**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**

**ОТДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИКИ, МАШИНОСТРОЕНИЯ, МЕХАНИКИ И ПРОЦЕССОВ УПРАВЛЕНИЯ РАН**

**ДАГЕСТАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН**

**ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ГЕОТЕРМИИ**

# ВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА:

# ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

**(Выпуск 3)**

**материалы**
**Научной сессии Института проблем геотермии,**
**посвященной Дню российской науки**

**Махачкала 2014**

ББК 31.4 + 31.6
УДК 620.91 + 620.92

*Печатается по решению Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской академии наук*

**Редакционно-издательский совет**:
дтн Алхасов А.Б., дтн Алишаев М.Г., дтн Базаев А.Р., кхн Каймаразов А.Г., дтн Кобзаренко Д.Н., дфмн Мейланов Р.П., дфмн Рамазанов М.М.

**Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы** // Выпуск 3. Материалы Научной сессии Института проблем геотермии, посвященной Дню российской науки. Махачкала. 7-8 февраля 2014г. / Под ред. д.т.н. А.Б.Алхасова - Махачкала: ИП Овчинников (АЛЕФ), 2014. - 158с.

В докладах и сообщениях, представленных на Научной сессии Института проблем геотермии, посвященной Дню российской науки, обсуждаются наиболее важные результаты научно-исследовательской работы ИПГ ДНЦ РАН в 2013 году, осуществляемой в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы в области возобновляемой энергетики, изучения теплофизических и электрофизических свойств веществ и материалов, а также решения проблемы энергосбережения и рационального освоения природных энергоресурсов.

В сборник материалов также включены доклады о результатах НИР ученых махачкалинского Филиала Объединенного института высоких температур РАН.

Для научных работников и специалистов энергетических специальностей.

ISBN 978-5-904017-59-0

© Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, 2014
© Коллектив авторов

*От редактора*

## *ПРЕДИСЛОВИЕ*

День российской науки, учреждённый указом президента России в июне 1999 года, приурочен к дате основания Российской академии наук, созданной Петром Великим 8 февраля (по новому стилю) 1724 года и ставшей за эти годы не только неотъемлемой частью нашей науки и культуры, но и национальным достоянием народов России, научным достоянием мирового сообщества.

В ознаменование 290-летия со дня учреждения РАН научные академические учреждения, коллективы организуют многочисленные научные форумы – конференции, совещания, сессии,– цель которых показать многогранный вклад Академии наук во все сферы общественной жизни страны.

Ученый совет Института проблем геотермии – сегодня единственного научного учреждения в структуре РАН, непосредственно занимающегося теоретическими и экспериментальными исследованиями в области геотермальной энергетики -, принял решение об организации научной сессии, приуроченной ко Дню российской науки, с тематикой «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы», ставшей уже традиционной для юбилейных научных конференций, проходящих с периодичностью раз в пять лет.

Наличие высококвалифицированного научного (24 доктора наук и 23 кандидата наук) и инженерно-технического персонала позволяет Институту успешно решать на современном уровне фундаментальные и практические задачи геотермальной энергетики, механики, теплофизики, химии и технологии природных вод, математического моделирования и геоинформатики, экологии природопользования и др.

На предстоящей сессии планируется заслушать и обсудить наиболее важные результаты научно-исследовательской работы ученых и специалистов ИПГ ДНЦ РАН и махачкалинского Филиала ОИВТ РАН в 2013 году, осуществляемой в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы в области возобновляемой энергетики, изучения теплофизических и электрофизических свойств веществ и материалов, а также решения проблемы энергосбережения и рационального освоения природных энергоресурсов.

В частности, в докладах и сообщениях участников сессии будут представлены достижения ИПГ ДНЦ РАН по разработке принципиально новых технологий эффективного использования среднепотенциальных геотермальных ресурсов для производства электроэнергии в комбинированных геотермальных парогазовых установках; по исследованию новых $p,\rho,T,x$-зависимостей для перспективных рабочих тел геотермальных энергетических установок в субкритической, околокритической и сверхкритической областях; связанные с созданием радиально симметричной квазистационарной модели извлечения пара из высокотемпературного пласта одиночной скважиной и развитием новых подходов в оценке температуры и давления в производных дробного порядка для исследования процессов неизотермической фильтрации и другие.

Сборник материалов Научной сессии «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» включает более 20 докладов и сообщений участников сессии.

# ТЕХНОЛОГИИ ОСВОЕНИЯ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ РАЗНОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Алхасов А.Б.

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

Предложена технология комплексного освоения низкопотенциальных геотермальных ресурсов с использованием теплового и водоресурсного потенциалов на различные цели. Обоснована возможность эффективного освоения геотермальных ресурсов путем строительства бинарных ГеоЭС с использованием простаивающих нефтяных и газовых скважин. Показана перспективность геотермально-парогазовых технологий, позволяющих с высокой эффективностью использовать термальные воды низкого энергетического потенциала (80 – 100 $^{o}$C) для выработки электроэнергии.

Истощение запасов традиционных видов топлива и экологические последствия их использования обусловили значительный спрос на технологии освоения возобновляемых источников энергии (ВИЭ), где во многих странах достигнуты значительные успехи [1-5]. Энергосберегающие технологии на основе геотермальной энергии являются важной составляющей в освоении возобновляющих энергетических ресурсов.

Потенциал изученных геотермальных ресурсов мира составляет 200 ГВт электрической и 4400 ГВт тепловой мощности. Около 5,4 % этого потенциала используется для выработки электроэнергии и 1,2 % – для получения тепла. Последние годы характеризуются увеличением объемов и расширением областей использования геотермальных ресурсов. В энергетическом балансе ряда стран геотермальные технологии становятся доминирующими, а доля геотермальной энергетики в мировом энергетическом балансе неуклонно растет.

Экономический потенциал геотермальных ресурсов России составляет 115 млн. т у.т./год, использование которых может составить до 10 % в общем балансе энергоснабжения. Общая установленная электрическая мощность ГеоЭС России составляет 82 МВт, а тепловая мощность энергоустановок прямого использования геотермального тепла – 310 МВт. Одной из причин такого низкого уровня развития геотермальной энергетики является отсутствие широкого спектра передовых технологий, которые могут быть эффективно использованы при освоении геотермальных ресурсов разного энергетического потенциала. Разработка конкретного геотермального месторождения или участка должна сопровождаться подбором наиболее эффективной технологической схемы с учетом многих факторов: горно-геологических и гидрогеолого-геотермических характеристик месторождения, физико-химических показателей геотермального теплоносителя, а также экономических, экологических, социальных, строительных, ландшафтно-географических, климатических и других [6].

Перспективным регионом для масштабного освоения геотермальной энергии является Северокавказский, где простирается Восточно-Предкавказский артезианский бассейн (ВПАБ) площадью более 200 тыс. км$^2$, представляющий собой огромную чащу, заполненную мезозойско-кайнозойской осадочной толщей. На большей части бассейна в его вертикальном разрезе выделяются три термоводоносных яруса, изолированные друг от друга мощными водонепроницаемыми глинистыми породами.

В верхнем ярусе температура воды в зависимости от глубины залегания колеблется от 25 до 60 $^{o}$C, минерализация варьирует в пределах 0,5 – 1,5 г/л.

Скважины фонтанируют с избыточным давлением 0,1 – 0,35 МПа. Прогнозные эксплуатационные ресурсы со средней температурой 40 $^{o}$С составляют более 1,5 млн. м$^3$/сут. В среднем ярусе коллекторы содержат мощную водонапорную систему термальных вод с минерализацией 5 – 35 г/л, температурой 70 – 130 $^{o}$С и дебитами скважин 500 – 5000 м$^3$/сут при избыточных давлениях 0,3 – 1,5 МПа. Потенциальные эксплуатационные ресурсы яруса составляют 1 млн. м$^3$/сут. Нижний ярус сложен породами мелового, юрского и триасового периодов. К нему приурочены высокоминерализованные термы хлоридно-натриевого и кальциевого состава с минерализацией 60 – 210 г/л и температурами 130 – 220 $^{o}$С и выше. Газовый фактор в этих водах доходит до 10 м$^3$/м$^3$ и более. Термальные воды являются промышленным гидроминеральным сырьем с высоким содержанием лития, рубидия, цезия, йода, брома, бора, калия, магния и стронция. Потенциальные ресурсы геотермальных вод и рассолов нижнего яруса составляют 2,6 млн. м$^3$/сут [7].

В регионе хорошо изучены геотермальные месторождения, залегающие на глубинах от 300 до 3500 м. Температура в глубоких резервуарах достигает 180 $^{o}$С и выше.

На Северном Кавказе около 500 тыс. человек используют геотермальные ресурсы для теплоснабжения в коммунально-бытовом секторе, сельском хозяйстве и промышленности, доля геотермальной энергии в общем балансе энергопотребления региона составляет менее 1 %. Эксплуатация большинства геотермальных месторождений ведется на низком уровне. Зачастую после потребителя термальные воды сбрасываются с температурой 50 – 60 $^{o}$С. Полезно используется примерно одна пятая теплового потенциала термальной воды. Объемы добываемых вод значительно уступают утвержденным запасам. Выведенные ресурсы по Северному Кавказу используются по водоресурсному потенциалу на 15 % и теплоэнергетическому потенциалу на 19 %.

