении воздушного бассейна за счет выбросов химических веществ при сжигании топлива. Мощными загрязнителями окружающей среды становятся золошлаковые отвалы и сточные воды ТЭС. В паропроводах от парогенератора к турбоагрегату, в самом турбоагрегате происходит передача тепла окружающему воздуху.

Эксплуатация АЭС вообще является источником потенциальной опасности ядерного заражения. Существуют сложности с захоронением отходов и выведением станции из эксплуатации. Кроме всего, следует учитывать, что несмотря на то, что атомная энергия не связана с химическим загрязнением атмосферы, также является «добавляющей».

Гидроэлектростанции как и любые другие объекты производственной деятельности человека, наносят ущерб окружающей среде, изменяя ландшафт, био- и геоструктуру близлежащих районов, микроклимат и структуру речного стока.

Таким образом, можно сделать вывод, что все электроэнергетические объекты влияют на окружающую среду, но влияние электроэнергетических объектов, работающих на возобновляющихся источниках энергии,

ограничивается локальным и региональным масштабом воздействия, тогда как электростанции, работающие на органическом топливе, оказывают значительное влияние не только в локальном и региональном масштабе, но и на климат планеты в целом, значительно меняя ее тепловой баланс.

На сегодняшний день одним из важнейших экономических показателей, характеризующих эффективность энергетического строительства, являются инвестиции, себестоимость продукции и показатель удельных капиталовложений.

Себестоимость электроэнергии на ТЭС связана с отпускными ценами на топливо. При повышении цен на топливо себестоимость электроэнергии на ТЭС также увеличивается. Себестоимость же энергии на ГЭС зависит, главным образом, от значения годового стока. Нужно отметить, что наша страна обладает достаточными ресурсами возобновляющихся источников энергии (ВИЭ). По имеющимся оценкам, технический потенциал этих источников энергии в мире составляет порядка 4,6 млрд. т у. т. в год, то есть в пять раз превышает объем потребления всех топливно-энергетических ресурсов России, а экономический потенциал определен в 300 млн. т у. т. в год, что более 25% от годового потребления топливно-энергетических ресурсов.

Также неотъемлемой частью оценки эффективности проекта, предшествующей принятию решения о целесообразности его реализации, является определение вызываемой им экологической нагрузки и оценка экологических последствий реализации проекта.

Для проведения такой оценки необходимо снабдить разработчиков достаточно простыми и доступными методиками определения различных видов экологической нагрузки. В настоящее время такие методики существуют, в частности, для учета выбросов углекислого газа (что ведет к глобальному потеплению), оксидов серы и азота.

Общая схема оценки экологических последствий реализации проекта включает этапы, которые предполагают всестороннюю оценку воздействия проекта на окружающую среду и предусматривают осуществление природоохранных мероприятий при строительстве и эксплуатации. При прогнозировании потенциальных изменений природной среды, обусловленных реализацией проекта, решаются задачи, которые направлены на определение влияния реализации проекта и потенциальных цепных реакций при антропогенной нагрузке.

При изучении существующих методик оценки влияния объекта строительства на окружающую среду становится очевидным, что учитываются только ущербы, наносимые на локальном и региональном уровне, а влияние, оказываемое объектом строительства на глобальном уровне, не учитывается.

Авторами настоящей статьи не предусматривается изменение методик учета экологического влияния электроэнергетического строительства на окружающую среду, а предлагается ввести дополнительные показатели, влияющие и на значение технико-экономических показателей и на улучшение состояния окружающей среды.

Основные из этих показателей, которые не учитываются в существующих нормативных документах, следующие:

1. Тепловое загрязнение окружающей среды добавляющим теплом, выбрасываемым электростанциями, использующими органическое и атомное топливо, и их роль в формировании парникового эффекта далеко не полностью учитываются в оценке воздействия на окружающую среду. Совершенно очевидно, что экологический и материальный ущерб от многочисленных последствий

глобального потепления климата количественно не может быть определен. Во всяком случае, этот ущерб окажется на порядки больше, чем стоимость всей инфраструктуры современной тепловой и атомной энергетики. Поэтому строительство новых ТЭС и АЭС повсеместно должно быть прекращено, а эксплуатируемые ТЭС и АЭС должны постепенно выводиться из эксплуатации в связи с достижением их расчетного срока эксплуатации. Новые ТЭС и АЭС могут строиться только в порядке исключения на основе объективного обоснования невозможности строительства вместо них в данном регионе электростанций на возобновляющихся энергоисточниках.

2. Не учитывается в энергоэкономических расчетах объектов энергетики ограниченность и истощение в обозримом будущем земных запасов органического и атомного топлива. Темпы повышения стоимости на органическое топливо в период осознания фактора его истощения следует учитывать при сравнении тепловых электростанций с альтернативными станциями на возобновляющихся энергоисточниках с того момента, когда станет ясно, что цены на топливо начинают расти по сценарию «дефицитного подорожания».

3. Не учитывается длительность сроков расчетной продолжительности эксплуатации крупных гидроэнергетических объектов. Расчетные сроки эксплуатации основных сооружений крупных гидроэлектростанций существенно превышают сроки эксплуатации основных сооружений тепловых и атомных электростанций, которые по истечении этих сроков должны быть выведены из эксплуатации. Кроме того, примерно в середине срока расчетной эксплуатации крупных гидроэлектростанций должны быть выведены из эксплуатации и реконструированы тепловые электростанции на нефти по причине исчерпания ее запасов (экономически рентабельных) на Земле. Поэтому при сравнении новых гидроэлектростанций с новыми ТЭС и АЭС должны в полной мере учитываться проектные сроки их эксплуатации и затраты на реконструкцию последних, на вывод их из эксплуатации и на строительство новых электростанций вместо выводимых из эксплуатации

В заключение хочется отметить, что в связи с ограниченностью топливных ресурсов на Земле, а также с экспоненциальным нарастанием катастрофических изменений в атмосфере и биосфере планеты, существующая энергетика на невозобновляющихся источниках энергии является тупиковой ветвью, а для эволюционного развития общества необходим переход на возобновляющиеся источники энергии.

Опасность дальнейшего продолжения выброса добавочного тепла в окружающую среду от сжигания органического топлива, используемого объектами электроэнергетики, а также глобального потепления климата может быть предотвращена эффективным сокращением сжигания органического топлива, сокращением строительства атомных установок и искусственным расширением площадей суши, занятых лесом.

Ресурсов возобновляющихся источников энергии, в том числе гидро-энергии, вполне достаточно, чтобы удовлетворить потребности человечества сегодня и в отдаленной перспективе. Масштабы использования возобновляющихся источников энергии не ограничиваются проблемой парникового эффекта или теплового загрязнения атмосферы; хотя и с их использованием связаны некоторые экологические проблемы, частично уже изученные и продолжающие изучаться в настоящее время.

ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Гусейнова Н.О., Шахбанова Н.М.

ФГБОУ ВПО Дагестанский государственный университет, эколого-географический факультет; Махачкала, Россия, 367025; ул. Дахадаева,21; e-mail: ivolga_p@hotmail.com

Растущие социально-экономические запросы человечества требуют увеличения объемов энергопотребления. Природные энергоносители - невозобновляемый ресурс. С точки зрения экологической безопасности и устойчивого развития добыча и использование углеводородов оказывают негативный эффект на окружающую среду. Необходимо перейти к использованию безопасных видов возобновляемой энергии.

Прогресс современной техногенной цивилизации возможен в условиях расширяющегося производства энергии, и этот фактор развития человечества оборачивается серьезными проблемами экологической безопасности. В результате бесконтрольной добычи и использования энергоресурсов серьезное опасение вызывает возникновение не столько энергетического, сколько экологического кризиса, который приведет к катастрофе глобального масштаба.

Ситуацию резко изменило осознание человечеством экологических пределов роста. Быстрый экспоненциальный рост негативных антропогенных воздействий на окружающую среду ведет к существенному ухудшению среды обитания человека. Поддержание окружающей среды в нормальном состоянии и возможность ее к самосохранению и саморегулированию, становится одной из приоритетных целей жизнедеятельности общества. В этих условиях прежние, только узко экономические оценки различных направлений техники, технологий, хозяйствования, становятся явно недостаточными, ибо они не учитывают экологические аспекты.

Поэтому необходимо увеличить долю ресурсосберегающих экологически эффективных технологий, в том числе технологии на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ).

В рейтинге российских городов в 2012 году г. Махачкала заняла 74 место по объему выбросов в атмосферу загрязняющих веществ – 36,4 т.

По результатам наших многолетних исследований выявлено, что комплексный индекс загрязнения атмосферы (КИЗА) г. Махачкалы варьирует от 5 до 17, что относится к высокому и очень высокому значению. Основной вклад к загрязнение вносят углекислый газ и бенз(а)пирен – продукты сжигания углеводородного топлива.

На рис.1 отображена динамика изменения КИЗА на ул. Ярагского.

На рис.2. приведена динамика ИЗА по бенз(а)пирену – веществу категории А по канцерогенному воздействию на организм человека по классификации Всемирной Организации Здравоохранения.

Максимум загрязнения приходится на холодное время года. Это связано со сжиганием углеводородов и производством тепла в ТЭЦ.

Сжигание топлива в ТЭС непрерывно увеличивает концентрацию оксида углерода в атмосфере, что способствует ухудшению пропускания потоков инфракрасных фотонов, которые, в результате остаются вблизи поверхности земли и приводят к заметному повышению ее средней температуры, вызывая «парниковый эффект». Подсчитано, что его последствия чрезвычайно опасны и сравнимы лишь с последствиями глобальной ядерной войны. Если даже сократить

в два раза объемы использования органического топлива, к 2075 году средняя температура на планете повысится на 3-8 градусов.

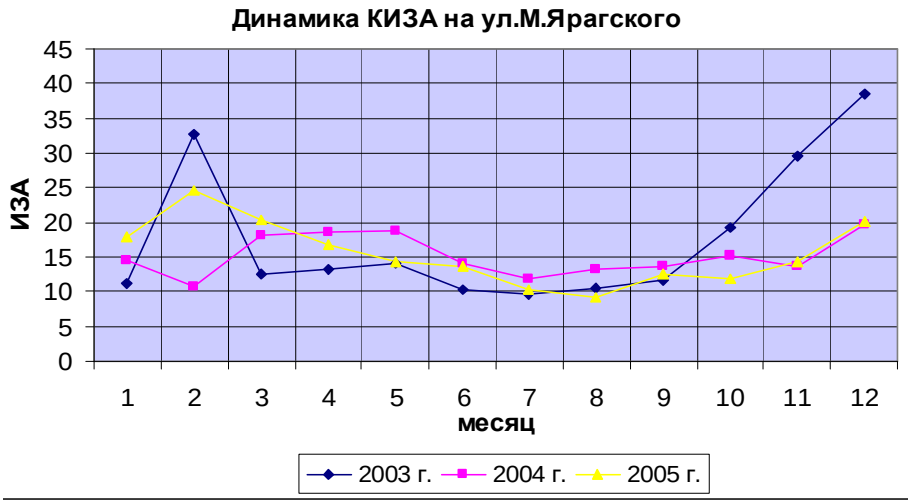


Рис.1. Динамика КИЗА на ул. Ярагского

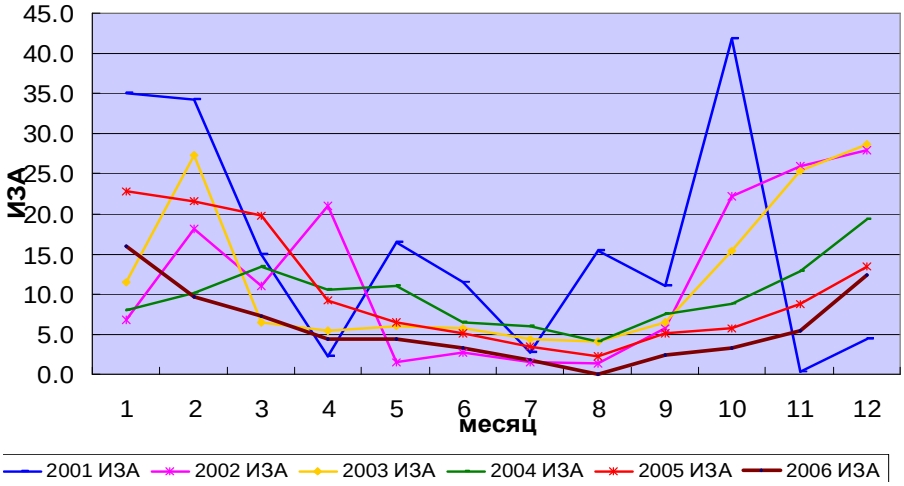


Рис.2. Сезонная динамика ИЗА по бенз(а)пирену на пр. Имама Шамиля г. Махачкалы (2001-2006гг.)

Последствия этого несложно предсказать: глобальное потепление приведет к повышению уровня морей и океанов, затоплению низин, смещению климатических зон, изменению циклов выпадения осадков и их количества, начнутся резкие колебания погоды, участятся природные катаклизмы.

Применение углеводородов приводит к уменьшению кислорода в составе воздуха. По оценкам ученых запасов природного органического топлива хватит всего лет на 50-70 лет.

В начале XXI века мировое потребление энергии превысило 500 ЭДж/год (1 ЭДж = 10^{18}Дж) или около 12 млрд тн.э./год. По различным прогнозам уже к 2020г. мировое энергопотребление возрастет более чем в полтора раза, в первую очередь, за счет развивающихся стран. В условиях постепенного истощения дешевых запасов органического топлива возможность полного и с приемлемыми затратами удовлетворения растущих энергетических потребностей вызывает серьезные опасения.

Применение атомной энергии так же небезопасно, доказательством чего является такая крупнейшая техногенная катастрофа, как авария на Чернобыльской АЭС, приведшая к радиационному загрязнению огромной территории.

Хотя на японской Фукусиме энергоблоки АЭС оказались целы, тем не менее огромные финансовые затраты для предотвращения катастрофы доказали человечеству, что необходимы поиск и использование альтернативных источников энергии – это жизненная потребность для сохранения цивилизации Земли.