При масштабном освоении геотермальных ресурсов геотермальное электро- теплоснабжение на Северном Кавказе может составить до 50 % от общего потребления энергии.

Низкопотенциальные воды (НПВ) перспективны для отопления, хозяйственно-питьевого и горячего водоснабжения, а также использования на различные технологические нужды. В этих условиях стоит задача по эффективной утилизации тепла таких вод с использованием теплонасосных технологий теплоснабжения. Высокая экономическая эффективность низкопотенциальных геотермальных ресурсов достигается при комплексном их освоении с использованием теплового потенциала на энергетические нужды, а самой воды на различные водохозяйственные цели.

Прямое использование геотермальных ресурсов на теплоснабжение в большинстве случаев связано с сезонной эксплуатацией скважин, добывающих термальную воду, что приводит к снижению теплоотбора на месторождениях и ухудшению экономических показателей геотермального производства. При освоении геотермальной энергии необходимо стремится к максимально эффективной разработке термоводозаборов, чего можно достичь при постоянной эксплуатации скважин на дебитах соответствующих эксплуатационным запасам и срабатывании температуры отработанной воды до максимально возможного низкого значения.

В регионе имеется значительное количество скважин, пробуренных на артезианские воды с температурой 50 – 60 $^{0}$С. Только на Махачкалинском месторождении таких скважин насчитывается более трех десятков. Минерализация воды большинства скважин не превышает 1 – 3 г/л. В настоящее время многие из них по разным причинам выведены из эксплуатации.

На рис. 1 приведена блок-схема комплексного освоения ресурсного потенциала простаивающих скважин. В отопительный период тепловой потенциал воды используется в системе низкотемпературного напольного отопления и для нагрева воды в системе горячего водоснабжения. Охлажденная в теплообменниках вода поступает на блок химводоочистки, и далее на потребление. В межотопительный период часть термальной воды из скважины, которая использовалась в системе напольного отопления, поступает в скважины-теплообменники для восстановления теплового поля вокруг них, а охлажденная в скважинах вода поступает на химводоочистку. В отопительный период, тепло регенерированное в горной породе используется в системе напольного отопления с тепловым насосом. Предлагаемая технология позволяет перевести скважины на режим круглогодичной эксплуатации, полностью использовать их водоресурсный потенциал на водохозяйственные цели и максимальным образом утилизировать тепловой потенциал.

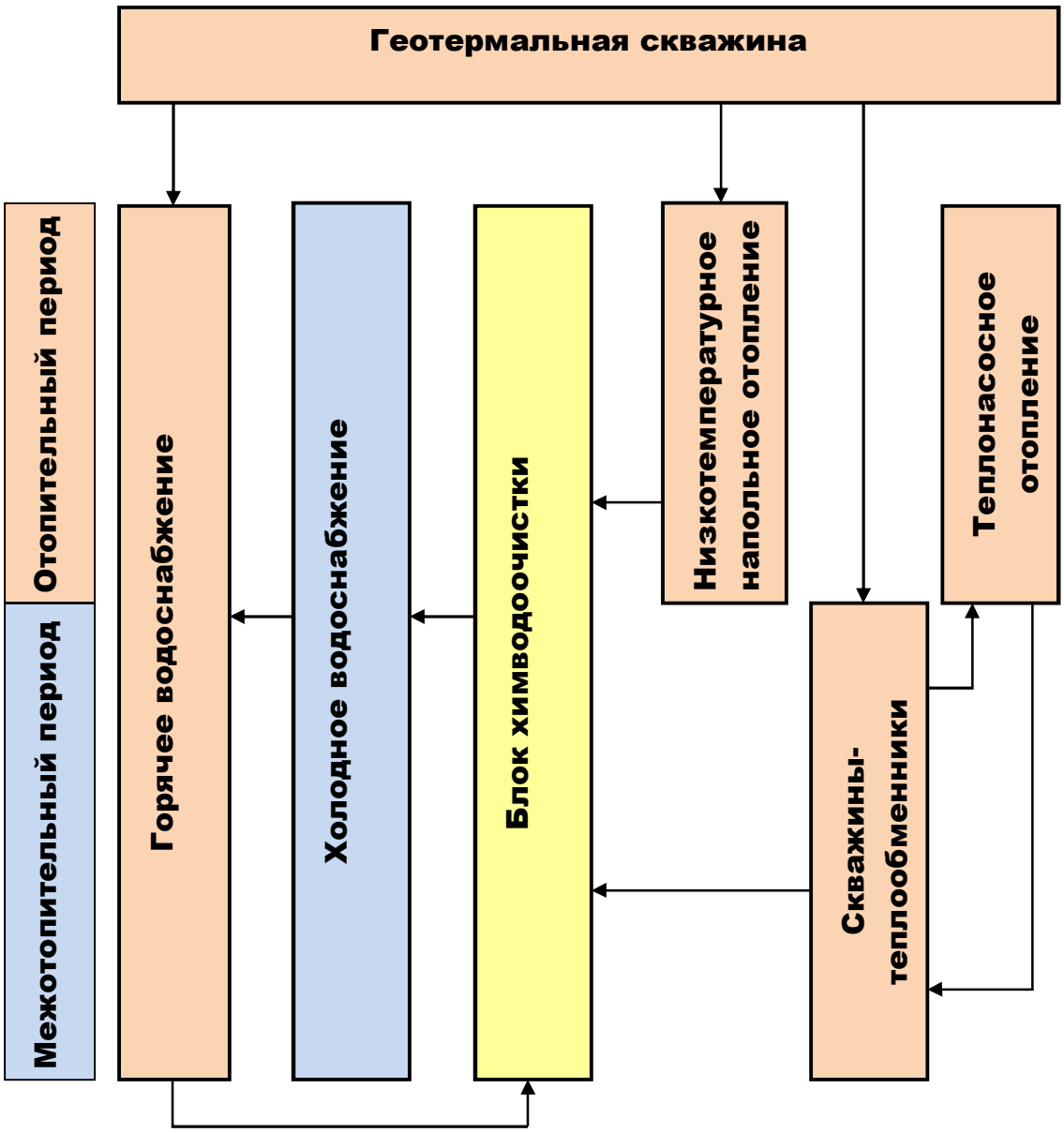



Рис.1. Блок-схема комплексного использования низкопотенциальной термальной воды

Наиболее перспективным использованием геотермальной энергии является преобразование ее в электрическую энергию, где достигается круглогодичная эксплуатация геотермальных скважин. Гидрогеотермальные ресурсы региона температурой выше 100 $^{o}$C пригодны для производства электроэнергии. Характерными особенностями таких ресурсов является высокая минерализация, повышенное газосодержание, склонность к солеотложению при изменении термобарических условий и высокая коррозионная агрессивность к конструкционным материалам. Электроэнергия, с использованием таких ресурсов, вырабатывается в бинарных ГеоЭС.

Гидрогеотермальные ресурсы ВПАБ оцениваются до 10000 МВт тепловой и 1000 МВт электрической мощности. Для их масштабного освоения необходимо строить высокодебитные скважины большого диаметра с привлечением огромных капвложений, что не реально на современном этапе экономического развития региона.

В ближайшей перспективе наиболее оптимальным является освоение части этих ресурсов с использованием существующих простаивающих скважин на выработанных газонефтяных месторождениях. Только в Северном Дагестане имеется более 1000 простаивающих скважин, пробуренных на глубины от 2000 до 5000 м. Большинство из этих скважин могут быть успешно использованы для добычи термальной воды в системах по выработке электроэнергии в бинарных ГеоЭС.

Затраты на строительство геотермальных скважин составляют значительную часть на геотермальную энергетическую систему, капвложения в геотермальную циркуляционную систему (ГЦС) из двух скважин могут достигать до 90 % в общих затратах. Реконструкция простаивающих скважин для добычи термальной воды позволит значительно сократить капвложения на строительство геотермальных энергоустановок. В бинарной ГеоЭС первичный теплоноситель, циркулирующий в контуре ГЦС с простаивающими скважинами, используется для нагрева и испарения низкокипящего рабочего агента, циркулирующего во вторичном контуре паросиловой установки (ПСУ). В ПСУ реализуется цикл Ренкина.

Главной целью при создании бинарной ГеоЭС является получение максимальной полезной мощности при оптимальных экономических показателях, которая достигается оптимизацией конструктивных и режимных параметров первичного (ГЦС) и вторичного (ПСУ) контуров [6].

Как правило, нефтяные и газовые скважины имеют малые диаметры эксплуатационных колонн (0,104 – 0, 124 м), использование таких скважин для добычи термальной воды резко снижает оптимальный дебит, циркулирующий в контуре ГЦС и соответственно полезную мощность бинарной ГеоЭС.

В ВПАБ имеется ряд перспективных площадей с простаивающими скважинами, которых можно перевести на добычу термальной воды. Для этих площадей проведены оценочные расчеты по строительству бинарных ГеоЭС. Методика и расчетные зависимости по определению оптимальных характеристик бинарной ГеоЭС в данной работе не приводятся, они подробно рассмотрены в предыдущих работах [6, 8,9].

В оптимизационных оценочных расчетах приняты следующие данные: внутренний диаметр эксплуатационной колонны скважины и наземных труб – 0,122 м; мощность эксплуатируемого пласта – 50 м; пористость пласта – 15 %, проницаемость пласта - $1 \cdot 10^{-12}$ м$^2$. Расчеты проведены для ГЦС, состоящей из одной добычной и одной нагнетательной скважин. Существует оптимальный

дебит ГЦС соответствующий максимальной полезной мощности ГеоЭС. Дальнейшее увеличение дебита первичного теплоносителя в контуре ГЦС приводит к увеличению общей мощности энергетической системы при одновременном снижении полезной мощности, так как резко возрастают затраты энергии на циркуляцию теплоносителя. В зависимости от температуры термальной воды полезная мощность ГеоЭС с ГЦС из двух скважин составляет 365 – 2000 кВт. Использование всего фонда простаивающих скважин позволит получить общую полезную мощность ГеоЭС до 300 МВт.

В пределах ВПАБ имеются значительные ресурсы среднепотенциальных термальных вод (80…100 $^{o}$C), которые используются крайне неэффективно. На геотермальных месторождениях скважины, добывающие такие воды, эксплуатируются только в холодное время года для отопления различных объектов.

В табл. 1 приведены технологические параметры ГеоЭС, рассчитанные для гидрогеолого-геотермических условий Тернаирского геотермального месторождения, из которых следует о неэффективности использования среднепотенциальных термальных вод для выработки электроэнергии в ГеоЭС с обратной закачкой. С увеличением расхода в ГЦС мощность нагнетательной насосной станции растет быстрее мощности ГеоЭС и с определенного небольшого расхода начинает превосходить мощность ГеоЭС. Из табличных данных видно, что в зависимости от начальной температуры термальной воды, максимальная полезная мощность бинарной ГеоЭС с контуром ГЦС составляет всего 39…163 кВт.

Таблица 1. Технологические параметры ГеоЭС

| Дебит ГЦС, кг/с | Расстояние между скважинами, м | Давление нагнетания, МПа | Общая мощность ГеоЭС, кВт | Мощность нагнетатель-ного насоса, кВт | Полезная мощность ГеоЭС, кВт |
|---|---|---|---|---|---|
| Температура термальной воды $T_т$ = 80 $^{o}$C | | | | | |
| 4 | 343 | Режим СЦС | 16,4 | 0 | 16,4 |
| 5 | 384 | 0,063 | 20,5 | 3,2 | 17,3 |
| 10 | 542 | 0,6 | 40,9 | 6,2 | 34,7 |
| **14** | **641** | **1,25** | **57,3** | **17,9** | **39,4** |
| 20 | 767 | 2,59 | 81,8 | 53,0 | 28,8 |
| 24 | 840 | 3,73 | 98,2 | 91,7 | 6,5 |
| 25 | 857 | 4,05 | 102,3 | 103, 6 | 0 |
| Температура термальной воды $T_т$ = 100 $^{o}$C | | | | | |
| 7 | 455 | Режим СЦС | 72,6 | 0 | 72,6 |
| 8 | 487 | 0,087 | 83,0 | 0,7 | 82,3 |
| **23** | **826** | **3,18** | **238,5** | **75,5** | **163,0** |
| 35 | 1018 | 7,77 | 363,0 | 280,2 | 82,8 |
| 39 | 1075 | 9,73 | 404,4 | 391,4 | 13,0 |
| 40 | 1089 | 10,3 | 414,8 | 423,2 | 0 |

Для увеличения полезной мощности ГеоЭС необходимо снижать затраты энергии на закачку отработанного теплоносителя обратно в пласт. Этого можно достичь увеличением диаметров скважин в ГЦС и улучшением фильтрационных характеристик в призабойных зонах скважин.

Параметры ГеоЭС, соответствующие максимальной полезной мощности при различных диаметрах скважин ГЦС, приведены в табл. 2. Рост диаметров скважин с 0,122 до 0,251 м приводит к увеличению полезной мощности более чем в 3-раза. Необходимо отметить, что с увеличением диаметров скважин

увеличиваются и капитальные затраты на бурение, которые и так являются наиболее весомыми в общих затратах. В этих условиях, в зависимости от горно-проходческих условий места строительства скважин, возникает оптимизационная задача по определению оптимальных диаметров скважин, соответствующие минимуму затрат на единицу полезной мощности.

Таблица 2. Оптимальные параметры ГеоЭС

| № п/п | Параметр | Диаметры скважин ГЦС, м | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0,122 | 0,129 | 0,150 | 0,198 | 0,251 |
| 1 | Дебит ГЦС, кг/с | 14 / 23 | 16 / 26 | 23 / 36 | 37 / 63 | 51 / 95 |
| 2 | Расстояние между скважинами, м | 641 / 826 | 686 / 878 | 823 / 1033 | 1043 / 1366 | 1225 / 1678 |
| 3 | Давление нагнетания, Мпа | 1,25 / 3,18 | 1,3 / 3,2 | 1,49 / 3,27 | 1,52 / 3,51 | 1,6 / 3,8 |
| 4 | Общая мощность энергоустановки, кВт | 57,3 / 238,5 | 65,4 / 269,7 | 94,1 / 373,4 | 151,4 / 653,1 | 208,5 / 985,2 |
| 5 | Мощность нагнетательной станции, кВт | 17,9 / 75,5 | 21,3 / 85,7 | 35,1 / 121,4 | 57,6 / 228,1 | 83,5 / 372,2 |
| 6 | Максимальная полезная мощность энергоустановки, кВт | 39,4 / 163 | 44,1 / 184 | 59 / 252 | 93,8 / 425 | 125 / 613 |

Примечание: в числителе значения при температуре термальной воды $T_т$ = 80 °С, в знаменателе – при температуре термальной воды $T_т$ = 100 °С.

Эффективное освоение среднепотенциальных вод осуществимо в комбинированных геотермально-парогазовых энергоустановках (ГПЭ), имеющих преимущества и возобновляемых источников и ископаемых топлив [11]. В ГПЭ (рис. 2) выхлопные газы газотурбинной электростанции (ГТЭС) используются для испарения и перегрева рабочего агента, циркулирующего в контуре ГеоЭС. Нагрев рабочего агента в ГеоЭС до температуры испарения осуществляется за счет термальной воды.

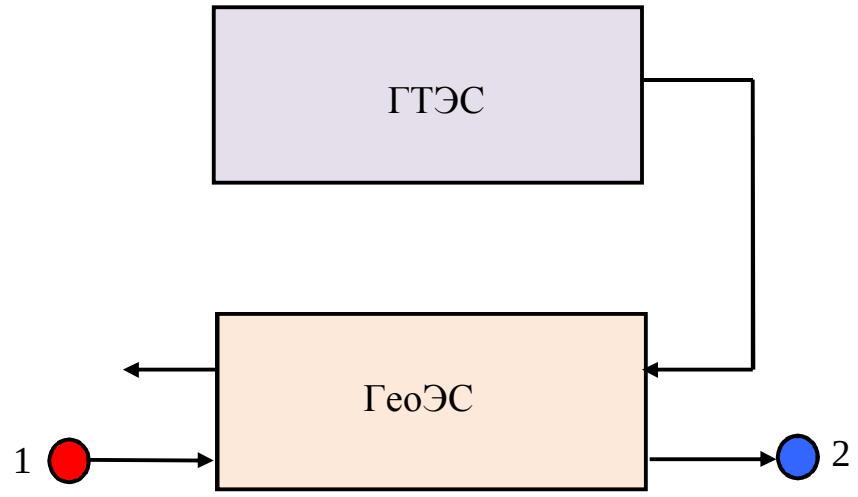



Рис.2. Геотермально-парогазовая энергетическая установка. 1 – добычная скважина; 2 – нагнетательная скважина

В табл. 3 приведены параметры комбинированной ГПЭ и бинарной ГеоЭС, из которых следует о преимуществе ГПЭ.

Таблица 3. Параметры энергоустановок

| Наименование параметра | ГПЭ | ГеоЭС |
|---|---|---|
| Мощность блока ГТУ-4П, МВт | 4,3(э)<br>8,3(т) | - |
| Мощность блока на низкокипящем рабочем агенте, МВт | 1,5 | 1,5 |
| Расход термальной воды в контуре ГЦС, кг/с | 21 | 144 |
| Удельный расход рабочего агента (изобутан), кг/с | 1,6 | 0,4 |
| Расход рабочего агента (изобутан),кг/с | 33,6 | 57,6 |
| Температура термальной воды, $^oC$ | 100 | 100 |
| Температура отработанной воды, $^oC$ | 40 | 64 |
| Температура испарения рабочего агента, $^oC$ | 89 | 62 |
| Давление испарения рабочего агента, МПа | 1,6 | 0,9 |
| Мощность нагнетательной станции, МВт | 0,065 | 20,84 |
| Расстояние между скважинами, м | 790 | 2065 |

Термальная вода с температурой 100 $^oC$ в технологической схеме ГПЭ позволяет нагреть 1,6 кг изобутана до температуры испарения $T_И$ = 89 $^oC$, соответствующей давлению $P_И$ = 1,6 МПа. При этом температура отработанной воды $T_н$ = 40 $^oC$. Расход термальной воды в контуре ГЦС, при мощности ПСУ в 1,5 МВт, составляет 21 кг/с.