В этой ситуации ставка на расширение масштабов использования ВИЭ, ресурсы которых по сравнению с обозримыми энергетическими потребностями человечества практически неограниченны, несмотря на повышенные затраты, представляется вполне оправданной.

Возобновляемые источники энергии привлекают все большее внимание руководств многих государств, международных организаций. На заседаниях Большой двадцатки регулярно обсуждаются нарастающие проблемы энергетики и экологии, решение которых в мировом масштабе в будущем не представляется возможным без широкого использования экологически чистых ВИЭ. В настоящее время около 100 стран имеют специальные государственные программы освоения ВИЭ и на государственном уровне утвержденные индикативные показатели их развития на среднесрочную и долгосрочную перспективу.

К сожалению, в России ясной и последовательной государственной политики в области ВИЭ пока не сформулировано. Политические заявления о важности альтернативных источников энергии не подкреплены законодательными актами и нормативными документами, стимулирующих использование ВИЭ. Такое отношение можно объяснить тем, что Россия, обладая огромными энергоресурсами углеводородного происхождения, не нуждается в разработке ВИЭ, требующих большие затраты, и поэтому они малоперспективны.

Возобновляемые источники включают широкий спектр источников энергии и технологий их преобразования в полезные для человека виды (электричество, тепло, холод, печные и моторные топлива и т.п.).

К ним относят энергию ветра, Солнца, геотермальную энергию, биомассу, энергию Мирового океана. Основное преимущество возобновляемых источников – их неисчерпаемость и экологическая чистота.

Все известные источники в той или и иной степени могут претендовать на то, чтобы найти эффективное применение в том или ином секторе экономики. **Основные причины, обусловливающие развитие ВИЭ – это** сохранение окружающей среды и обеспечение экологической безопасности в целях устойчивого развития; завоевание мировых рынков ВИЭ, особенно в развивающихся странах; сохранение запасов собственных энергоресурсов для будущих поколений; увеличение потребления сырья для неэнергетического использования топлива.

В России имеются обширные районы, где по экономическим, экологическим и социальным условиям целесообразно приоритетное развитие возобновляемой энергетики. К ним относят:

зоны децентрализованного энергоснабжения с низкой плотностью населения, в первую очередь, районы Крайнего Севера и приравненные к ним территории;

зоны централизованного энергоснабжения с большим дефицитом мощности и значительными материальными потерями из-за частых отключений потребителей энергии;

города и места массового отдыха и лечения населения со сложной экологической обстановкой, что обусловлено вредными выбросами в атмосферу от промышленных и городских котельных, работающих на ископаемом

органическом топливе;

зоны с проблемами обеспечения энергией индивидуального жилья, фермерских хозяйств, мест сезонной работы, садово-огородных участков.

По сути, широкое использование возобновляемых источников энергии соответствует высшим приоритетам и задачам устойчивого развития нашей страны.

Литература:

1. http://ria.ru/infografika/20130806/954525899.html
2. http://www.science-award.siemens.ru/default.asp?trID=1401
3. *Абдурахманов Г.М., Гусейнова Н.О., Ахмедова Л.Ш., Раджабова Р.Т.* Оценка состояния природно-техногенных систем по данным биологического и физико-химического мониторинга (на примере г. Махачкалы). Монография. Махачкала: Алеф, 2010. - 134с.
4. *Алхасов А.Б.* Освоение низкопотенциального геотермального тепла. Москва: Физматлит, 2012.-280с.

СОСТАВ И СВОЙСТВА КАЗАХСТАНСКОЙ НЕФТИ

Рабаданов Г.А.[1], Гашимова Э.Д.[2], Рамазанова П.А.[2]

[1]ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: ran_ipg@mail.ru,

[2]ФГБОУ ВПО Дагестанский государственный университет Махачкала, Россия; 367025, ул. М.Гаджиева, 43а.

Рассматриваются вопросы, связанные с переработкой нефти. Предложена новая схема, в которой попутный газ термальных вод предварительно активируется на кислотных катализаторах и служит в качестве реагирующего вещества с компонентами тяжелой нефти для получения дополнительного количества моторного топлива. Проведены исследования состава и физико-химических свойств Казахстанской нефти.

Целью нашего исследования явилось получение дополнительного количества моторного топлива из тяжелой нефти действием активированного попутного газа рис.1. в лабораторной, высокотемпературной каталитической установке каскадного типа.

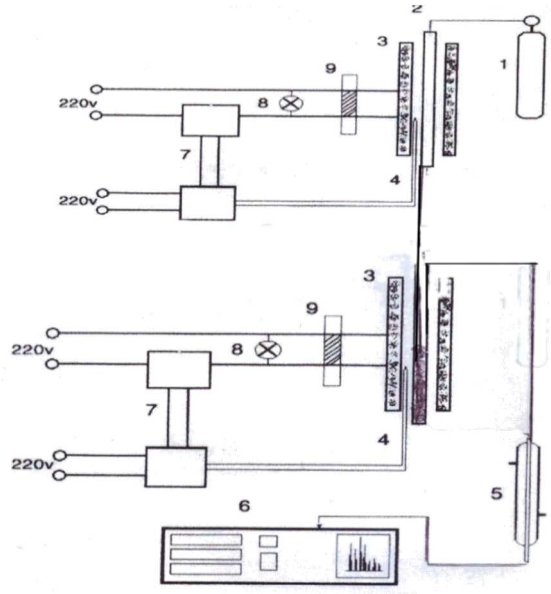


Рис.1. Схема каталитической установки каскадного типа. 1-баллон с газовой смесью (метан или пропан-бутан); 2-каталитические реакторы; 3-трубчатые печи; 4-термопары; 5- холодильник; 6-хроматограф; 7-регуляторы температуры; 8-индикаторные лампы; 9- понижающие трансформаторы; 10- нефть или нефтепродукт в реакторе

Под активацией попутного газа подразумевается его высокотемпературное каталитическое возбуждение и синтез, как вторичных продуктов, так и промежуточных частиц - интермедиатов (карбкатионов, карбанионов и соответствующих свободных ион-радикалов). Попутный газ из баллона 1 рис.1. попадает в первый реактор 2, каскадной установки, где располагается катализатор, который нагревается в трубчатой печи 3, до необходимой температуры с помощью электронного терморегулятора 7. Продукты превращения (водород, промежуточные короткоживущие интермедиаты, предельные и непредельные углеводороды), поступают во второй реактор 2*, в котором находится нефтепродукт, также нагретый в трубчатой печи 3*. В реакторе 2* происходит взаимодействие отмеченных продуктов с

компонентами нефти, разогретыми до высоких температур, образуют конечные продукты. Жидкие продукты собираются в холодильнике 5, а газообразные в газосборник и попутно на анализатор газа 6. Ранее были проведены исследования превращения попутных газов в микрокаталитических интегральных установках вертикального типа в присутствии промышленных и синтезированных нами кислотных катализаторах в широком интервале температур. Результаты исследований [1,2,3], позволяют выбрать узкий температурный интервал 350-550 ^{0}С и соответствующий катализатор, образующий максимальное количество реакционноспособных веществ первой стадии процесса, действием которых на тяжелую нефть и нефтепродукты, во второй стадии получаем конечные целевые продукты.

В качестве модельного объекта исследования нами выбрана Казахстанская тяжелая нефть.

Нефть - природная горючая маслянистая жидкость, в состав которой входит смесь углеводородов самого разнообразного строения и по этому, у нее нет определенной температуры кипения. Каждое из этих соединений характеризуется собственной температурой кипения, что является физическим важнейшим свойством нефти. Основным способом первичной обработки нефти является фракционная перегонка. Соединения, испаряющие в заданном промежутке температуры, называются фракциями, а температуры начала и конца кипения - границами кипения фракции или пределами выкипания. Продукт перегонки, получаемый из нефти, до 350^{0}С называют светлыми фракциями, а свыше 350 ^{0}С – мазутом. Нет цвета также у субстанции нефти, она варьирует в широких пределах светло-коричневой, почти бесцветной, темно-бурой, почти черной. Для характеристики нефти и в зависимости от решаемых задач (добыча, транспортирование или переработка) применяются различные классификации: химическая, технологическая и по стандарту ГОСТ Р.

Нефть по физико-химическим свойствам, степени подготовки, содержанию сероводорода и легких меркаптанов нефти подразделяют на **классы, типы, группы и виды**. К примеру, по содержанию серы в на 4 **класса**: до 0,60%-малосернистая, 0,61-1,80 – сернистая, 1,81-3,50%- высокосернистая, свыше 3,5%-особо высокосернистая.

По плотности, а при поставке на экспорт дополнительно по выходу фракций и массовой доле парафина нефти подразделяют на 5 **типов**: 0(особо легкая), 2(средняя), 3(тяжелая), 4 (битуминозная).

По степени подготовки нефти подразделяют на **группы** 1-3 (массовая доля воды для 1-2 группы не более 0,5%, 3 группы-1,0%), концентрация хлористых солей, не более мг/дм^3 (1-100, 2-300, 3-900).

Таблица 1. Физико-химические показатели исследуемого образца нефти

№ п/п	Наименование параметра	значение
1	Плотность, при 20, ^{0}С г/см^3	0,8953
2	Вязкость кинематическая , при 20 ^{0}С, сСт	74,06
3	Температура Н.К., ^{0}С	78
4	Содержание серы, %	0,8326
5	Содержание хлоридов, мг/л	0,13
6	Содержание бензиновой фракции, %	13
7	Содержание мазута, %	40

Достижение поставленной цели невозможно при отсутствии информации о составе и свойстве нефти, как исходного объекта исследования. Для чего нами получены физико-химические параметры, плотность, содержание мазута и кинематическая вязкость и др. (табл.1), в том числе и которые позволяют отнести исследуемую нефть к тяжелой нефти.

Получены также основные показатели, характеризующие товарные свойства и качество нефти: фракционный состав, содержание серы, хлористых солей и воды.

Фракционный состав определяли с помощью аппарата «АРНС-3», материальный баланс представлен в табл.2. Для определения фракционного состава нами была использована методика, описанная в ГОСТе 2177-82.

Таблица 2. Фракционный состав продуктов перегонки Казахстанской нефти

% / Н.К. ^{0}C	5	8	10	15	16	20	25	30	35	40	44	50	55	60
78	143	180	200	235	240	263	284	304	316	323	341	351	355	360

Изучен качественный и количественный состав бензиновой и керосиновой фракций хроматографическим методом рис.2. Полученные данные позволяют дать сравнительную оценку содержания различных групп УВ в исследуемом образце нефти и на их основе определить генетический тип нефти.

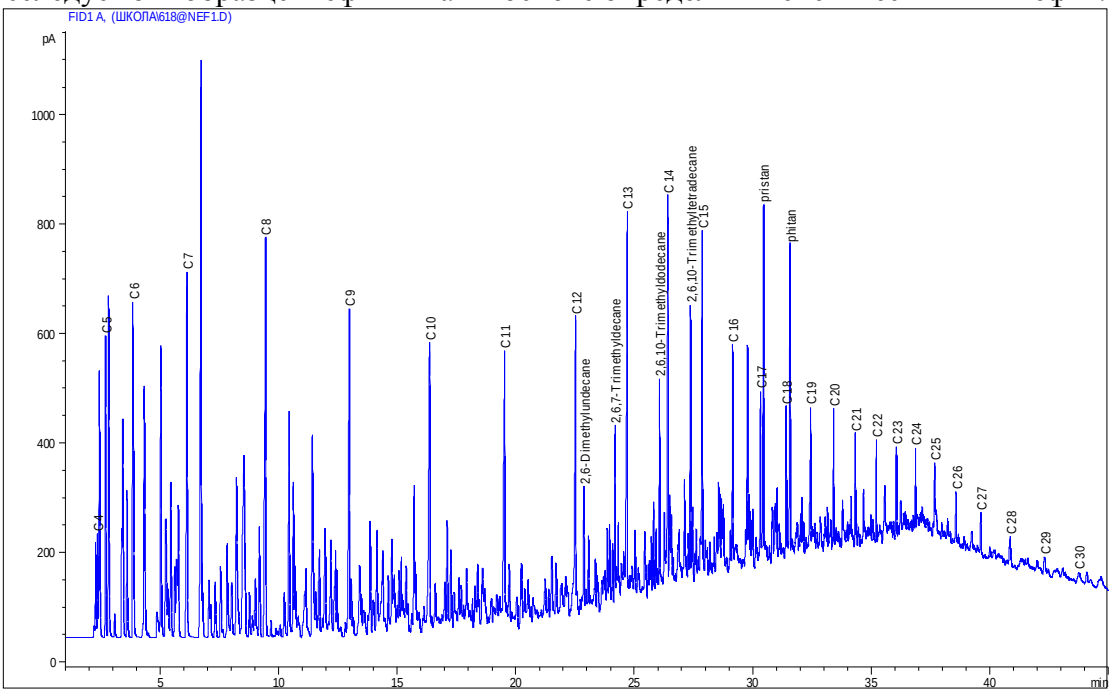


Рис.2. Хроматограмма образца Казахстанской нефти

Согласно описанию в работе [5] одним из параметров определения генетического типа нефти является количественное соотношение пристана к фитану. В исследуемой нефти это соотношение, полученное в результате хроматографического анализа по площадям пиков методом внутренней нормализации, составляет 0,9 и соответствует нефтям типа А.

Данные определения геохимического типа нефти представлены в таблице 3.

Исследование проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе Кристалл 2000М при следующих условиях:
- колонка капиллярная кварцевая ZB5 (5 % Phdi-MESiloxane), 30 м *0,32мм *0,25 μм, детектор пламенно-ионизационный,
- газ-носитель – азот,
- соотношение в делителе потока – 1:20
- линейная скорость газа-носителя через колонку – 1 мл/мин,
- режим анализа - программирование температуры от 50^0С до 285^0С со скоростью 10^0С/мин с задержкой на 2 мин при 50^0С.,
- температура испарителя – 270^0С,
- температура детектора- 290^0С.

Таблица 3. Генетические параметры образца исследуемой нефти

Параметры				Генетический тип
Пристан	Фитан	Пристан/фитан	Максимум н-алканов	
949,67	1048,46	0,9	C_{15}-C_{19}	А

По полученным данным хроматографического анализа были построены концентрационные кривые распределения УВ в исследуемой нефти (рис.3 и 4)

Соединения серы отравляют дорогостоящие катализаторы переработки нефти и выделяют в атмосферу оксиды серы при сгорании, создают экологические проблемы. Присутствие этих соединений нежелательно, так как они придают нефтепродуктам неприятный запах, вызывают коррозию оборудования и загрязняют атмосферу [6]. Серу в нефти определяли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спекроскопии на лабораторном анализаторе ASOMA300 Т. Установлено, что исследуемый образец содержит серу 0,8326%, это значение попадает в интервал второго класса, т.е. сернистой нефти.

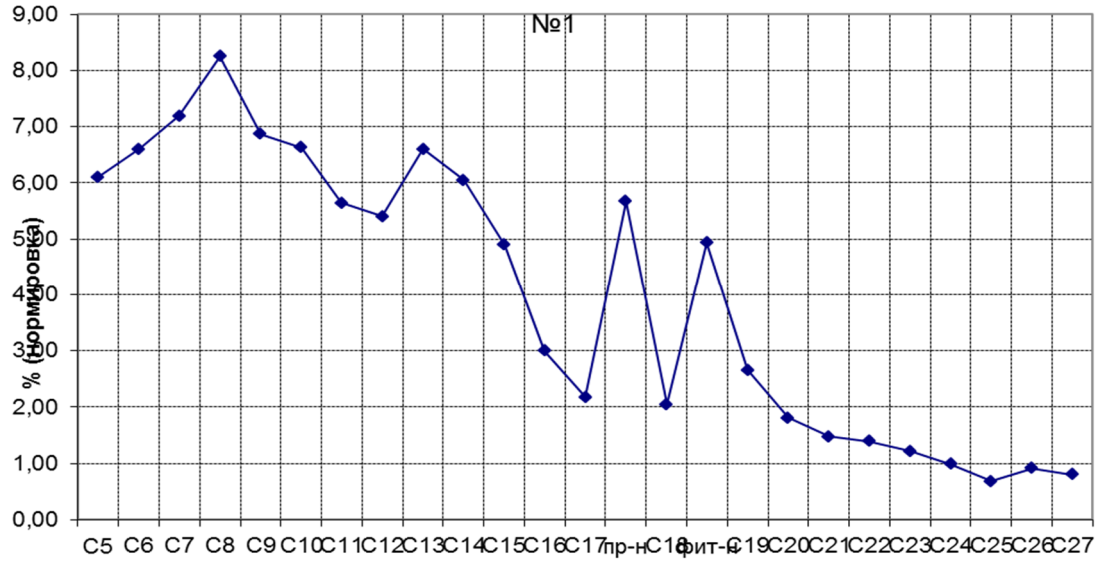


Рис.3. Концентрационная кривая зависимости УВ состава Казахстанской нефти

Для проведения хроматографического анализа и определения группового углеводородного состава бензиновой фракции исследуемого образца нефти, мы использовали продукты фракционной отгонки с температурой кипения до 180^0С.

Выводы:

1. Определены основные физико-химические показатели Казахстанской нефти.
2. Получены данные по фракционному, количественному и качественному составу нефти.
3. Показано, что Казахстанская нефть относится к нефти класса-2, типа-3, группы-1, сернистой, тяжелой и по геохимическому типу А.

Рис.4. Концентрационная кривая зависимости изопреноидного состава C_{13}-C_{20}.

Литература:

1. *Рабаданов Г.А., Каймаразов А.Г., Исмаилов Н.И.* Экспериментальное исследование превращения газовой составляющей геотермальных вод с использованием модифицированных катализаторов на основе оксида алюминия - В сб. Возобновляемая энергетика: Проблемы и перспективы. Махачкала, 2005, с. 2009-213.
2. *Рабаданов Г.А., Апандиев Р.Б., Казиев С.А.* Поведение изобутана в условиях гетерогенного катализа. - В сб. Современные проблемы химии и нефтехимии:наука, образование, производство, экология. Махачкала, 2008, с.90-93.
3. *Рабаданов Г.А., Каймаразов А.Г., Джалиль Х.К., Абдуллаев М.Ш., Апандиев Р.Б.* К вопросу о каталитической деструкции легких углеводородов в условиях пластовых температур.- В сб. Геология и нефтегазоносность юга России. Махачкала, 2008, с.203-206.
4. Геохимия нафтидов: учебное пособие Ч.2.-СПБ: Изд-во СПБу, 2002. С.250.
5. *Соколов Б.А.* Современный образовательный журнал 1998. №9. С.67.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ ПЛОДОВ В СОЛНЕЧНОЙ УСТАНОВКЕ

Дибирова М.М., Дибиров М.Г.

Филиал ФГБУН ОИВТ Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия, 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: magdib48mail.ru

Описывается принцип действия экспериментальной солнечной установки, предназначенной для сушки пищевого сырья, которая состоит из солнечного воздухонагревателя (коллектора) и сушильной камеры. Процесс сушки плодов в разработанной установке происходит плавно, что объясняется особенностями характера циркуляции воздуха в установке.

Приоритетным направлением перерабатывающей промышленности на современном этапе является рациональное использование плодоовощного сырья, максимальное сохранение биологически активных веществ исходного продукта, расширение ассортимента продукции повышенной пищевой ценности.

Сушка пищевого сырья относится к важнейшему способу их переработки, так как сушеные продукты содержат питательные вещества в наиболее концентрированном виде и не требуют особых условий хранения.

В этой связи целью работы явилось исследование процесса сушки плодов в разработанной сушильной установке, использующей солнечную энергию в качестве источника тепла.

Известно, что сушильные установки позволяют в несколько раз, по сравнению с естественной сушкой на открытом воздухе, ускорить процесс сушки, при этом продукция не подвергается загрязнению, действию птиц и насекомых, улучшаются ее внешний вид и вкусовые качества, в большей степени сохраняется пищевая ценность.

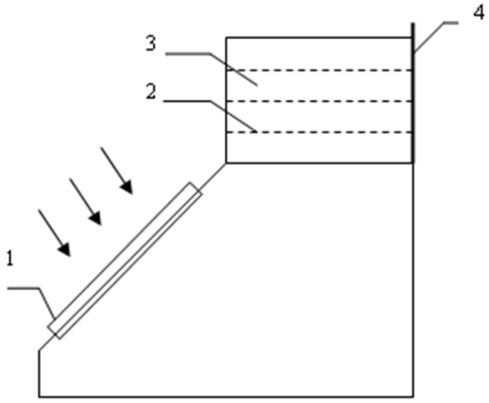


Рис.1. Схема солнечной сушильной установки: 1 - воздухонагреватель (коллектор); 2 - полки, на которые раскладывается высушиваемая продукция; 3 - сушильная камера; 4 - дверца

Филиалом Объединенного института высоких температур РАН (г.Махачкала) была создана экспериментальная солнечная сушильная установка, которая состоит из солнечного воздухонагревателя (коллектора) и сушильной камеры (рис.1). В качестве прозрачного покрытия воздухонагревателя – коллектора использован современный полимерный материал – сотовый поликарбонат, имеющий коэффициент пропускания 0,8. Установка монтируется под углом наклона 20 – 30˚С к горизонту с ориентацией на Юг. Такой угол наклона является оптимальным с точки зрения поглощения солнечной радиации в летнее время для средних широт.

Установка работает по следующему принципу: солнечная радиационная энергия поглощается зачерненным поглотителем, который нагревается до 75 – 85 ˚С. Нагретый от поглотителя горячий воздух, который является не только теплоносителем, но и сушильным агентом, подается в камеру, в которой на сетчатых полках раскладывается высушиваемое сырье. Продукт в такой установке не подвергается действию прямых солнечных лучей, что положительно сказывается на внешнем виде готового продукта.

Сушке подвергались плоды яблок сорта «Айдаред» и хурмы сорта «Хиякуме», выращенные в условиях предгорной местности Дагестана. Известно, что в свежем виде эти плоды содержат легкоусвояемые углеводы, витамины, макро - и микроэлементы и другие биологически активные вещества, однако не подлежат длительному хранению. Поэтому использование этих сортов фруктов для сушки является весьма актуальной задачей.

Эксперимент проводился в октябре – ноябре 2012 года. Для работы использовались яблоки и хурма в технической стадии зрелости примерно одинакового размера. Плоды после инспекции, сортировки по качеству, зрелости, калибровки, мойки, удаления кожицы и семенной камеры нарезали на кружочки толщиной 5 – 7 мм. Далее подготовленное сырье раскладывали на решета и подвергали сушке.

Исследования проводились при первоначальной удельной нагрузке сырья 10 кг/м², средней температуре в сушильной камере - 45˚С, на выходе из коллектора (на входе в камеру) – 75˚С, скорости и влажности воздуха в сушильной камере – 0,25 м/с и 68 % соответственно.

За период сушки плодов осуществлялся контроль за радиационными, температурными и влажностными параметрами процесса. Влажность воздуха в камерах измерялась психрометром, влажность высушиваемого продукта определялась весовым методом. Измерения проводились каждый час. За контроль принимались данные при сушке естественным солнечно - воздушным способом.

Результаты эксперимента показаны на графиках (рис.2а и рис.2б).

Рис.2а: График, показывающий изменение влажности яблок в процессе сушки, где W1 – данные при сушке солнечно – воздушным способом, W2 – экспериментальные данные, полученные при сушке в сушильной установке.

Как видно из графиков, продолжительность сушки яблок в сушильной установке сокращается в два раза, продолжительность сушки хурмы – в 2,5 раза по сравнению с солнечно – воздушной сушкой. Анализ кривых сушки показывает,

что процесс сушки плодов в разработанной установке происходит плавно, не наблюдаются резкие границы между периодами постоянной скорости и убывающей скорости, что объясняется особенностями характера циркуляции воздуха в установке. Также не наблюдается потемнение высушиваемого продукта вследствие невысокой температуры воздуха в сушильной камере (до 70 °С).

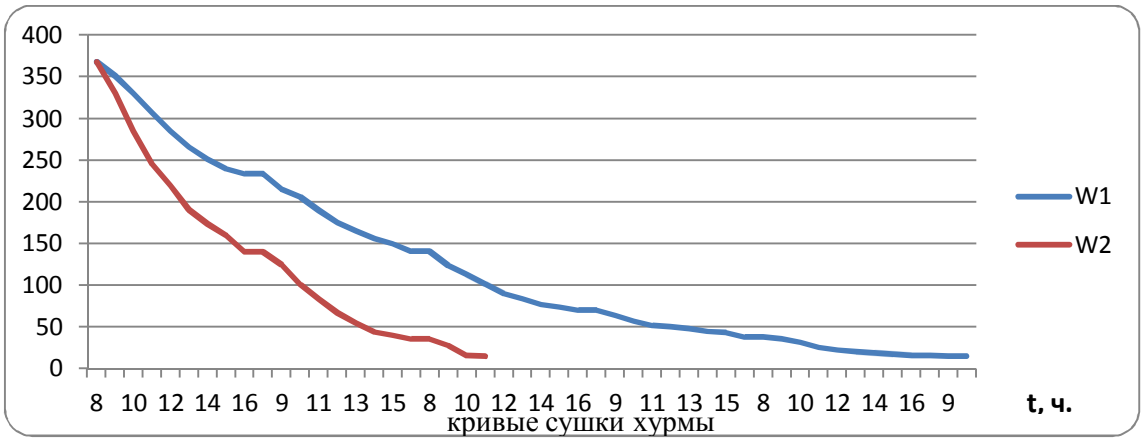


Рис.2б: График, показывающий изменение влажности хурмы в процессе сушки, где W1 – данные при сушке солнечно – воздушным способом, W2 – экспериментальные данные, полученные при сушке в сушильной установке

Таким образом, несмотря на свою конструктивную простоту, данная сушильная установка показала свою высокую эффективность и может быть рекомендована для использования в сельском хозяйстве для сушки фруктов и овощей.

Литература:

1. *Харченко Н.В.* Индивидуальные солнечные установки. – М.: Энергоатомиздат, 1991. 208 с.
2. *Дибирова М.М., Джаруллаев Д.С., Амадзиев А.М., Дибиров М.Г.* Солнечная комбинированная сушилка – теплица. Ж. Пищевая промышленность. – 2010. - №10. – С.34-35.
3. *Дибиров М.Г., Амадзиев А.М., Джаруллаев Д.С., Дибирова М.М.* Полимерный солнечный коллектор. Патент на полезную модель № 87784.

ОПЫТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ РАЗВЕДКИ НА ТАРУМОВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОД

Ахмедов М.М.[1], Ахмедов К.М.[2]

[1]*ФГБОУ ВПО Дагестанский Технический Университет;*
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 70а; e-mail: urada2008@rambler.ru

[2]*ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;*
Махачкала, Россия; пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: akhmedov60@yandex.ru

На стадии проведении предварительной разведки на трех разведочных площадях Тарумовского месторождения теплоэнергетических вод экспериментально выявлены в естественных условиях наиболее оптимальные и стабильные режимы работы эксплуатационных скважин (водозаборных и нагнетательных) при функционировании наземного комплекса ГЦС.

Каждый участок месторождения был разбурен так, чтобы получить опытную или опытно-промышленную ячейку ГЦС, состоящую из одной водозаборной, одной нагнетательной и одной наблюдательной скважин одинаковой конструкции. Скважины на участках располагаются в соответствии с требованиями предварительной разведки, т.е. разведочные скважины располагаются на одной линии на достаточном удалении друг от друга и между ними пробурена наблюдательная скважина.

Скважины располагаются, как можно ближе к потребителю и направление профиля нарастающих рядов определен в сторону развития термоводозабора в соответствии с общей схемой разработки месторождения, производительность которого задавалась равной заявленной потребности.