Использование термальной воды с такой же температурой для нагрева и испарения в технологической схеме бинарной ГеоЭС позволит испарить 0,4 кг изобутана при оптимальной температуре испарения $T_И$ = 62 $^oC$ ($P_И$ = 1,6 МПа) и температуре отработанной воды $T_н$ = 64 $^oC$. Массовый расход термальной воды для ГеоЭС мощностью 1,5 МВт составляет 144 кг/с. Для достижения такого расхода необходимо увеличивать количество скважин, что удорожает строительство собственно ГеоЭС. Снижение температуры отработанной термальной воды в комбинированной энергоустановке мощностью 1,5 МВт до 40 $^oC$ приводит к дополнительной экономии 2870 т у.т. / год.

Перспективным месторождением для строительства комбинированной ГПЭ является Тернаирское месторождение, где имеются готовые к эксплуатации геотермальные скважины, которые в настоящее время простаивают по различным причинам. Оценочные расчеты показывают, что использование среднепотенциальных ресурсов месторождения позволит построить комбинированную ГПЭ мощностью до 50 МВт, что решит значительные энергетические, экономические и социально-экологические проблемы г. Махачкалы.

В заключение отметим, что энергетические технологии на основе геотермальных ресурсов должны стать важным составляющим стратегического развития Северокавказского региона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты: № 12-08-96501-р_юг_а; № 13-08-00254-а).

**Литература:**

1. *Фортов В.Е., Попель О.С.* Энергетика в современном мире. Долгопрудный, ИД «Интеллект», 2011. 168 с.
2. *Алхасов А.Б.* Возобновляемая энергетика / 2-е изд. перераб. и доп. под ред. Фортова В.Е. М.: Физматлит, 2012. 256 с.
3. *Томаров Г.В., Никольский А.И., Семенов В.Н. и др.* Тенденции и перспективы развития геотермальной энергетики // Теплоэнергетика, № 11, 2012. с. 26 – 35.
4. *Rybach L.* Status and Prospects of Geothermal Energy // Proc. World Geothermal Congress-2010. Bali, Indonesia.2010.
5. *Bertani R.* Geothermal Power Generation in the World 2005 – 2010 Update Report // Proc. World Geothermal Congress-2010. Bali, Indonesia.2010.
6. *Алхасов А.Б.* Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. М.: Физматлит, 2008. 376 с.
7. *Курбанов М.К.* Геотермальные и гидроминеральные ресурсы Восточного Кавказа и Предкавказья. М.: Наука, 2001. 260 с.
8. *Алхасов А.Б.* Использование геотермальной энергии для выработки электроэнергии// Известия РАН. Энергетика, № 1, 2010. с.59 – 72.
9. *Алхасов А.Б., Алхасова Д.А.* Электроэнергетическое освоение геотермальных ресурсов Северокавказского региона// Теплоэнергетика, № 2, 2011. с. 59 – 66.
10. *Алхасов А.Б., Каймаразов А.Г.* Современное состояние и перспективы освоения низкопотенциальных геотермальных ресурсов Восточного Предкавказья // Юг России: экология, развитие, № 4, 2012. с. 7- 18.
11. *Алхасова Д.А., Алхасов Б.А.* Использование среднепотенциальных геотермальных ресурсов для выработки электроэнергии // Материалы 2 Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы», Махачкала, 2010. с. 233 – 238.

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ЭФФЕКТИВНОГО ОСВОЕНИЯ ПЕТРОТЕРМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Алхасова Д.А.

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

В работе исследованы процессы съема тепла глубоким скважинным теплообменником с окружающей горной породы. Предложена технология съема тепла высокого потенциала циркуляционной системой с горизонтальными стволами скважин и гидроразрывом горной породы. В качестве рабочего тела в такой системе предложено использование низкокипящих рабочих агентов нового поколения. Изучены процессы тепломассопереноса в такой системе и процессы фазовых переходов рабочего агента в стволах геотермальных скважин.

Истощение запасов традиционных видов топлива и экологические последствия их использования обусловили значительный спрос на технологии освоения ВИЭ, где во многих странах достигнуты значительные успехи. Энергосберегающие технологии на основе геотермальной энергии являются важной составляющей в освоении возобновляемых энергетических ресурсов и успешно конкурируют с другими способами получения энергии. На сегодняшний день из пригодных для использования геотермальных ресурсов на долю гидрогеотермальных ресурсов приходится чуть более 1%, на долю петротермальных ресурсов около 99% [1]. Дальнейшее эффективное освоение ресурсов геотермальной энергии связано с освоением петротермальных ресурсов. Практическое использование огромных запасов петротермальных ресурсов связано с необходимостью решения ряда сложных научно-технических проблем. Создание технологий, сочетающих в себе условия для эффективного освоения тепла сухих горных пород, позволит более эффективно осваивать огромные запасы петротермальной энергии. Глобальное освоение геотермальных ресурсов возможно лишь при освоении колоссальных запасов петротермальной энергии. Технология освоения тепла горных пород с использованием глубоких скважинных теплообменников (СТО) описана в некоторых работах [2,3]. Способом оценки эффективности съема тепла с использованием глубоких СТО (рис.1) является изучение процесса теплосъема в данной системе.

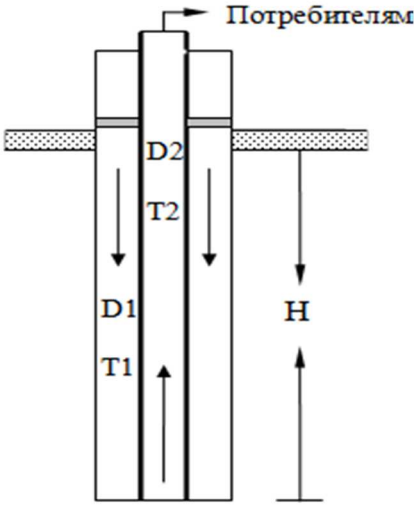



Рис. 1. Схема вертикального СТО для нагрева артезианской воды

Проведенные расчеты с использованием разработанных математических моделей для различных значений глубин теплообменника, геотермического градиента, теплопроводности горных пород, расходов теплоносителей позволили судить о том, что установка глубоких скважинных теплообменников в областях с высоким геотермическим градиентом оправдана с учетом их достаточно высокой тепловой производительности при данных условиях. При этом съем тепла горных пород будет более эффективен при малых расходах теплоносителя. На рис. 2 приведены рассчитанные значения полезной извлекаемой мощности в СТО различной высоты при различных значениях расхода теплоносителя и геотермического градиента.

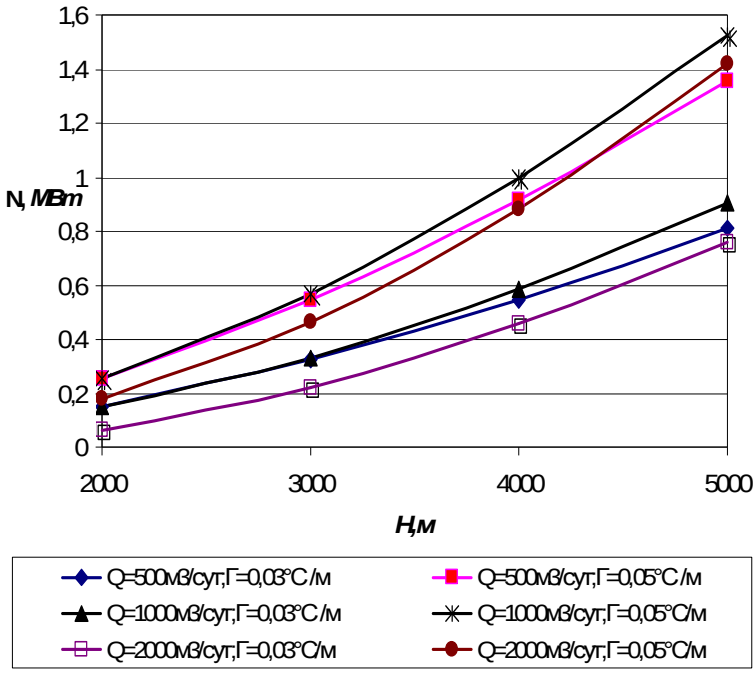



Рис.2. Полезная извлекаемая мощность в СТО различной высоты

$D_1^i$ =200 мм; $D_1^e$ =220 мм; $D_2^i$ =88 мм; $D_2^e$ =107 мм

В районах с высоким геотермическим градиентом теплопроизводительность глубоких СТО достаточно высока. В [3] приведены различные проекты по извлечению петротермального тепла с использованием скважинных теплообменников. Реализация одного из таких проектов на северо-востоке Германии, позволяет нагреть воду с начальной температурой, лежащей в диапазоне 55÷77 °С, до температуры 155÷160 °С. Расход воды при этом составляет 100÷150 м$^3$/час. Согласно нашим расчетам, максимальный прирост температуры 70 °С наблюдается при небольшом расходе воды (500 м$^3$/сут) при геотермическом градиенте 0,06°С/м и глубине теплообменника 5 км. При больших расходах высокого прироста не наблюдается.