В соответствии с принимаемой технологической схемой разработки продуктивных водоносных горизонтов на предварительно разведанных участках с применением обратной закачки отработанного теплоносителя набор определяемых параметров существенно иной, чем при подсчете эксплуатационных запасов традиционным гидродинамическим методом. Для рассматриваемой технологической схемы разработки водоносных горизонтов и установления по результатам разведочных работ значений гидрогеологических параметров гидродинамические прогнозы не являются главными, хотя и необходимыми. Более существенное значение имеют емкостные и теплофизические параметры водоносных горизонтов. Эти параметры необходимы для тепловых прогнозов по охлаждению пласта в процессе закачки отработанного теплоносителя и оценки обеспеченности эксплуатационных запасов теплом, как по участкам, так и по месторождению в целом.

Все разведочные скважины опробовались одиночными выпусками продолжительностью от 5 до 15 суток.

Коэффициенты водопроводимости и пьезопроводности определены по результатам кустовых опытных выпусков используя графоаналитические методы [1].

Учитывая, что по разным участкам получены достаточно близкие значения параметров, эти параметры можно распространить как по месторождении в целом, так и по аналогии на новых соседних участках (месторождениях).

Результаты определения гидрогеологических параметров приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения расчетных гидрогеологических параметров продуктивных термоводоносных горизонтов (комплексов)

№№ пп	Номера скважин		Расчетные значения принятых гидрогеологических параметров					
			по кривой снижения давления (уровня)		по кривой восстановления давления (уровня)		принятые значения	
	центр	набл.	*km*, $м^2/сут$	*a*, $м^2/сут$	*km*, $м^2/сут$	*a*, $м^2/сут$	*km*, $м^2/сут$	*a*, $м^2/сут$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	участок Юрковский							
1	*Первый продуктивный горизонт в отложениях ср. миоцен*а							
	1-ТЮ 5-ТЮ	5-ТЮ 1-ТЮ	225 228	$3,6 \cdot 10^6$ $2,6 \cdot 10^6$	210	$2,85 \cdot 10^6$	221	$3,1 \cdot 10^6$
2	*Продуктивный горизонт континентальной толщи плиоцена*							
	4-ТЮ	6-ТЮ	203	$4,5 \cdot 10^6$	221	$1,8 \cdot 10^6$	212	$3,0 \cdot 10^6$
	участок Большая Арешевка							
3	*Первый продуктивный горизонтв отложениях ср. миоцена*							
	3-ТА 3-ТА	2-ТА 1-ТА	204 229	$8,1 \cdot 10^6$ $4,3 \cdot 10^6$	217 222	$1,9 \cdot 10^6$	216	$6,0 \cdot 10^6$
	участок Болгарский Хутор							
4	*Первый продуктивный горизонт в отложениях ср. миоцена*							
	1-ТД	-		$3,6 \cdot 10^6$	-	-	218	$2,0 \cdot 10^6$
5	Второй продуктивный горизонт в отложениях ср. миоцена							
	4-ТД	5-Тар	66	$2,0 \cdot 10^5$	-	-	66	$2,0 \cdot 10^5$
6	*Продуктивный горизонт континентальной толщи плиоцена*							
	2-ТД	-	215	-	-	-	212	$3,0 \cdot 10^6$

Эффективные мощности определены по интерпретации каротажных диаграмм. Усредненные значения эффективных мощностей по разведочным участкам и месторождения в целом приводятся в таблице 2.

Таблица.2. Эффективные мощности продуктивных термоводоносных горизонтов

№№ пп	Эффективная мощность, м			
	Разведочные участки			Среднее по месторождению
	Юрковский	**Большая Арешевка**	**Болгарский Хутор**	
1	2	3	4	5
1	***Первый продуктивный горизонт в отложениях ср. миоцена***			
	23,5	33,0	39,0	32,0
2	***Второй продуктивный горизонт в отложениях ср. миоцена***			
	43,5	20,0	14,0	26,0
3	***Продуктивный горизонт в отложениях ср. плиоцена***			
	55,0	59,0	48,5	54,0

На всех участках проведены опыты по эксплуатации скважин с обратной закачкой отработанных вод с подачей тепла потребителю.

Продолжительность соответствует продолжительности одного отопительного периода. Собственно эти опыты и демонстрируют надежную работу подземной части геоциркуляционных систем.

В основу изучения геотермической обстановки месторождения и определения гидрогеологических параметров положены данные глубинных термогидродинамических исследований, которые проводились перед началом в процессе и по окончании работ на каждом из участков, для примера полученные результаты на одном из участков (Юрковка) приводятся на рис.1,2,3,4.

Схема транспортировки воды от водозаборной скважины к нагнетательной следующая: вода от водозаборной скважины через байпас (измерительный участок) поступает в трапную установку, где происходит осаждение крупных фракций взвешенных частиц, затем в трубчатый (пластинчатый) теплообменник. После снятия теплового потенциала вода

поступает в полочный отстойник, где происходит отстой мелких фракций. Из отстойника вода поступает в накопительные емкости (три последовательно обвязанных емкости объемом по 50 м^3), откуда забирается насосами и через байпас (измерительный участок) подается в нагнетательную скважину.

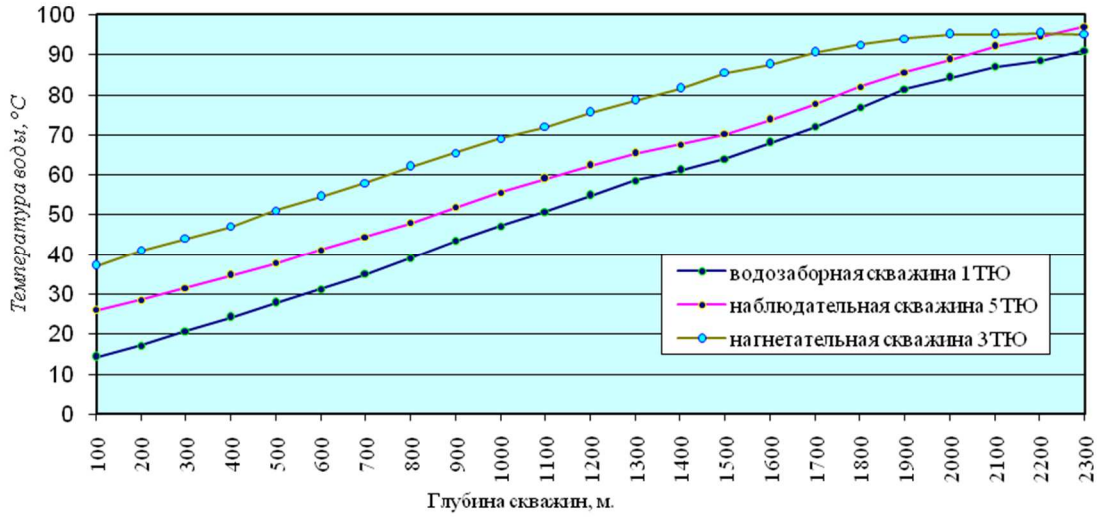


Рис.1. Графики распределения температуры воды по стволу скважин на опытной ячейке ГЦС перед проведением длительных нагнетаний

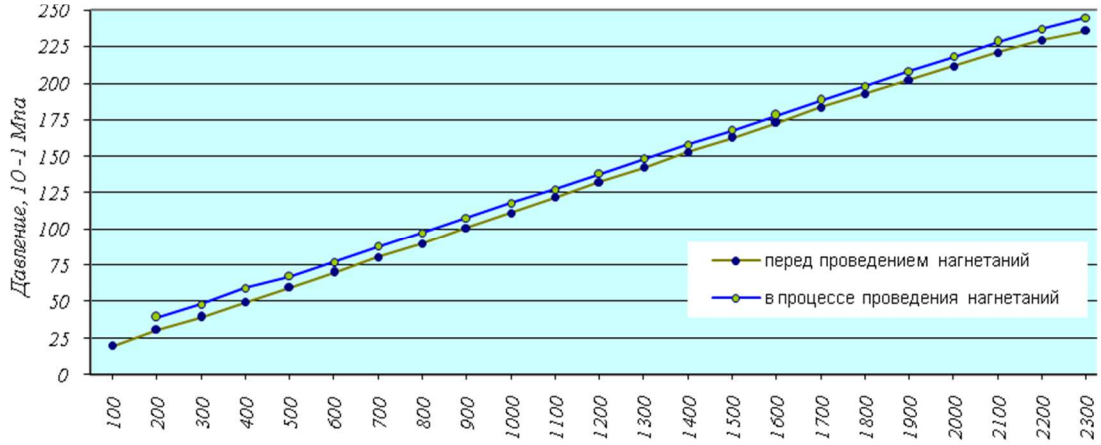


Рис.2. Графики распределения давлений по стволу наблюдательной скважины

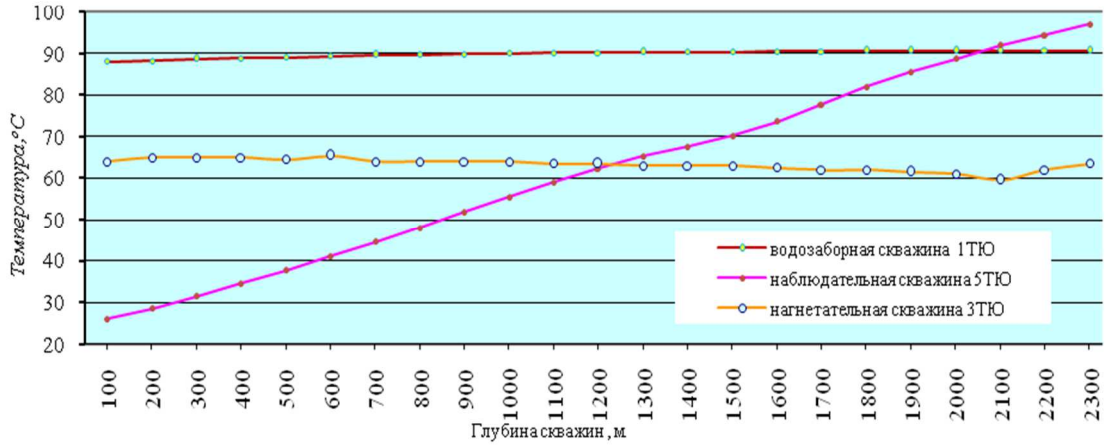


Рис.3. Графики распределения температур по стволу скважин опытной ячейки ГЦС непосредственно в процессе проведения длительных нагнетаний

Хронологические графики за полным циклом наблюдений за изменением устьевого избыточного давления в зависимости от объема закачиваемой воды и изменением температуры при проведении длительных опытных нагнетаний (один отопительный период) на одном из участков (Юрковка) приводится на рисунках 5,6.

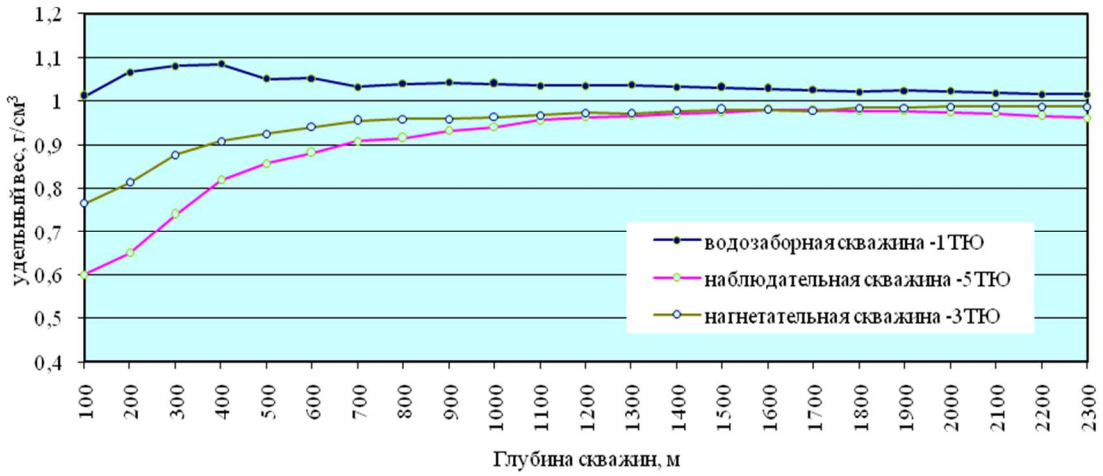


Рис.4. Графики распределения расчетного удельного веса воды по стволу скважин опытной ячейки ГЦС на участке Юрковка

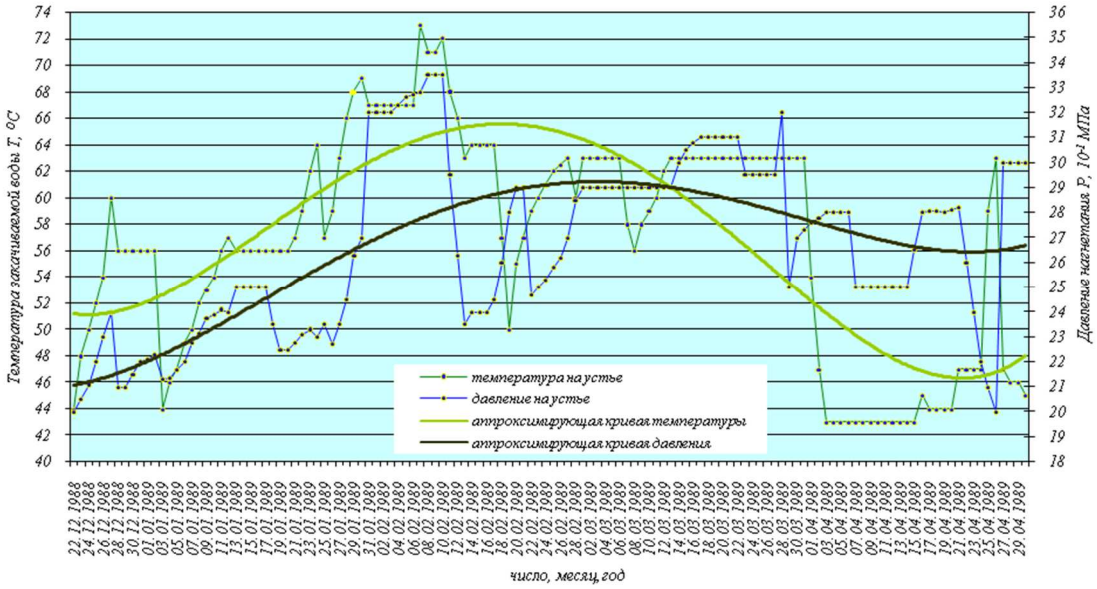


Рис.5. Хронологические графики наблюдений за изменением устьевого избыточного давления в зависимости от температуры закачиваемой воды в нагнетательной скважине 3ТЮ при проведении длительных опытных нагнетаний

Теплофизические параметры определены и приняты по данным лабораторных исследований на пробах воды и образцах керна. При этом по теплоносителю (пластовой воде) получены значения достаточно близкие к стандартным величинам.

При определении теплоемкости водовмещающих пород получен большой разброс значений, а по разным участкам расхождения даже средних величин теплоемкости достигают порядка 100 Дж/кг·К. В качестве расчетной величины теплоемкости водовмещающих пород приняты данные по Юрковскому участку. Принятые значения теплофизических параметров приведены в таблице 3.

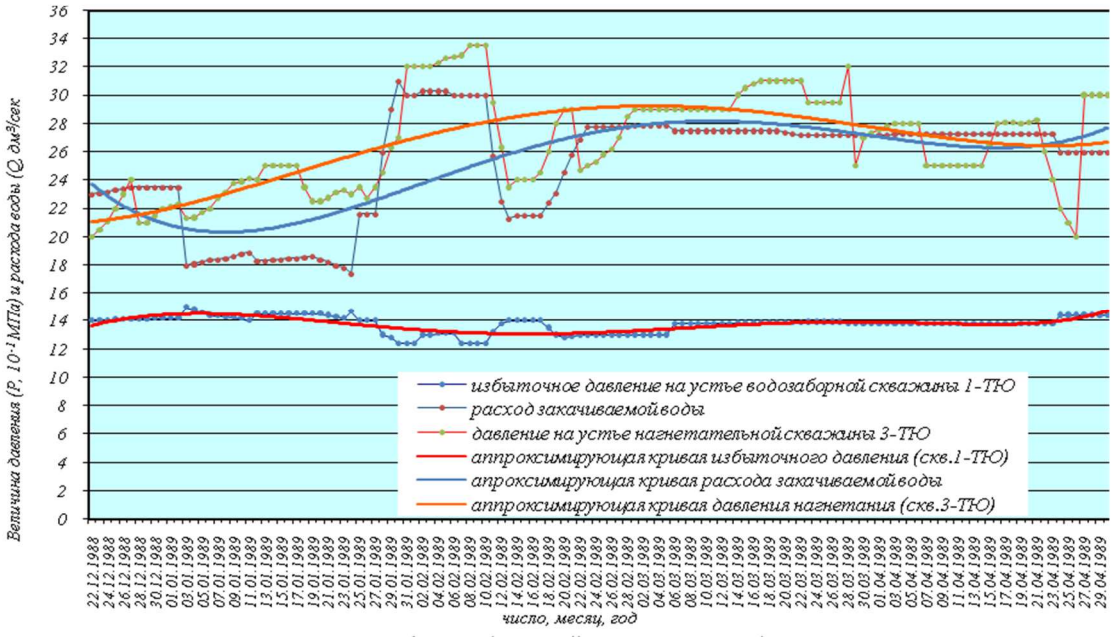


Рис.6. Хронологические графики наблюдений за изменением избыточного давления на устье водозаборной и нагнетательной скважин (1-ТЮ и 3-ТЮ) в зависимости от расхода закачиваемой воды в процессе проведения длительных опытных нагнетаний

Таблица 3. Расчетные значения теплофизических параметров теплоносителя и водовмещающих пород

Параметры	Единица измерения	Вода (теплоноситель)	Водовмещающие породы	
			Водоносный комплекс	
			Средний миоцен	Средний плиоцен
1	2	3	4	5
Объемная масса (плотность)	кг/м^3	979	2111	2032
Теплоемкость	Дж/кг·К	4120	772	772
Теплопроводность	Вт/м·К	0,667	1,24	1,13
Температуропроводность	м ^{2}/с· 10^{-6}	-	0,815	0,835

Проведя, опытные и опытно-промышленные испытания с полным циклом исследовательских работ в течение одного отопительного сезона получена информация об эксплуатационных параметрах ГЦС и уточнена промышленно-технологическая схема разработки месторождения и её технико-экономические показатели.

Экспериментально установлено влияние качества закачиваемых вод (содержание механических примесей, нефтепродуктов и других органических соединений) на изменение проницаемости призабойной зоны нагнетательных скважин.

С целью изучения агрессивности теплоэнергетических вод, выпадения из них солей, а также условий водоподготовки на месторождения выполнен ряд исследований.

Работы проводились как в натурных условиях, так и в лабораторных.

Полученные результаты указывают на необходимость принятия мер от коррозии трубопроводов, оборудования и устьевой арматуры скважин. Конкретные мероприятия по защите от коррозии необходимо производить на стадии опытно-промышленной эксплуатации месторождений, а полученные данные позволят разработать эффективную систему защиты.

Важнейшим фактором, определяющим агрессивность флюида по отношению к горным породам, материалу скважин и наземного оборудования ГЦС, является содержание отдельных газов. В наземной части ГЦС газосодержание управляет процессами отложения солей, таких как карбонаты, сульфиды и силикаты.

Для вычисления химических равновесий и прогнозирования процессов отложения солей и коррозии необходимо знать численные значения газосодержания в геотермальных водах. Его вычисление на практике производится путем пересчета определенных в натурных условиях величин газового фактора (спонтанный газ) и газонасыщенности (растворенный газ).

Используя полученные значения газового фактора и процентного состава газов, сопутствующих термальным водам на всех участках проводились расчеты карбонатных равновесий для этих вод, которые показали, что образования $CaCO_3$ происходить не будут.

Прогноз взаимодействия водозаборных участков и изменения гидродинамических условий продуктивных горизонтов при эксплуатации в режиме самоизлива и при условии обратной закачки осуществлен с использованием методов математического моделирования.

Моделирование выполнено применительно к схеме водозабора на каждом из участков.

По результатам выполненной геофильтрационной схематизации для каждого из продуктивных термоводоносных горизонтов принята однопластовая расчетная схема модели, движение подземных вод которой подчиняется законам плановой фильтрации.

Границы моделей водозаборных участков задавались исходя, главным образом, из расстояний между участками, гидродинамических параметров продуктивных горизонтов, а также максимальных значений водоотбора (нагнетания).

При моделировании гидродинамических прогнозных задач решение проводилось в зависимости от понижений динамических уровней от статических.

Границы моделей представляют собой контур с неизменной величиной расхода подземных вод.

Полученные результаты позволили сделать следующие выводы:

- понижения (повышения) пластовых давлений стабилизируются в среднем в течение первых 5-ти суток работы водозаборов и остаются практически постоянными на весь период эксплуатации и локализуются в пределах площади водозаборо в и ближайших окрестностей;

- гидродинамическое взаимодействие водозаборов можно не учитывать;

- абсолютные величины понижений пластовых давлений небольшие и только по второму горизонту караган-чокракского водоносного комплекса сопоставимы с рабочими (динамическими) давлениями на устьях эксплуатационных скважин;

- величины пьезометрических уклонов между эксплуатационными и нагнетательными рядами составляют порядка 0,015.

Опенка обеспеченности подсчитанных эксплуатационных запасов теплоэнергетических вод по разведанным участкам по теплу выполнено приближенно, поскольку фактические экспериментальные данные по скорости продвижения охлажденных вод в продуктивных термоводоносных горизонтах отсутствуют.

Проектные нагрузки на эксплуатационные скважины и рабочие

(динамические) давления принимаются по фактическим данным опробования скважин, поскольку в этом случае интегрально учитывается скачок уровня в призабойной зоне, гидродинамические потери на трение и термолифт. В этом случае, если принятые проектные нагрузки не совпадали с фактическими дебитами при опробовании скважин, проектные дебиты эксплуатационных скважин и рабочие (динамические) давления определяются по индикаторным диаграммам $P_{дин} = f(Q)$. Принятые значения проектных нагрузок на водозаборные и нагнетательные скважины по участкам приведены в таблице 4.

Таблица 4. Проектные нагрузки на эксплуатационные и нагнететельные скважины по разведанным участкам Тарумовского месторождения

№№ п.п.	Водозаборные скважины				Нагнетательные скважины			
							Результаты опробования	
	Проектный дебит, $м^3$/сут	Рабочее давление, МПа	Температура, °С	Фактический дебит, давление дин. Q, $м^3$/сут / P, МПа	Проектный дебит, $м^3$/сут	Рабочее давление, МПа	Дебит, $м^3$/сут	Рабочее давление, МПа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	***участок Юрковский***							
	Первый продуктивный термоводоносный горизонт в отложениях ср. миоцена							
	3333	0,725	90	2420÷5443 / 0,725÷1,3	3333	4,7	1434-2765	2,1-3,2
2	*Продуктивный горизонт континентальной толщи плиоцена*							
	2500	0,75	63	2151÷2851 / 0,75÷1,1	2500	4,7	1728-2678	2,0-2,4
3	***участок Большая Арешевка***							
	Первый продуктивный термоводоносный горизонт в отложениях ср. миоцена							
	2920	0,72	90	2678÷2929 / 0,72÷0,83	2920	4,5	1382-2592	1,5-2,6
4	***участок Болгарский Хутор***							
	Первый продуктивный термоводоносный горизонт в отложениях ср. миоцена							
	3000	0,5	90	3024÷3456 / 0,5÷0,68	3000	4,5	-	-
5	*Второй продуктивный термоводоносный горизонт в отложениях ср. миоцена*							
	1730-3000	0,3-0,42	90	1495÷3060 / 0,26÷0,6	1730-3000	4,5	1037-1261	1,1-1,8
6	*Продуктивный термоводоносный горизонт континентальной толщи плиоцена*							
	2300	0,27	62	2246÷2740 / 0,06÷0,27	2300	4,5	-	-

На основании выполненных расчетов и обоснований по разведанным участкам категоризация подсчитанных запасов выполнена следующим образом: к категории В отнесены запасы, подтвержденные продолжительными экспериментами по закачке на разведочных дуплетах скважин, остальные подсчитанные запасы отнесены к категории C_1 – 82 %.

По результатам опытно-промышленной эксплуатации и при условии устойчивой работы циркуляционных систем запасы могут быть переведены из категории C_1 в категорию В, т.е. после полного освоения подсчитанных запасов все они могут быть переведены в категорию В.

Для оценки обеспеченности эксплуатационных запасов практический интерес представляют естественные запасы тепла в продуктивных горизонтах между рядами эксплуатационных и нагнетательных скважин. Приближенные балансовые расчеты показывают, что емкостные запасы тепла в пластовой воде и в скелете водовмещающих пород в трех продуктивных горизонтах на каждом

участке составляют порядка $n \cdot 10^8 Гкал$ *(где* $n = 1 \div 5$*)*. При планируемых темпах извлечения тепла по участкам и горизонтам порядка $n \cdot 10^4 Гкал/год$. Этих запасов тепла при равномерном охлаждении пласта достаточно для работы водозаборов в течение 10^4 *лет*. Следовательно, естественными запасами тепла работа водозаборов обеспечена практически на неограниченный срок по всем участкам и горизонтам.

Таблица 5. Эксплуатационные запасы теплоэнергетических водТарумовского месторождения, тыс.м^3/сут.(по состоянию на 01.06.90г)

№№ п.п.	Эксплуатационные запасы, тыс.м^3/сут						Температура, ^{0}C
	При заданном режиме эксплуатации, *зимой* / *летом*			При непрерывном режиме эксплуатации			
	Всего	в т.ч. по категориям		Всего	в т.ч. по категориям		
		B	C_1		*B*	C_1	
1	2	3	4	5	6	7	8
участок Юрковский							
1	Продуктивный термоводоносный горизонт в отложениях ср. миоцена						
	10,0 / 0,9	2,2 / 0,9	7,8 / –	5,0	1,1	3,9	90
2	Продуктивный горизонт континентальной толщи плиоцена						
	5,0 / –	2,6 / –	2,4 / –	2,5	1,3	1,2	63
3	*Всего по участку:*						
	15,0 / 0,9	4,8 / 0,9	10,2 / –	7,5	2,4	5,1	63-90
участок Большая Арешевка							
4	*Продуктивный термоводоносный горизонт в отложениях ср. миоцена*						
	14,6 / 0,9	2,2 / 0,5	12,4 / –	7,3	1,1	6,2	90
5	*Всего по участку:*						
	14,6 / 0,9	2,2 / 0,5	12,4 / –	7,3	1,1	6,2	90
участок Болгарский Хутор							
6	*Первый продуктивный термоводоносный горизонт в отложениях ср. миоцена*						
	6,0 / –	– / –	6,0 / –	3,0	-	3,0	90
7	*Второй продуктивный термоводоносный горизонт в отложениях ср. миоцена*						
	4,73 / 0,5	1,03 / 0,5	3,7 / –	2,37	0,5	1,87	90
8	Продуктивный *термоводоносный* горизонт континентальной толщи плиоцена						
	4,6 / –	– / –	4,6 / –	2,3	-	2,3	62
9	*Всего по участку:*						
	15,33 / 0,5	1,03 / 0,5	14,3 / –	7,7	0,5	7,2	62-90

Согласно действующей классификации эксплуатационных запасов и прогнозных ресурсов подземных вод при достигнутом соотношении запасов категорий В и C_1 разведанные участки формально не подготовлены к промышленному освоению. Однако это обстоятельство не обусловлено недостаточной изменчивостью продуктивных горизонтов. Предложенная осторожная категоризация запасов связана с неуверенностью прогнозов по работе нагнетательных скважин (точнее их приемистостью и с приближенностью

тепловых прогнозов по движению фронта охлажденных вод). Дополнительными разведочными работами надежность прогнозов повысить невозможно.