При разработке технологических схем освоения геотермального тепла важным моментом является выбор рабочего тела. Рабочее тело должно обладать благоприятными физическими, химическими и эксплуатационными свойствами при заданных условиях работы. На основе термодинамического анализа пригодности использования в геотермальных энергоустановках различных низкокипящих рабочих тел установлено, что одним из наиболее перспективных является изобутан [4]. Был проведен анализ бинарных ГеоЭС с низкокипящими рабочими телами во вторичном контуре, позволяющими повысить эффективность использования низкопотенциального геотермального тепла. Проведена

оптимизация термодинамического цикла, реализуемого во вторичном контуре бинарной ГеоЭС с низкокипящим рабочим телом, в первичном контуре которой циркулировала термальная вода. В результате оптимизации цикла Ренкина с учетом получения максимальной мощности на 1 кг/с расхода термальной воды установлено, что наиболее перспективным из хорошо освоенных рабочих агентов являются изобутан и дифторхлорэтан. Изобутан обладает хорошими теплофизическими и термодинамическими показателями, не является разрушителем озонового слоя и не способствует появлению парникового эффекта, совместим с маслами и не вызывает коррозии оборудования. Проведенные расчеты геотермальной скважины с изобутаном в качестве теплоносителя показали, что участок движения смеси пара и жидкости по стволу скважины невелик [5]. Рост массовой доли пара в скважине при снижении давления изучен с использованием теории термодинамического равновесия, когда температура, плотность, энтальпия жидкой и газообразной фазы на участке движения смеси находятся на линии насыщения. В диапазоне давлений $0{,}2<p<2$ МПа для каждой фазы были получены полиномиальные аппроксимации плотности и энтальпии. Определение массовой доли пара сводится к решению задачи: $\psi' = a_г(p)\psi + a_ж(p)(1-\psi) \qquad \psi(p_{нас}) = 0$

$$\text{Тогда } \psi(p) = \exp\left(A_г(p) - A_ж(p)\right) p \int_{pнас}^{p} a_ж(p)\exp\left(A_ж(p) - A_г(p)\right)dp;$$

$$A_г(p) = \int_{pнас}^{p} a_г(p)dp,\ A_ж(p) = \int_{pнас}^{p} a_ж(p)dp\ ;\ a_г(p) = \frac{\rho_г^{-1} - h'_г}{h_г - h_ж};\ a_ж(p) = \frac{\rho_ж^{-1} - h'_ж}{h_г - h_ж},$$

где $\psi$ – массовая доля газа в смеси, $\rho_г$ и $\rho_ж$ – плотности газовой и жидкой составляющей смеси соответственно.

Функции $a_г$ и $a_ж$ на линии насыщения изучены с применением данных [6], их аппроксимация функциями давления (МПа) имеет вид

$$a_г(p) = 3\cdot10^{-7}p^6 - 2\cdot10^{-6}p^5 + 6\cdot10^{-6}p^4 - 10^{-5}p^3 + 9\cdot10^{-6}p^2 - 4\cdot10^{-6}p + 6\cdot10^{-7}$$

$$a_ж(p) = -10^{-7}p^3 + 3\cdot10^{-8}p^2 + 2\cdot10^{-7}p - 8\cdot10^{-7}$$

Согласно результатам проведенных расчетов, в скважине наблюдается значительный рост доли пара со снижением давления (рис.3), так при давлении насыщения 1,5 МПа ближе к устью ее значение достигает 0,6.

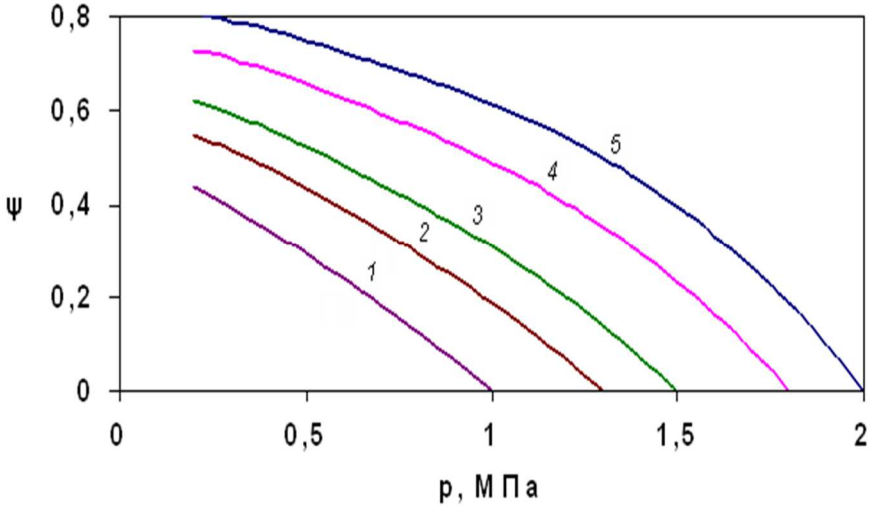



Рис.3. Рост массовой доли пара в скважине при снижении давления
*Давление насыщения: 1- 1МПа; 2- 1,3МПа; 3- 1,5МПа; 4- 1,8МПа; 5- 2МПа*

Аналогичный расчет при подъеме термальной воды с высокой температурой с учетом фазовых переходов в скважине, проведенный в работе [7] показал, что полного превращения воды в пар не происходит. При давлении насыщения равном 5 МПа, которое соответствует пластовой температуре 250 ºС, массовая доля пара в устье равнялась 0,25.

Дальнейшее эффективное освоение ресурсов геотермальной энергии связано с освоением петротермальных ресурсов, практическое использование их огромных запасов связано с необходимостью решения ряда сложных научно-технических проблем. Решение этих проблем связано с созданием в горных породах искусственных систем извлечения тепла - циркуляционных систем, тепловых котлов повышенной проницаемости. На рис. 4 представлена технологическая схема циркуляционной системы извлечения петротермального тепла горных пород. В качестве рабочего тела в такой системе предложено использование озонобезопасных низкокипящих рабочих агентов нового поколения, обладающих хорошими теплофизическими и термодинамическими показателями. Съем тепла в системе осуществляется в вертикальных и горизонтальных стволах нагнетательной и добычной скважин, а также в системе трещин в массиве, образованных путем гидроразрыва непроницаемой горной породы. Гидроразрыв горной породы используется для создания множества трещин в продуктивном пласте. Суть метода гидроразрыва заключается в нагнетании в скважину жидкости под высоким давлением, превышающем горное давление, в результате чего происходит разрыв горной породы и образование новых или расширение существующих трещин. Как правило, до глубины порядка 500 метров в результате гидроразрыва возникают горизонтальные трещины, на глубине ниже 500 метров возникают вертикальные трещины.

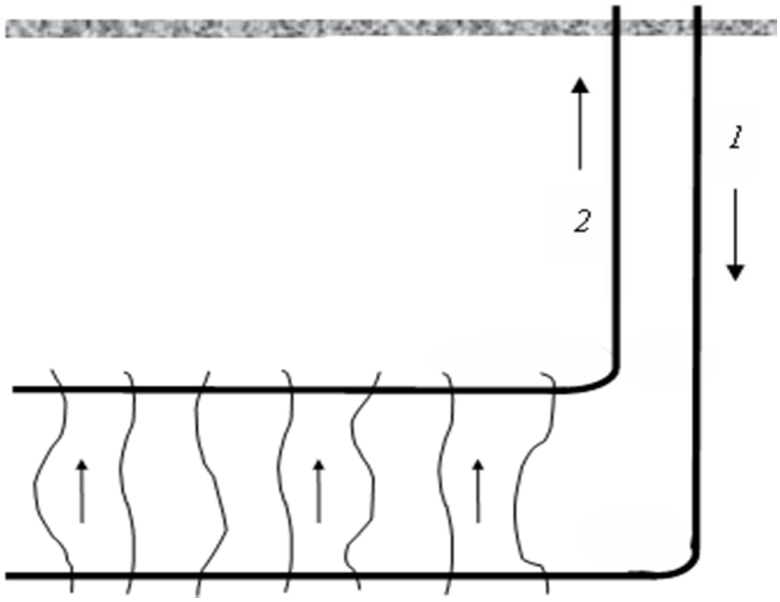



Рис.4. Технологическая схема циркуляционной системы извлечения петротермального тепла
*1- нагнетательная скважина; 2- добычная скважина*

Циркуляция теплоносителя в представленной на рис. 3 системе происходит по контуру: нагнетательная скважина - проницаемый пласт - добычная скважина – потребитель - нагнетательный насос. Рассматриваемая задача сводится к решению уравнения неизотермической фильтрации теплоносителя в трещиноватом пласте с учетом теплообмена с непроницаемыми кровлей и подошвой пласта. Для проведения оценочных расчетов составлена система уравнений (1).

$$\begin{cases} c_n \dfrac{\partial T_n}{\partial t} = \lambda_n \dfrac{\partial^2 T_n}{\partial z^2} \\ -\lambda_n \dfrac{\partial T_n}{\partial z} = -\lambda_{пл} \dfrac{\partial T_{пл}}{\partial z} + c_{ж} \upsilon (T_{пл} - T_з) \\ c_{пл} \dfrac{\partial T_{пл}}{\partial t} + c_{ж} \upsilon \dfrac{\partial T_{пл}}{\partial z} = \lambda_{пл} \dfrac{\partial^2 T_{пл}}{\partial z^2} \\ -\lambda_n \dfrac{\partial T_n}{\partial z} = -\lambda_{пл} \dfrac{\partial T_{пл}}{\partial z} \end{cases} \quad (1),$$

где $c_n, c_{пл}, c_{ж}$ - объемные теплоемкости горной породы, насыщенного пласта и теплоносителя; $\lambda_n, \lambda_{пл}$ - коэффициент теплопроводности горной породы, насыщенного пласта; $T_n, T_{пл}, T_з$ - температура горной породы, насыщенного пласта и закачиваемой жидкости. Первое уравнение системы (1) описывает распространение тепла в непроницаемых кровле и подошве пласта; второе и четвертое - граничные условия непрерывности температуры и потока тепла; третье – уравнение теплопереноса в проницаемом пласте.