Таблица 6. Эксплуатационные запасы тепла по месторождению

Участки	Годовое производство тепла, ГДж	Эксплуатационные запасы за расчетный срок, ГДж
1	2	3
Юрковский	386,4	9660,0
Большая Арешевка	470,9	11772,5
Болгарский хутор	404,9	10122,5
Всего по месторождению	**1262,2**	**31555,0**

В связи с этим предполагается не проводить дальнейшие разведочные работы, а ввести участки в опытно-промышленную эксплуатацию с одновременным проведением гидрогеологических наблюдений и исследований. Через пять отопительных сезонов (а возможно и раньше) запасы можно будет перевести в категорию В, а в некоторых случаях возможно и в категорию А.

Согласно выданным Пятигорским научно-исследовательским институтом коррортологии и физиотерапии заключениям, воды всех исследованных горизонтов содержат биологически активные компоненты и могут быть использованы в бальнеологии для лечения широкого спектра заболеваний, а воды с отложений континентальной толщи плиоцена могут быть использованы для лечебного питья.

В связи невостребованностью потребителем из-за изменившейся социально- экономической ситуации в стране, скважины простояли в ожидании своего часа т.е. пуска их в опытно-промышленную эксплуатацию более 15 лет, и согласно инструкции как выполнившие свое назначение надежно законсервированы и находятся на государственном балансе недр.

Литература:

1. *Ахмедов К.М.* Обоснование схемы постановки геологоразведочных работ на стадии проведения предварительной разведки на Тарумовском месторожденнии теплоэнергетических вод Республики Дагестан// Материалы II Международной конференции «Возобновляемая энергетика: Проблемы и перспективы» г. Махачкала 2010г. с.210-221.
2. *Ахмедов М.М. Ахмедов К.М.* Определение гидродинамических параметров продуктивных горизонтов Тарумовского месторождения геотермальных вод Ресбублики Дагестан// Материалы IV Школы молодых ученных им. Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» г. Махачкала 2011г. с.337-345.
3. *Ахмедов К.М., Амаев М.А. Стрепетов В.П.* Отчет о результатах предварительной разведки Тарумовского месторождения теплоэнергетических вод с подсчетом эксплуатационных запасов с ППД на основе создания подземных ГЦС. Даггеолфонд, г. Махачкала. 1990г.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ И СОБЫТИЙ В СЕЙСМИЧЕСКИХ ЗОНАХ ВОСТОЧНОГО ПРЕДКАВКАЗЬЯ

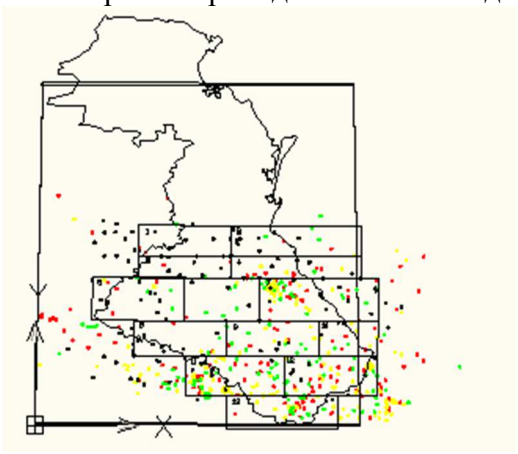
Газанова Н.Ш.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: dyuzya@gmail.ru

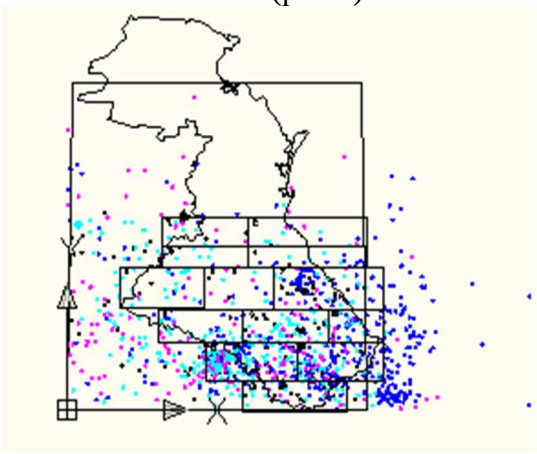
Как показывают наблюдения, заметные изменения в сейсмическом режиме Восточного Предкавказья за указанный период произошли в 2001-2005 годах. Но более существенные изменения произошли в 2006-2012 годах не только в сейсмическом режиме коровой части Восточного Предкавказья, но и в характере глубинных геофизических процессов, приуроченных к верхней мантии (субстрату и слою Голицына). В частности, за очень короткий период времени (в 2007 г.) произошёл ряд землетрясений с гипоцентрами на глубинах 90-150 км.

Эти обстоятельства свидетельствуют о необходимости поиска методов оперативного решения задачи по изучению процесса формирования очага и определению начала форшоковой деятельности в прогнозируемом районе, относящихся к ожидаемому сильному землетрясению.

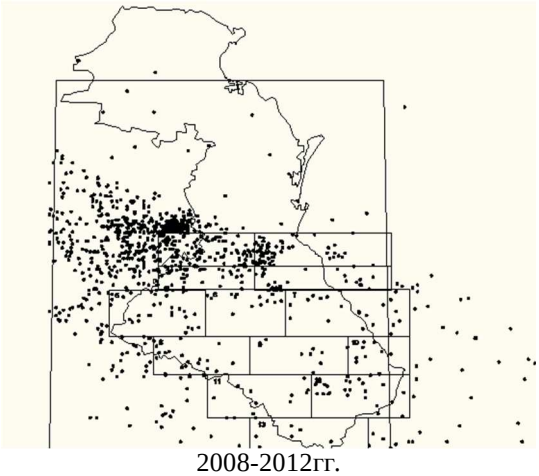
Рассмотрим данные о сейсмических событиях, происшедших в 2001-2012 годах. 2D – модель распределения эпицентров сейсмособытий в зоне восточного Предкавказья за период с 2001 по 2007 год включает в себя семь основных карт для каждого года статистики, также карты можно накладывать друг на друга и таким образом проводить анализ геодинамических изменений (рис.1).



2001-2003гг.



2004-2007гг.



2008-2012гг.

Рис.1. Распределение эпицентров сейсмособытий в зоне ВПК за период 2001 -2012 гг

На рис.1.а (2001-2003гг) просматривается локализация кластеров эпицентров в Южном Дагестане, в последующие 2004-2007 годы (рис. 1.б) сейсмическая активизация Восточного Предкавказья продолжается также в Южном Дагестане и в граничном районе северной части Азербайджана, при этом наглядно формирование четырех кластеров эпицентров активности.

На рис. 1 в (2008-2012гг) зона сеймической активности перемещается в северную часть Восточного Предкавказья (приграничный район Республики Дагестан и Чеченской Республики).

Как видно из рис. 1 большей частью эпицентры сейсмособытий в 2008-2012 году были расположены в северо-западной части республики Дагестан, что может свидетельствовать о наличии явления релаксации в этой регионе. В 2008 году недалеко от этого района (в Чеченской республике) произошло сильное землетрясение.

Пространственно-временное развитие сейсмического режима Восточного Предкавказья в 2D представлении (рис. 1) показывает эволюцию процесса миграции сейсмического поля за указанный период, которая характеризует самоорганизацию локального участка земной коры – района Восточного Предкавказья [1].

В табл. 1 приведены систематизированные данные о пространственно-временном распределении по группам А, Б и В количества сейсмических событий (N) и рейтинга (R) сейсмической активности за период 2001-2012 годы. Весь спектр зарегистрированных сейсмических событий условно разбит на две группы энергетических классов: 1) слабые – 6 – 10 классы и 2) умеренно сильные – 11 – 14 классы. Группу А (Дагестанский клин) составляют зоны ВОЗ № 1,2,3,4 и 7, группу Б – Западное высокогорье, № 5, 8 и Центральное высокогорье № 6, группу В (Южное предгорье ВПК) - № 9,10,11,12 и 13.

Таблица 1. Данные о распределении энергии и сейсмических событий за период 2001-2005 годы

	Группы зон ВОЗ																		Общее кодич.	
	А						Б						В							
	6-10 кл.		11-14кл.		N_A	E_A*10^{11}	6-10 кл.		11-14кл.		$N_Б$	$E_Б$*10^{11}	6-10 кл.		11-14кл.		$N_В$	$E_В$*10^{11}	N	E*10^{11}
	N	E*10^{11}	N	E*10^{11}			N	E*10^{11}	N	E*10^{11}			N	E*10^{11}	N	E*10^{11}				
01	63	0,7	3	12	66	12,7	21	0,67	1	1	22	1,67	24	0,8	4	13	28	13,8	116	28,17
02	71	1,13	-	-	71	1,13	36	0,75	5	5	41	5,75	7	0,3	-	-	7	0,3	119	7,18
03	56	1	3	3	59	4	29	0,3	-		29	0,3	8	0,01	1	10	9	10	97	14,3
04	97	0,65	3	2	100	2,65	47	0,8	2	2,04	49	2,84	31	0,53	3	3	34	3,53	183	9,02
05	178	0,8	3	11	180	11,8	65	0,53	2	2	64	2,53	21	0,4	2	11	23	11,4	267	25,73
06	163	0,72	2	1	165	1,72	43	0,4	-	-	43	0,4	40	0,24	-	-	40	0,24	248	2,36
07	106	0,7	2	11	108	11,7	51	0,08	1	1	54	1,08	10	0,13	1	1	11	1,13	173	13,91
08	38	0,4	4	26	42	26,4	5	0,03	-	-	5	0,03	-	-	-	-	-	-	47	26,43
09	276	0,8	8	8	284	8,8	54	0,2	0	3	54	3,2	33	0,4	-	1,3	33	1,7	374	13,7
10	51	0,7	2	5,3	55	6	17	0,2	1	0,6	18	0,8	10	0,05	1	0,6	11	0,65	82	7,45
11	78	1,5	5	3,1	83	4,6	11	0,4	1	0,1	12	0,5	9	0,08	1	0,1	10	0,18	105	5,28
12	29	0,2	-	-	29	0,2	23	0,08	1	0,1	24	0,18	11	1,3	-	-	11	1,3	64	1,68
Σ	1906	9,3	34	82,4	1240	91,7	400	4,44	15	14,84	415	19,28	204	4,24	13	40	216	44,23	1872	155,21

Данные табл.1 позволяют высказать следующие соображения о характере изменения сейсмического режима Восточного Предкавказья:

1. Событий низких энергетических классов (6-10 кл.) существенно больше произошло в группе зон А: в 2 раза больше, чем в зонах группы Б и 5 раз больше, чем в зонах группы В (группа А – 734 события, группа Б – 292 события, группа В – 141 событие). Общее количество событий низких энергетических классов равно 1189. Событий умеренно высоких энергетических классов (11-14 кл.) произошло в 30 раз меньше и примерно одинаковое количество (в группе зон А – 16 событий, в группе Б -11 событий и группе В – 11 событий).
2. В 2004-2005 годах в 2-3 раза увеличилось количество зарегистрированных

событий по сравнению с предыдущими тремя годами, т.е. два последних года характеризуются повышением интенсивности сейсмической разрядки, и происходило это в связи с сейсмической активностью зон ВОЗ группы А (Северо-восточный участок ВПК – Дагестанский клин). В то же время в 2007 году произошло заметное снижение числа зарегистрированных событий и сейсмической активности. С точки зрения прогностических целей важно получить информацию о том, на каких глубинах происходят геофизические процессы. В табл. 1 и 2 приведены данные о распределении сейсмических событий за период с 2001 по 2007 годы по глубине расположения гипоцентров и общего распределения сейсмических событий по трем группам зон ВОЗ соответственно. Отметим, что эти годы характеризуются относительным повышением сейсмической активности всех зон ВОЗ.

Распределение во времени общего количества событий (1872), характеризующего эволюцию сейсмического режима ВПК за период 2001-2012 года и высвободившаяся суммарная энергия по годам за этот период показывает:

а. По количеству событий сейсмическая активизация носит колебательный характер: с 2001 по 2005 год наблюдается рост $N_{01} = 116$, $N_{05} = 273$, с 2006 года наблюдается падение сейсмической активности до $N_{08} = 47$, за которым последовало резкое повышение в 2009 году $N_{09} = 370$. После этого наблюдалось понижение активности – в 2012 $N_{12} = 64$.

б. Диссипация сейсмической энергии за указанный период носит качественно несколько иной характер - годы, которые характеризовались относительно большим числом сейсмических событий не обязательно характеризующихся высоким значением высвободившейся энергии.

Относительно высокими и соразмерными значениями высвободившейся энергии характеризуются: 2001г ($N_{01} = 116$) – $E_{01} = 2{,}817*10^{12}$ Дж, 2005г ($N_{05} = 267$) – $E_{05} = 2{,}573*10^{12}$ Дж, 2008 г ($N_{08} = 47$) – $E_{08} = 2{,}643*10^{12}$ Дж, 2009 г ($N_{09} = 371$) – $E_{09} = 1{,}37*10^{12}$ Дж.

Оценка среднесрочного прогноза землетрясения (прогноза сейсмической активизации), проведенная с использованием методики, основанной на логико-лингвистической модели, показала уровень тревожной сейсмической активизации можно ожидать в 2009 году, что соответствовало реально сложившейся сейсмической ситуации [2,3].

Однако, сильное землетрясения в 2009 году не произошло вследствие того, что при очень высокой сейсмической активности по количеству событий в первом полугодии 2009 года на этом промежутке времени высвободилось в 2 раза меньше энергии, чем в предыдущем 2008 году, что означает – не произошло формирование очаговой зоны землетрясения как термодинамической системы, которое связано с существенным изменением физических свойств вещества геологической среды (температуры и вязкости вещества). Как нами установлено, формирование очаговой зоны сильного землетрясения происходит при условии: увеличение интенсивности потока событий, которое сопровождается резким повышение диссипации сейсмической энергии, т.е. увеличивается количество событий с М (3-4,5), в некотором ограниченном пространстве [4,5].

Общее число сейсмических событий 6 – 14 классов равно 1205. По числу событий наиболее активными оказались 2004, 2005 и 2006 годы, более 50% событий (748) произошли в зонах группы А (Дагестанский клин), а в трех зонах группы Б (Западное и Центральное высокогорье) произошло (303) в два раза больше событий, чем в пяти зонах группы В (Южное предгорье) (154). Эти данные наглядно свидетельствуют о распределении сейсмической активности по

группам зон и по количеству сейсмических событий (табл.2).

Данные табл.2 показывают, что гипоцентры среднефокусных (СФ) и глубокофокусных (ГФ) событий составляют 9,38% (113) от общего количества, и располагались на глубинах h=31 – 141 км. А 5,3% (64) – на глубинах h=41 – 141 км. Наши исследования показали, что после каждого СФ и ГФ сейсмического события происходит множество мелкофокусных (МФ) событий. Эта закономерность подтверждается и в данном исследовании. Распределение СФ и ГФ сейсмических событий по годам и по глубинам приведено в табл.3.

Таблица 2. Распределение сейсмических событий за период 2001- 2007 годы по глубине расположения гипоцентров

Годы	Группа зон	h, км					Колич. по гр.	Общее колич.
		0-10	11-20	21-30	31-40	41 и >		
2001	А	37	21	4	-	4	66	116
	Б	11	5	4	-	2	22	
	В	14	12	2	-	-	28	
2002	А	39	23	1	3	5	71	119
	Б	5	19	13	2	2	41	
	В	5	2	-	-	-	7	
2003	А	26	21	6	-	6	59	97
	Б	6	6	6	4	7	29	
	В	3	2	3	-	1	9	
2004	А	53	27	11	4	5	100	183
	Б	32	12	3	-	2	49	
	В	20	12	2	-	-	34	
2005	А	74	59	31	10	6	180	267
	Б	18	25	18	5	1	64	
	В	12	8	2	1	-	23	
2006	А	90	53	10	7	5	165	248
	Б	24	12	4	2	1	43	
	В	21	14	2	-	3	40	
2007	А	41	44	13	3	7	108	173
	Б	17	14	13	6	4	54	
	В	3	2	2	1	3	11	
2008	А	10	14	8	9	1	42	47
	Б	-	3	1	1	-	5	
	В	-	-	-	-	-	-	
2009	А	123	107	36	11	7	284	371
	Б	23	12	11	4	5	55	
	В	15	11	5	2	2	33	
2010	А	16	20	13	-	4	53	82
	Б	4	8	6	-	-	18	
	В	3	6	2	-	-	11	
2011	А	38	35	7	1	2	83	105
	Б	2	7	2	1	-	12	
	В	4	4	1	1	-	10	
2012	А	14	12	3	-	-	29	64
	Б	7	11	5	-	1	24	
	В	4	7	-	-	-	11	
Итого:		814	650	247	79	86	1872	1872

Таблица 3. Распределение СФ и ГФ сейсмических событий по годам и глубине

Годы	h, км (СФ)		h, км (ГФ)				Общее колич.
	31-40	41-50	51-60	61-70	71-90	91-150	
2001	0	0	3	3	0	0	6
2002	5	1	2	3	1	0	12
2003	4	2	7	4	1	0	18
2004	4	3	1	3	1	1	13
2005	17	5	0	0	1	1	24
2006	10	6	1	1	1	0	19

2007	10	2	1	0	3	6	22
2008	10	0	0	0	0	1	11
2009	17	12	1	0	1	0	31
2010	0	2	0	0	1	1	4
2011	3	0	0	0	2	0	5
2012	0	1	0	0	0	0	1
Итого:	80	34	16	14	12	10	166

Из данных табл.3 видно, что на глубинах h = 41-50, 51-60, 61-70 количество сейсмических событий было примерно одинаковым. Следует отметить, что 14 событий приурочены к поверхности Мохоровичича (h = 61-70 км) и 9 событий (h = 90, 93, 98, 115, 119, 121, 126, 132 и 141 км) произошли глубже – в субстрате верхней мантии. Заметим, что в 2007 году 8 событий произошло на глубинах от 71 до 150 км.

Таким образом, данные табл. 2 и 3 свидетельствуют о сложных геофизических процессах, связанных с орогенезом ВПК и сейсмическим режимом этого района.

В табл. 5 приведены данные о распределении ГФ сейсмических событий за период 2001 – 2007 годы по группам А, Б, В и соответствующим зонам ВОЗ. Из табл. 4 следует:

1) наибольшее количество (более 50%) ГФ сейсмических событий произошло в группе зон А (Северо-восточное предгорье – Дагестанский клин) – всего 25 событие, в частности, в зоне ВОЗ №1 – 20 событий, в том числе 2 с глубоким расположением гипоцентра (h = 121 и 126 км) и 5 событий с h = 71 – 77 км, в зоне ВОЗ №3 – 4 сейсмических события;
2) в группе зон Б (Западное и Центральное высокогорье) произошло 15 сейсмических событий (в зоне №5 – 6 событий, в зоне №6 – 8 и зоне №8 – 1 событие), в том числе 2 с самым глубоким расположением гипоцентра (h = 132 и 141 км);
3) по количественному соотношению ГФ сейсмических событий в указанном периоде группа зон А выступает как зона, инициирующая сейсмическую активность двух других групп зон и в целом района ВПК.

Литература:

1. *Садовский М.А.* Задача сейсмологии - изучение кинетики сейсмического процесса. //Современное состояние сейсмологических исследований в Европе. Материалы Генеральной ассамблеи Европейской сейсмологической комиссии. Москва, 1-6 октября 1984 г. - М.: «Наука», 1988.- С. 24-28.
2. *Гаджиев А.А.* Предсказание землетрясений. Нетрадиционный подход к решению. - Махачкала: издательский дом «Эпоха», 2005. - 406 с.
3. *Гаджиев А.А., Ахмедова Ф.М., Газанова Н.Ш.* 2D-модель пространственно-временного распределения сейсмических событий в ВПК за период 2001 – 2007 гг // Материалы Всероссийских научных и научно-технических конференций(Computer_Based Conferences). Декабрь 2009г. – Нижний Новгород: Нижегородский научный и информационно-методический центр «Диалог» (ННИМЦ «Диалог»), 2009г., С. 7-9.
4. *Горшков Г.П., Ковригина В.И.* Землетрясения //БСЭ, 3-е изд. - М.: 1972.- С. 471-474.
5. *Амирханов Х.И., Суетнов В.В., Гаирбеков Х.А., Дейнега Г.И.* Тепловые эффекты, предшествовавшие и сопутствовавшие Дагестанскому землетрясению 14 мая 1970 года. //В сб.: Сейсмичность и гидрогазогеохимия территории Дагестана. - Махачкала: 1978. - С. 203 – 207.

ЭНЕРГЕТИКА ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И ДЕЛЕНИЯ СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ЖИДКОЙ ВОДЕ

Абдуллаев А.А.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail; ran_ipg@mail.ru

В модели воды, основанной на динамике водородных связей, получены составляющие энергетического баланса для процессов формирования и деления сетки Н-связей и оценки их значения. Определены температуры доминирования основных типов локального ассоциирования молекул. Выявлена неоднородность жидкой воды по структуре.

В последние годы на основе опытных данных специалисты [1] сделали вывод о том, что воздействие внешних сил на водную систему происходит через водородные связи, а не через молекулы, как это до сих пор предполагается. Сейчас исследуется сетка водородных связей и оценивается ее влияние на наблюдаемые свойства жидкой воды.

Из данных опытных наблюдений [1,2] известно, что водородные связи (Н-связи) возникают в экзотермическом процессе и сопровождаются выделением части внутренней энергии молекул L_{ac}, которую ниже называются энергией ассоциирования молекул H_2O. При возникновении Н-связи выделяется не вся ожидаемая энергия: часть экзотермической энергии сохраняется в образовавшейся структуре в форме энергии резонанса [3]. Однако, из-за необходимости учета взаимодействия Н-связей между собой для описания сетки Н-связей вместо конфигурационной энергии было использовано понятие энергоемкости $J(\alpha)$ [4]:

$$J(\alpha)=2\alpha(1-\alpha)-\alpha(2\alpha-1)+n_в\alpha^2 \qquad (1)$$

где $n_в$ – число протонных вакансий молекул ПЭС, а α - безразмерный параметр резонансного взаимодействия (РВ) атомов разных молекул. Ввиду того, что вместо параметра α удобно использовать температуру Т, связанную с α равенством: $\alpha=\dfrac{T}{T+T_o}$ [4], представим равенство (1) в виде:

$$J(T)=\frac{3T_oT+(n_в-1)T^2}{(T+T_o)^2} \qquad (1a)$$

В работе [4] на основе установления однозначной связи между точкой максимума энергоемкости J(T) и точкой минимума удельной теплоемкости и жидкой воды, имеющей место вблизи точки: $T=30^oC$, было показано, что вблизи такой температуры степень заполнения вакансий молекул ПЭС может достигать примерно 32%. Ясно, что на основе выполненной оценки трудно сделать вывод об интенсивном росте степени заполнения протонных вакансий, т.е. о темпах формирования Н-связей. Анализ показывает, что темпы роста числа Н-связей в ПЭС при разных значениях Т различны.

Рассмотрим различные составляющие энергетического баланса формирования Н-связей. В модели воды, основанной на динамике Н-связей, энергия L_{ac} имеет небольшую величину: 80÷120 $\frac{КДж}{кг}$. В той же модели воды избыточная резонансная энергия Н-связи $\varepsilon_н$ определяется равенством:

$$\varepsilon_н = \varepsilon_o \alpha(1-\alpha) \quad (2)$$

где ε_o - не зависящая от параметра α и факторов внешнего воздействия энергетическая постоянная. Параметр ε_o является также масштабной единицей энергии для энергоемкости J(T). В итоге уравнение энергетического баланса для этапа генерации Н-связей может быть представлено в виде:

$$L_{ac} + J(T) = \varepsilon_н \quad (3)$$

где T ограничено условием: $T<T_Д$, $T_Д$ – температура деления сетки Н-связей на объемные кластеры.

На этапе существования объемных кластеров энергия, получаемая (поглощаемая) объемными кластерами на одну Н-связь по-прежнему, определяется величиной $L_{пог}$. Другая составляющая энергетического баланса с учетом изменения энергоемкости объемного кластера определяется величиной: $\Delta J = J(T_Д) - J(T)$, где $T>T_Д$. Так как в точке деления сетки на ПЭС энергоемкость обращается в нуль, то имеем: $T_д=3T_o=49{,}80^oC$. Поэтому за точкой деления сетки на объемные кластеры уравнение энергетического баланса имеет вид:

$$L_{пог} - J(T) = \varepsilon_н \quad (4)$$

В равенстве (4) величина $\varepsilon_н$ в равенстве (3) представляет собой избыточную резонансную энергию отдельной Н-связи.

Полагая в равенстве (4) значения: $\varepsilon_н = \frac{T_o T}{(T+T_o)^2}$, $J(T) = \frac{3T_o T - T^2}{(T+T_o)^2}$, находим:

$$L_{пог} = \frac{J(4T_o - T)}{(T+T_o)^2} \quad (5)$$

Согласно равенству (5) деление объемных кластеров на отдельные молекулы в жидком состоянии воды происходит при обращении в нуль поглощенной энергии, т.е. при $T=4T_o=66{,}4^oC$. Таким образом, в динамике воды, основанной на РВ атомов разных молекул при всех $T>66{,}4^oC$ Н-связи в жидкой воде практически не существуют. Это обусловлено тем, что локальное термическое сжатие при этом заменяется на отталкивание молекул.

Существование димеров вблизи точки кипения (если они действительно существуют) обусловлено не резонансными силами. Нами предполагается, что в локальных областях жидкой воды при всех $T>66{,}4^oC$ в отсутствии внешних сил преимущественно существуют лишь одиночные молекулы.

Исследуем теперь зависимость отдельных членов равенств (3) и (4) при разных значениях T и $n_в$. Избыточная энергия Н-связи: $\varepsilon_н = \varepsilon_o \alpha(1-\alpha) = \frac{T_o T}{(T+T_o)^2}$ уменьшается с ростом Т. Например, в точке деления объемных кластеров на димеры энергия Н-связи принимает значение: $\varepsilon_н = \frac{4}{25}\varepsilon_o$.

Таблица 1. Зависимость от температуры представительного элемента сетки при одной вакансии на ее водородную связь

$n_в=1$	T, ^oC	49,80	52,56	55,57	58,85	62,44
	J(T)	0,563	0,547	0,532	0,514	0,494

Энергоемкость J ПЭС при $n_в=1$ определяется равенством:

$J(T) = \frac{3T \cdot T_o}{(T + T_o)^2}$, а для объемных кластеров с водородо-инертными молекулами преобразуется к виду: $J(T) = \frac{3T_o T - T^2}{(T + T_o)^2}$.

Таблица 2. Зависимость от температуры представительного элемента при полном заполнении ее водородных связей

	J(T)	T°C	-J(T)
$n_в$=0	0,75	49,80	0
	0,76	52,56	0,051
	0,77	55,57	0,063
	0,78	58,85	0,93
	0,79	62,44	0,125

Таблица 3. Зависимость от температуры представительного элемента сетки при явном учете зависимости числа вакансий от температуры

T°C	$n_в$=1	J(T)
5	1,138	0,297
10	0,929	0,417
30	0,670	0,482
40	0,621	0,466
50	0,591	0,446
65	0,564	0,421

При неизвестном числе протонных вакансий на ПЭС можно воспользоваться приближенным приемом [4]. Рассчитанные таким приемом значения J приведены в таблице 3. Энергоемкость ПЭС падает с ростом T монотонно, что находится в согласии с поведением конфигурационной энергии отдельной H-связи. Максимум энергоемкости ПЭС соответствует температуре T=30°C. Однако при более точном учете зависимости числа протонных вакансий от температуры темпы зависимости J(T) могут оказаться несколько отличными от расчетных данных. Таким образом, в интервале существования воды в жидком состоянии можно выделить три области, в каждой из которых доминирующим является один тип локального ассоциирования молекул H_2O.

Если указанные области, как интервалы температуры расположить в порядке роста T, можно убедиться, что чем выше T начала области доминирования ассоциирования определенного типа, тем меньшее число молекул в ней содержится. Температуры начала областей доминирования локальной ассоциации молекул естественно называть термическими отметками соответствующих ассоциаций молекул области доминирования (см. рис.1).