Проведен тепловой расчет разработанной системы с низкокипящим рабочим агентом (изобутан) с использованием пакета Mathcad, изучены зависимости теплосъема (прирост температуры, тепловая мощность) от различных параметров скважинно-пластовой системы. Результаты проведенных многовариантных расчетов позволили сделать вывод о том, что эффективное освоение петротермальной энергии горных пород обеспечивают малые скорости фильтрации низкокипящего рабочего агента. Правильно подобранные параметры скважинно-пластовой системы обеспечивают эффективную работу системы по извлечению тепла на долгие годы (40 лет и более). Так, при постоянном дебите закачиваемой жидкости *Q=1000 м$^3$/сут*, длине горизонтальных стволов скважин *L=1000 м*, расстоянии между ними *H=400 м*, извлекаемая тепловая мощность после 30 лет эксплуатации системы составит *N=1,8 МВт*. При *Q=1500 м$^3$/сут*, *L=1000 м*, *H=300м*, скорость фильтрации увеличивается $\upsilon = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ *м/с*, оценочные расчеты показали, что при данных параметрах после 20 лет эксплуатации системы начинается постепенное уменьшение прироста температуры теплоносителя. На рис. 5 показано распределение температуры по высоте насыщенного пласта (область z=0-300м), в граничащих с пластом кровле (область z=300-400м) и подошве (область z=-200-0м) после 25 лет эксплуатации циркуляционной системы.

С увеличением дебита и размеров зоны фильтрации наблюдается рост извлекаемой тепловой мощности (от 1 МВт и более), однако большие дебиты дают меньшие значения прироста температуры теплоносителя.

**В заключение** отметим, что огромное значение для энергетики будущего имеет освоение петротермальной энергии, на долю которой приходится до 99% геотермальных энергетических ресурсов. Однако, петротермальная энергия как в мире, так и в России в настоящее время практически не используется. Создание эффективных технологий освоения тепла сухих горных пород приведет к значительному увеличению доли геотермальной энергии в общем балансе энергопотребления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №13-08-00254-а; № 12-08-96501-р_юг_а).

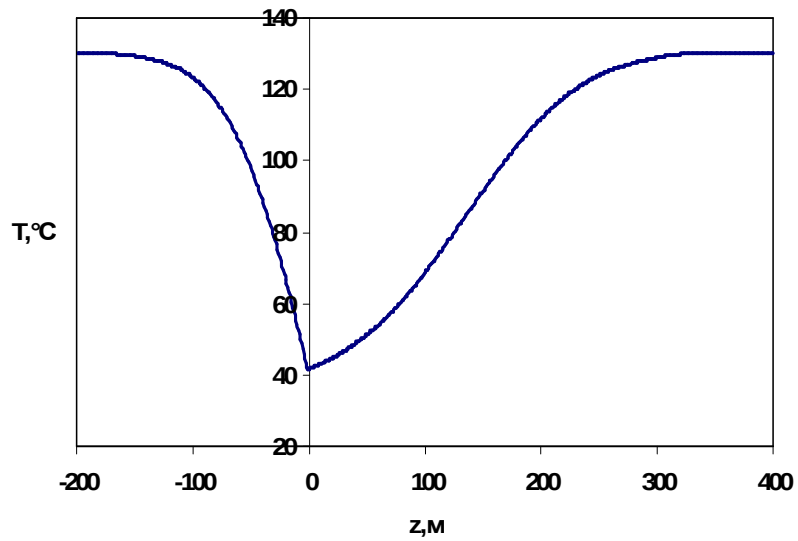



Рис.5. Распределение температуры по высоте пластовой системы

**Литература:**

1. *Алхасов А.Б.* Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. М.: Физматлит, 2008. 376с.
2. *Алхасов А.Б., Алишаев М.Г.* Скважинный теплообменник для съема тепла с горной породы // Материалы Международной конференции Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Махачкала. 2005. С. 263-275.
3. *Рыженков В.А., Мартынов А.В., Кутько Н.Е., Никифирова Д.В.* О возможности использования тепла глубинных пород земли для электро- и теплоснабжения обособленных потребителей //Энергосбережение и водоподготовка. 2009. №1. с. 12-16.
4. *Алхасов А.Б., Алхасова Д.А.* Электроэнергетическое освоение геотермальных ресурсов осадочных бассейнов. // Теплоэнергетика. №2, 2011 г. с.59-66.
5. *Алхасова Д.А.* Применение изобутана в системах освоения геотермального тепла. // Материалы V школы молодых ученых Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов». 2012 г. с.254-258.
6. *Waxman M., Gallagher J.*S. Thermodynamic Properties of Isobutane for Temperatures from 250 to 600 K and Pressures from 0.1 to 40 MPa // J. Chem. Eng. Data. 1983. V. 28. p. 224-241.
7. *Алишаев М.Г., Азизов Г.А.* Термобарический расчет паро-термальной скважины // Теплоэнергетика. 2011. №7. с. 50-55.

# РАДИАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАРА ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЛАСТА

Алхасов А.Б., 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*

Рассмотрена радиальная квазистационарная модель извлечения пара из высокотемпературного пласта. Показано, что возможны режимы, при которых вода кипит в скважине или в проницаемых породах. Получены условия перегрева жидкости в прискважинной области и условия, при которых реализуется фронтовой режим парообразования в пласте. Результаты реализованы для конкретных значений параметров и сравниваются с аналогичными результатами в плоском одномерном автомодельном случае.

Наиболее эффективные технологии добычи геотермального тепла связаны с извлечением теплоносителя из высокотемпературных коллекторов. Приток теплоносителя в скважину может сопровождаться сложными физико-химическими процессами, обусловленными фазовыми переходами, выпадением солей в осадок, выделением растворенных газов и.т.д. Изучение и моделирование процессов тепломассопереноса в геотермальных пластах занимает исследователей достаточно давно. Имеется целый ряд монографий, обзоров и статей, посвященных вопросам, связанным с извлечением и использованием геотермальной энергии [1-7].

Падение давления в высокотемпературной скважине, обусловленное эксплуатацией геотермального коллектора может инициировать кипение теплоносителя. В зависимости от значений параметров фазовый переход может произойти в скважине или пласте. Тепломассоперенос с фазовыми переходами в геотермальном коллекторе обычно ассоциируется с задачей Стефана. Эта задача в рассматриваемом случае предполагает движение фронта парообразования. По одну сторону от указанного фронта-поверхности имеется пар, а по другую - вода. Однако исследование в рамках плоской одномерной задачи показало, что все не так просто [7]. Оказалось, что возможны различные режимы течения, вызванные извлечением теплоносителя. При этом указанный режим реализуется в весьма ограниченном диапазоне изменения параметров. Более характерным является режим с образованием двухфазной области.

Может возникнуть вопрос о целесообразности данной статьи. Дело в том, что с одной стороны существуют пакеты программ (например, TOUGH2) позволяющие считать многофазные многокомпонентные течения в пористых средах, а с другой - формально полученные здесь результаты с качественной точки зрения уже известны, см. например [7]. Попробуем, ответить на эти вопросы. Существующие пакеты программ не вскрывают сути и механизмов физико-химических процессов. Они опираются на существующие, на данный момент модели. Ясно, что эти модели не идеальны и их можно, и должно развивать. Для этого естественно необходимо ясно понимать суть существующих моделей. И лучше всего этому способствуют аналитические решения. Что касается работ [3,7], то в них рассмотрена плоская одномерная модель, которая допускает автомодельное решение. Для реальных задач связанных, например, с эксплуатацией одиночных скважин, приемлемость плоской модели не очевидна. Что действительно подтверждается данной работой, поскольку критические проницаемости могут отличаться на порядки. В данной работе рассматривается

радиально симметричная задача, связанная с притоком теплоносителя к скважине с учетом фазового перехода. Эта задача с одной стороны сложнее, поскольку не допускает автомодельного решения, а с другой ее постановка более адекватна геометрии рассматриваемой области. Кроме того, на данную работу можно смотреть и как на численно аналитический эксперимент, который либо подтвердит качественные выводы и количественные оценки плоской модели либо опровергнет их.

**1. Модель извлечения термальной воды с постоянной температурой**. Для апробации квазистационарной модели тепломассопереноса в окрестности добывающей скважины рассмотрим предварительно хорошо известный простейший случай извлечения термальной воды одиночной добывающей скважиной без парообразования. Приведем точное нестационарное решение этой задачи, а так же ее квазистационарное решение. Сравнение этих решений показывает хорошее согласие. Это позволяет в более сложном случае, когда точное решение нельзя найти или слишком сложно, ограничиться квазистационарным решением.