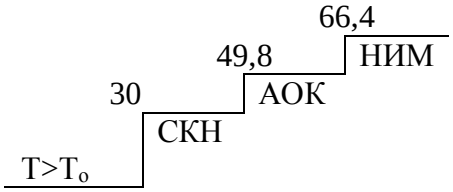


Рис.1. (СКН – сетка водородных связей; АОК – автономные объемные кластеры; НИМ – водородо-инертные «молекулы»)

Водородо-инертные молекулы предположительно возникают путем деления объемных кластеров, состоящих из водородо-инертных молекул.

Эта же проблема была исследована с помощью подхода, основанного на единстве механизма создания Н-связей в процессах замерзания воды конденсации водяного пара. Так как при замерзании воды, также и при конденсации выделяется энергия в виде скрытой теплоты плавления $L_з$ и скрытой теплоты парообразования $L_к$:

$$\frac{L_{ac}}{L_з} = \frac{L_з}{L_к}, \text{ т.е. } L_{ac} = \frac{L_з^2}{L_k} \qquad (6)$$

Используя значения: $L_з = 334 \frac{КДж}{моль}$: $L_к = 1140 \frac{КДж}{моль}$, находим:

$$L_{ac} = 98 \frac{КДж}{кг} \qquad (7)$$

Это значение L_{ac} достаточно близко к вышеуказанному значению этой величины. Под «молекулами» понимаются молекулы с заполненными протонными вакансиями, обладающими двумя ковалентными и двумя водородными «болтающимися» связями. Деление объемного кластера с предположительно водородо-инертными молекулами (если оно происходит) приводит к образованию отдельных молекул с «болтающимися» связями.

Для оценки величины $L_{пог}$ выберем температуру за точкой деления, т.е. положим: $T = 52^oC$. Тогда имеем: $\varepsilon_н = 0{,}183\varepsilon_o$ и $J(52) = -0{,}651\,\varepsilon_o$. Используя эти значения в равенстве (4), получаем:

$$L_{пог} = 0{,}132\varepsilon_o \qquad (8)$$

Из-за отсутствия экспериментальных данных ε_o удобно положить: $(\varepsilon_н)_{мах} = 5 \frac{КДж}{моль}$ [5]. Тогда имеем: $(\varepsilon_н)_{мах} = \frac{\varepsilon_o}{4} = 5$, т.е. $\varepsilon_o = 20 \frac{КДж}{моль}$ (9)

Далее, используя значение ε_o в равенствах (8), получаем:

$$L_{пог} \approx 2{,}64 \frac{КДж}{моль},\ J \approx -1{,}02 \frac{КДж}{моль},\ \varepsilon_н \approx 3{,}66 \frac{КДж}{моль} \qquad (10)$$

Наконец, записывая L_{ac} в виде: $L_{ac} = 98 \frac{КДж}{кг} = 1{,}78 \frac{КДж}{моль}$, находим, что энергия поглощения при делении сетки на объемные кластеры превышает величину L_{ac} примерно на 37%. Это обусловлено различием в знаке энергоемкостей для ПЭС с водородо-активными молекулами и для объемного кластера с водородо-инертными молекулами.

Литература:

1. *Захаров С.Д., Мосягина И.В.* Гетерогенная структура воды. Эволюция представлений (обзор). Сб.статей: Механизмы участия воды в био-электромагнитных эффектах. Махачкала. 1-7 июля 2010 года.
2. *Зацепина Г.Н.* «Физические свойства и структура воды», М. Изд. МГУ 1967, 171с
3. *Давыдов А.С.* Квантовая механика, Изд. Физико-математической литературы, М., 1963, 744с.
4. *Абдуллаев А.А.* Влияние сетки водородных связей на теплоемкость жидкой воды. Естественные и технические науки, 2012, №3, 46-48с.
5. *Чанг Р.* «Физическая химия с приложениями к биологическим системам» Изд. «Мир», Москва, 1960, 602с.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Попель О.С., Фортов В.Е.
Возобновляемые источники энергии в Мире и в России……... 4

Попель О.С., Чернова Н.И., Киселева С.В.
Биодизель из микроводорослей: анализ возможности повышения эффективности... 16

Алхасов А.Б., Антропов А.П., Батенин В.М., Зайченко В.М., Куфтов А.Ф., Молчанов Д.А., Чернявский А.А[5]
Демонстрационная установка гарантированного энергоснабжения на основе возобновляемых источников энергии в Республике Дагестан…….. 27

Абдурахманов Г.М.
Возобновляемая энергетика – основа «Зеленой экономики»…… 41

Алишаев М.Г.
К расчету параметров струи вулкана в атмосфере…….. 50

Рамазанов М.М.
Условия возникновения фильтрационной конвекции в газе Ван-дер-Ваальса…… 65

ДОКЛАДЫ ВЕДУЩИХ СПЕЦИАЛИСТОВ

Джаватов Д.К.
Повышение эффективности процесса выработки электроэнергии на основе геотермальных систем с горизонтальными скважинами……... 71

Мейланов Р.П., Шабанова М.Р.
Концепция фрактала и дробное исчисление……... 77

Usmanov R.A., Gumerov F.M., Gabitov R.R., Biktashev Sh.A., Gayfullina R.R., Yarullin L.L., Kurbangaleev M.S., Abdulagatov I.M.
Microalgae as a renewable energy source. I. Extraction of bioactive lipids and other valuable components from microalgae (nannochloropsis salina) with supercritical fluids. 84

Исмаилов Э.Ш., Алхасов А.Б., Рабаданов Г.А.
Возможности использования биомассы для получения жидких и газообразных энергоносителей…….. 105

Аливердиев А.А.
Об исследовании углерода при давлениях мегабарного диапазона…….. 110

Маммаев О.А.
Оценка теплоэнергетического потенциала геотермальных ресурсов осадочной толщи……... 114

Ахмедов Г.Я.
К вопросу о декарбонизации геотермальных вод при эксплуатации энергетических систем…….. 118

Бабаев Б.Д.
Сравнительные характеристики различных типов аккумуляторов тепла, перспективные направления разработок новых методов и устройств для аккумулирования тепловой энергии…….. 125

Базаев Э.А., Базаев А.Р.
Экспериментальное исследование фазовых превращений и критических свойств н-Пропанола……... 138

Магомедов У.Б.
Формулы для получения значений теплопроводности и вязкости воды и водных растворов солей при различных параметрах состояния…… 143

Алхасов А.Б., Гусейнов А.А.
Спектр значений энергии активации электромассопереноса в глинистых минералах как отражение процесса формирования возрождённых вод при эпигенезе (на примере монтмориллонита)…….. 152

Дибиров Я.А., Искендеров Э.Г., Алиев М.М.
Термический анализ МКС в цифровом формате…… 159

Магомедов М.Н.
О некоторых проблемах физики высоких давлений и природе текучести внешнего ядра Земли……... 166

Ильин Р.А.
Эффективность работы теплового насоса для нужд теплоснабжения в климатических условиях астраханской области…….. 176

Ильин Р.А.
Совместное использование крышной котельной и солнечной водонагревательной установки…… 182

Магомедов Р.А., Мейланов Р.П.
Расчет энтропии и теплоемкости аргона…….. 188

ДОКЛАДЫ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Антропов А.П., Батенин В.М., Зайченко В.М., Коростина М.А.
Создание автономных энергокомплексов на местных топливно-энергетических ресурсах……... 192

Куфтов А.Ф., Майков И.Л., Молчанов Д.А., Торчинский В.М.
Газотурбинная установка для увеличения производительности газоконденсатного пласта……... 199

Зайченко В.М., Косов В.Ф., Кузьмина Ю.С., Лавренов В.А.
Исследование технологии конверсии биомассы в электрическую и тепловую энергию для объектов распределенной энергетики…… 203

Батенин В.М., Бессмертных А.В., Зайченко В.М., Лавренов В.А.
Концепция применения автономных энергоустановок конверсии биомассы в электрическую и тепловую энергию…… 208

Зайченко В.М., Косов В.Ф., Майков И.Л., Лавренов В.А.
Экспериментальные и теоретические исследования процесса термического разложения биомассы…… 215

Зайченко В.М., Косов В.Ф., Майков И.Л., Сычев Г.А.
Экспериментальные и теоретические исследования процессов образования пироуглерода при гетерогенном пиролизе углеводородов…… 224

Бессмертных А.В., Зайченко В.М., Кузьмина Ю.С., Сычев Г.А.
Исследование процесса торрификации пеллет из отходов жизнедеятельности…….. 231

Антропов А.П., Зайченко В.М., Куфтов А.Ф., Умнова О.М.
Способы утилизации осадка сточных вод с территории очистных сооружений…… 235

Павлова В.Ю.
Развитие методов комплексирования геолого-геофизических исследований применительно к изучению кепрока геотермальных систем……. 242

Сулейманов М.Ж.
Натурные испытания солнечной водонагревательной установки аккумуляционного типа из теплостойких пластмасс в климатических условиях г.Москвы……. 248

Тарасенко А.Б., Коломиец Ю.Г., Попель О.С., Фрид С.Е.
Анализ влияния климатических условий на выбор накопителей энергии автономных энергоустановок на ВИЭ……. 252

Тарасенко А.Б., Попель О.С., Фрид С.Е.
Расчетное обоснование оптимального состава автономного фотоэлектрического светосигнального устройства…… 263

Алхасова Д.А.
Изучение теплосъема с проницаемого горизонта скважиной горизонтальной конструкции с учетом конвекции жидкости в пласте…… 272

Шабанова М.Р., Ахмедов Э.Н., Мейланов Р.Р.
Интерпретация распределения температуры осадочных пород на основе уравнения теплопроводности в производных дробного порядка……. 277

Рамазанов М.М., Булгакова Н.С., Гаджимагомедова С.Р.
Влияние неравновесной адсорбции на конвективную устойчивость бинарной смеси…… 284

Абакаров М.А., Абасов Г.М.
Численное моделирование тепломассопереноса в системе « вертикальная скважина – проницаемая горная порода»…… 289

Джаппаров Т.А., Базаев А.Р.
Оценка термической стабильности растворенных в воде алифатических спиртов по данным р,Т-измерений……. 293

Карабекова Б.К., Базаев А.Р.
Уравнение состояния для водно-спиртовых растворов в широком диапазоне параметров…….. 300

Магомедов М. М–Ш.
Вязкость и текучесть воды и водных растворов солей при различных параметрах состояния……. 308

Рамазанова Д.П., Дворянчиков В.И.
Изохорная теплоемкость хладагентов r409в и r502……. 313

Зейналов М.Ш., Искендеров Э.Г. Дибиров Я.А.
Энергетические и материальные расчеты по проектированию биогазовой установки…… 317

Абдуллаев М.А., Алхасов А.Б., Якушев М.Б., Палчаева Ф.Д., Магомедова Дж.Х., Хохлачев П.П.
Получение и свойства солнечных фотоэлементов на гетероструктурах CdS – $AgInSe_2$…… 324

Шапиев Г.Ш.
Концентрированный солнечный свет как альтернатива лампам в средствах визуального представления информации…… 330

Кобзаренко Д.Н., Камилова А.М., Аскеров С.Я.
Программное обеспечение для анализа и обработки данных ветромониторинга с сервера «Погода России»…….. 332

Атаев Д.Р., Рамазанов А.Ш.
Влияние физико-химических факторов на хемосорбцию лития свежеосажденным гидроксидом алюминия из хлоридных растворов…….. 339

Кунжуева К.Г.
Термодинамические и кинетические закономерности электросорбции рубидия на активированном угле КМ-2……... 344

Мейланов Р.П., Пирилаев А.А.
Численные методы решения нелинейного уравнения теплопроводности в производных дробного порядка…… 350

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Шишкин Н.Д., Герлов В.С.
Исследование параметров механических теплогенераторов для комбинированной солнечно-ветровой водонагревательной и опреснительной установок…… 354

Алхасов Б.А, Рабаданов Г.А.
Комплексная переработка тростника……... 360

Кунжуева К.Г., Камалутдинова И.А., Каймаразов А.Г.
Изучение кальций – углекислотного равновесия в системах слабоминерализованных геотермальных вод…….. 364

Алхасова Д.А., Ахмедов К.М., Каймаразов А.Г.
Современные проблемырационального использования и охраны подземных вод терско-кумского артезианского бассейна…… 369

Магандалиев М.М., Шабанова З.Э., Каймаразов А.Г.
Разработка и оптимизация комбинированных методов очистки скважинных вод Северного Дагестана от токсичных компонентов…….. 374

Волшаник В.В., Щенникова Г.Н.
Экономическая оценка экологических достоинств возобновляющихся источников энергии…… 380

Гусейнова Н.О., Шахбанова Н.М.
Об экологической целесообразности использования возобновляемых источников энергии…… 383

Рабаданов Г.А., Гашимова Э.Д., Рамазанова П.А.
Состав и свойства казахстанской нефти…….. 387

Дибирова М.М., Дибиров М.Г.
Исследование процесса сушки плодов в солнечной установке……. 392

Ахмедов М.М., Ахмедов К.М.
Опытно-экспериментальные исследования при проведении предварительной разведки на Тарумовском месторождении теплоэнергетических вод…….. 395

Газанова Н.Ш.
Распределение энергии и событий в сейсмических зонах Восточного Предкавказья 404

Абдуллаев А.А.
Энергетика процессов формирования и деления сетки водородных связей в жидкой воде……... 409

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОСВОЕНИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ЭНЕРГОРЕСУРСОВ

(материалы VI Школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна)

Редактор А.Б. Алхасов
Технический редактор Д.Н.Кобзаренко

Формат 60х84 1/8 . Бумага офсетная № 1. Гарнитура "Таймс".
Печать офсетная. Усл. п. л. 40. Тираж 200 экз.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН
367030, Махачкала, пр. И. Шамиля, 39а

ИП Овчинников, типография АЛЕФ,
г.Махачкала, Дахадаева, 21.
Тел. 8-928-264-88-64, 8-903-477-55-64