**Постановка задачи**. Предположим, что в начальный момент времени геотермальный пласт, насыщенный водой имеет давление $P_0$ и температуру $T_0$. В результате эксплуатации скважины ее давление падает до значения $P^0$. Это приведет к притоку горячей воды в скважину. Математическая формулировка задачи имеет следующий вид

$$\mathbf{v}_w = -\frac{k}{\mu_w}\operatorname{grad} p$$

$$\phi\frac{\partial \rho_w}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_w \mathbf{v}_w) = 0 \qquad (1.1)$$

$$\rho_w = \rho_{w0}\left(1+\alpha_w\left(P-P_0\right)\right)$$

Исключая скорость получаем уравнение для давления

$$\frac{\partial P}{\partial t} - \frac{k}{\phi\mu_w}\left(\operatorname{grad} P\right)^2 = \frac{k}{\phi\alpha_w\mu_w}\Delta P \qquad (1.2)$$

Оценки показывают, что здесь нелинейный член мал, и им можно пренебречь.

В итоге имеем диффузионное уравнение

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \kappa_1 \Delta P, \qquad \kappa_1 = \frac{k}{\phi\alpha_w\mu_w} \qquad (1.3)$$

Начальные и граничные условия

$$r = r_c:\ \ P = P^0, \qquad t = 0,\ \ r > r_c:\ \ P = P_0 \qquad (1.4)$$

Здесь $r$ - радиальная координата, $r_c$ - радиус скважины.

В отличие от плоского случая, задача (1.3), (1.4) автомодельного решения не допускает. Тем не менее, относительно недавно точное решение этой задачи было найдено Карташовым [8]. Это решение имеет вид

$$P(t,r) = P^0 - \frac{2\left(P_0 - P^0\right)}{\pi}\int_0^\infty e^{-s^2 t}\,\frac{J_0(sr)Y_0(sr_c) - Y_0(sr)J_0(sr_c)}{s\left(J_0^2(sr_c)+Y_0^2(sr_c)\right)}ds \qquad (1.5)$$

Здесь $J_0(x)$, $Y_0(x)$ функции Бесселя первого и второго рода соответственно.

У этого решения с точки зрения поставленной задачи имеется, по крайней

мере, два недостатка. Во-первых, ниже будет рассмотрен более сложный случай, когда решение всей задачи точно найти невозможно. Во-вторых, подынтегральное выражение этого решения сложно и по существу представляет собой дельта-функцию. Поэтому расчеты по формуле (1.5) (особенно производных) дают ошибки, сопоставимые с приближенным методом. В этой связи, получим простое приближенное квазистационарное решение задачи и сравним его с точным решением. Сравнение показывает вполне удовлетворительное совпадение, что позволяет использовать квазистационарный случай для решения более сложной задачи рассмотренной ниже.

Идея решения состоит в следующем. В уравнении (1.3) отношение левой части к правой в безразмерном виде имеет порядок $O(1/t) << 1$ при $t >> 1$. Поэтому в некоторой (расширяющейся со временем) области вокруг скважины решение при $t >> 1$ удовлетворяет уравнению Лапласа. Вдали же от скважины давление равно невозмущенному значению. Простейшая аппроксимация решения получится, если сшить эти два решения при некотором $r = R_p(t)$ которое необходимо найти.

Далее в этом разделе примем радиус скважины $r_c$ за единицу длины. Таким образом, ищем решение в виде

$$P = \begin{cases} P^0 + \dfrac{P_0 - P^0}{\ln R_p} \ln r, & r \le R_p(t) \\ P_0, & r \ge R_p(t) \end{cases} \qquad (1.6)$$

Для того, что бы найти радиус фронта $R_p(t)$ области возмущений давления потребуем, что бы уравнение (1.3) выполнялось для решения (1.6) интегрально. Умножая уравнение (1.3) на $r$ и интегрируя по всей области, имеем

$$\int_1^{R_p(t)} \frac{\partial P}{\partial t} r dr = -r \frac{\partial P}{\partial r}\bigg|_{r=1} \qquad (1.7)$$

Подставляя сюда (1.6) получим

$$R_p \dot{R}_p \left[ 1 - \frac{1 - 1/R_p^2}{2 \ln R_p} \right] = 2\kappa \qquad (1.8)$$

Отсюда в асимптотическом приближении получим

$$R_p(t) = 2\sqrt{\kappa t} \qquad (1.9)$$

Таким образом, (1.6), (1.9) дает квазистационарное решение.

На рис.1 показано сравнение точного решения (1.5) и приближенного квазистационарного решения (1.6) при $P^0 = 0,\ P_0 = 1,\ t = 10$ *и* $\kappa = 1$, построенных в *Mathcad*. Из сравнения видно вполне удовлетворительное согласие. С ростом времени это согласие улучшается. Отметим, что на самом деле погрешность допускаемая квазистационым решением еще меньше, чем следует из рис.1.

Действительно, как видно из рисунка точное решение при больших $r$ асимптотически стремится не к единице как должно быть, а к меньшему значению. Эта ошибка, как отмечалось выше, связана с сингулярностью подынтегрального выражения в формуле (1.5). Таким образом, показанное сравнение дает основания использовать квазистационарный метод в рассматриваемом ниже общем случае.

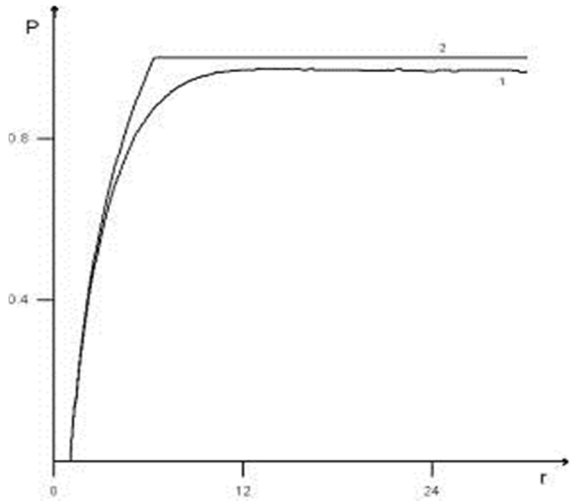



Рис.1. Точное решение уравнения диффузии (1); решение в квазистационарном приближении (2)

**2. Модель извлечения пара в режиме образования фронта кипения**. При значительном падении давления в скважине кипение воды может происходить в породах, и область, насыщенная паром формируется в прискважинной области. Предполагаем, что движение пара в области за фронтом кипения происходит в изотермическом режиме.

Выпишем необходимые уравнения.

*В области пара*: $r_c < r < R_v(t)$

$$\phi\frac{\partial \rho_v}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_v \mathbf{v}_v) = 0, \qquad P = \rho_v R T_* \tag{2.1}$$

$$\mathbf{v}_v = -\frac{k}{\mu_v}\operatorname{grad} P$$

$$T = T_*$$

*В области воды*: $r > R_v(t)$

$$\phi\frac{\partial \rho_w}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_w \mathbf{v}_w) = 0 \tag{2.2}$$

$$\mathbf{v}_w = -\frac{k}{\mu_w}\operatorname{grad} P, \quad \rho_w = \rho_{w0}\left(1+\alpha_w\left(P-P_0\right)\right)$$

$$\left(\rho C\right)_1\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{k}{\mu_w}\rho_w C_w \operatorname{grad} P\cdot\operatorname{grad} T = \lambda_1 \Delta T$$

Предполагаем, что кипение имеет фронтовой режим. На фронте кипения должны выполняться условие фазового перехода - уравнение Клаузиуса-Клайперона, которое определяет температуру кипения как функцию давления. На фронте фазового перехода должны так же выполняться условия баланса массы и энергии. Обозначая давление и температуру на фронте кипения, как $P_*$ и $T_*$, запишем полную систему условий на фронте фазового перехода

$$T_w = T_v = T_*, \qquad P_w = P_v = P_*$$

$$\ln\frac{P_*}{P_a} = A + \frac{B}{T_*}, \quad A = 12.512, \quad B = -4611.73, \quad P_a = 10^5\ Па \tag{2.3}$$

$$\rho_w\left(V-u_w\right) = \rho_v\left(V-u_v\right)$$

$$\phi\rho_w h_w\left(V-u_w\right) + \lambda_1\frac{\partial T_w}{\partial z} = \phi\rho_v h_v\left(V-u_v\right)$$

Исключая из выражений (2.1)-(2.3) скорость получим

*В области пара*: $r_c < r < R_v(t)$

$$\frac{\partial P}{\partial t} - \frac{k}{\phi\mu_v}\left(\operatorname{grad} P\right)^2 = \frac{k}{\phi\mu_v} P\Delta P \tag{2.4}$$

$$T = T_*$$

*В области воды*: $r > R_v(t)$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \kappa_1 \Delta P, \qquad \kappa_1 = \frac{k}{\phi\alpha_w\mu_w} \tag{2.5}$$

$$\left(\rho C\right)_1 \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{k}{\mu_w}\rho_w C_w \operatorname{grad} P \cdot \operatorname{grad} T = \lambda_1 \Delta T$$

На фронте кипения

$$T_w = T_v = T_*, \qquad P_w = P_v = P_*$$

$$\ln\frac{P_*}{P_a} = A + \frac{B}{T_*}, \quad A = 12.512, \quad B = -4611.73, \quad P_a = 10^5\ Па \tag{2.6}$$

$$\phi\left(1 - \frac{P_*}{\rho_w R T_*}\right) V = \frac{k P_*}{\mu_v \rho_w R T_*}\left(\operatorname{grad} P\right)_v - \frac{k}{\mu_w}\left(\operatorname{grad} P\right)_w \tag{2.7}$$

$$\phi q \rho_w V = \lambda_1 \left(\operatorname{grad} T\right)_w - \frac{k q \rho_w}{\mu_w}\left(\operatorname{grad} P\right)_w$$

Запишем систему (2.4)-(2.7) в безразмерном виде. Для этого введем следующие характерные масштабы: $r_c$ - длины, $\chi_1 / r_c$ -скорости, $r_c^2 / \chi_1$-времени, $P_0$ -давления, $T_0$ -температуры.

В итоге получим

*В области пара*: $1 < r < R_v(t)$

$$\frac{\phi\mu_v\chi_1}{kP_0}\frac{\partial P}{\partial t} - \left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)^2 = P\Delta P, \qquad \Delta = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right) \tag{2.8}$$

$$T = T_*$$

*В области воды*: $r > R_v(t)$

$$a_1\frac{\partial P}{\partial t} = \Delta P, \qquad a_1 = \frac{\chi_1}{\kappa_1}, \quad b_1 = \frac{\left(\rho C\right)_1}{\rho_w C_w}, \qquad M_1 = \frac{kP_0}{\mu_w\chi_1} \tag{2.9}$$

$$b_1\frac{\partial T}{\partial t} - M_1\frac{\partial P}{\partial r}\cdot\frac{\partial T}{\partial r} = \Delta T$$

На фронте кипения

$$T_w = T_v = T_*, \qquad P_w = P_v = P_*$$

$$\ln\frac{P_* P_0}{P_a} = A + \frac{B}{T_0 T_*}, \quad A = 12.512, \quad B = -4611.73, \quad P_a = 10^5\ Па \tag{2.10}$$

$$V = \frac{M_1\rho_w}{\phi\left(\rho_w - \rho_v\right)}\left(\frac{\rho_v}{\rho_w}\left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_v - \left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_w\right) \tag{2.11}$$

$$V = \frac{M_1}{\phi}\left(\frac{M_2}{M_1}\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_w - \left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_w\right), \qquad M_2 = \frac{C_w T_0}{q} \tag{2.12}$$

Найдем квазистационарное решение системы уравнений (2.8)-(2.11).

Как показывают оценки, коэффициент при производной по времени в (2.8) мал. Пренебрегая соответствующим членом, учитывая граничные условия, получим решение в области пара в виде.

$$P = \sqrt{\left(P^0\right)^2 + \left[P_*^2 - \left(P^0\right)^2\right]\frac{\ln r}{\ln R_v}} \qquad (2.13)$$

$$T = T_*$$

При решении системы (2.9) в области воды учтем, что $a_1$ очень малая величина. Это значит, что граница области возмущений давления движется много быстрее границы области возмущений температуры. Поэтому, для давления можно решать стационарную задачу при заданном удаленном значении $P = 1$ на заданном расстоянии $R_p$ порядка половины расстояния между скважинами. Что касается температуры, то для нее решаем следующую квазистационарную задачу

$$-\frac{b}{r}\frac{dT}{dr} = \frac{d^2T}{dr^2} \qquad (2.14)$$

$$P = P_* + \frac{(1-P_*)\ln(r/R_v)}{\ln(R_p/R_v)}, \qquad b = 1 + M_1 r\frac{\partial P}{\partial r} = 1 + \frac{M_1(1-P_*)}{\ln(R_p/R_v)}$$

Ее решение имеет вид

$$T = \begin{cases} \dfrac{1-T_*R_v^{b-1}/R_T^{b-1}}{1-R_v^{b-1}/R_T^{b-1}} - \dfrac{1-T_*}{1-R_v^{b-1}/R_T^{b-1}}\dfrac{R_v^{b-1}}{r^{b-1}}, & r \le R_T(t) \\ 1, & r \ge R_T(t) \end{cases} \qquad (2.15)$$

Потребуем интегрального выполнения нестационарного уравнения (2.9) для решения (2.15). Тогда, после несложных преобразований, для движения границы возмущений температуры получим следующий закон

$$\frac{R_T\dot{R}_T}{1-(R_v/R_T)^{b-1}}\left[\frac{1-(R_v/R_T)^2}{2} - \frac{(R_v/R_T)^{b-1} - (R_v/R_T)^2}{3-b}\right] = 1 \qquad (2.16)$$

Уравнения на границе фазового перехода после преобразования имеют вид

$$\dot{R}_v = \frac{M_1}{\phi R_v(1-\rho_v)}\frac{(1-P_*)}{\ln R_p/R_v}\left(\frac{P_*^2 - \left(P^0\right)^2}{2P_*(1-P_*)}\frac{\rho_v}{\mu_v}\frac{\ln R_p/R_v}{\ln R_v} - 1\right) \qquad (2.17)$$

$$\frac{(1-T_*)}{1-(R_v/R_T)^{b-1}} = \frac{\rho_v}{(1-\rho_v)M_2}\left(\frac{P_*^2 - \left(P^0\right)^2}{2P_*(1-P_*)}\frac{1}{\mu_v}\frac{\ln R_p/R_v}{\ln R_v} - 1\right)$$

Таким образом, получим следующие решения и уравнения.

*В области пара*: $1 < r < R_v(t)$

$$P = \sqrt{\left(P^0\right)^2 + \left[P_*^2 - \left(P^0\right)^2\right]\frac{\ln r}{\ln R_v}} \qquad (2.18)$$

$$T = T_*$$

*В области воды*: $r > R_v(t)$

$$P = P_* + \frac{(1-P_*)\ln(r/R_v)}{\ln(R_p/R_v)}$$

$$T=\begin{cases}\dfrac{1-T_*R_v^{b-1}/R_T^{b-1}}{1-R_v^{b-1}/R_T^{b-1}}-\dfrac{1-T_*}{1-R_v^{b-1}/R_T^{b-1}}\dfrac{R_v^{b-1}}{r^{b-1}}, & r\le R_T(t)\\ 1, & r\ge R_T(t)\end{cases} \tag{2.19}$$

$$\frac{R_T\dot{R}_T}{1-\left(R_v/R_T\right)^{b-1}}\left[\frac{1-\left(R_v/R_T\right)^2}{2}-\frac{\left(R_v/R_T\right)^{b-1}-\left(R_v/R_T\right)^2}{3-b}\right]=1$$

На фронте кипения

$$\dot{R}_v=\frac{M_1}{\phi R_v\left(1-\rho_v\right)}\frac{\left(1-P_*\right)}{\ln R_p/R_v}\left(\frac{P_*^2-\left(P^0\right)^2}{2P_*\left(1-P_*\right)}\frac{\rho_v}{\mu_v}\frac{\ln R_p/R_v}{\ln R_v}-1\right) \tag{2.20}$$

$$\frac{\left(1-T_*\right)}{1-\left(R_v/R_T\right)^{b-1}}=\frac{\rho_v}{\left(1-\rho_v\right)M_2}\left(\frac{P_*^2-\left(P^0\right)^2}{2P_*\left(1-P_*\right)}\frac{1}{\mu_v}\frac{\ln R_p/R_v}{\ln R_v}-1\right)$$

$$\ln\frac{P_*P_0}{P_a}=A+\frac{B}{T_0T_*},\quad A=12.512,\quad B=-4611.73,\quad P_a=10^5\,Па \tag{2.21}$$

**3. Обсуждение результатов.** Выше мы изначально предполагали наличие фронтового режима парообразования, и нашли необходимые решения и уравнения. Однако для того, что бы такой режим реализовался должны выполняться определенные условия. Каковы эти условия? Прежде всего, для того, что бы реализовался фронтовой режим парообразования не должно происходить перегрева воды. Поскольку в противном случае, это означало бы, что кипение происходит не в узком слое, который можно моделировать как границу или поверхность, а в области, толщиной которой пренебречь нельзя. В указанной области будут присутствовать обе фазы. С другой стороны, должно выполняться условие, при котором движение фронта вообще возможно. В противном случае кипение возможно только в скважине. Найдем эти условия.

Для перегрева очевидно на фронте кипения должно выполняться условие

$$\frac{dT}{dp}>\frac{dT_*}{dP_*} \tag{3.1}$$

Из (2.19) исключая радиальную координату получим, зависимость температуры от давления в области воды. Подставляя в (3.1) эту зависимость, а так же зависимость (2.21) получим условие перегрева в виде

$$\frac{M_1\left(1-T_*\right)}{1-\left(R_T/R_v\right)^{b-1}}>\frac{T_0T_*^2}{-BP_*} \tag{3.2}$$

$$b=1+\frac{M_1\left(1-P_*\right)}{\ln\left(R_p/R_v\right)}$$

Рис.2, где сравниваются зависимости температуры от давления в области воды, с аналогичной зависимостью для кривой фазового перехода, иллюстрирует эффект перегрева воды при больших проницаемостях.

На рис.3 показана характерная граница перегрева воды в окрестности скважины. Область перегрева имеет место правее от этой кривой, т.е. при больших проницаемостях.

Сравним данные по рисунку 3 с аналогичными данными в плоской модели [7]. Из [7] следует, что в плоском случае для перегрева воды требуются проницаемости порядка $10^{-16}\,м^2$. В данном случае, как это следует из рис.3, критическая проницаемость имеет порядок $10^{-14}\,м^2$, т.е. на два порядка больше.

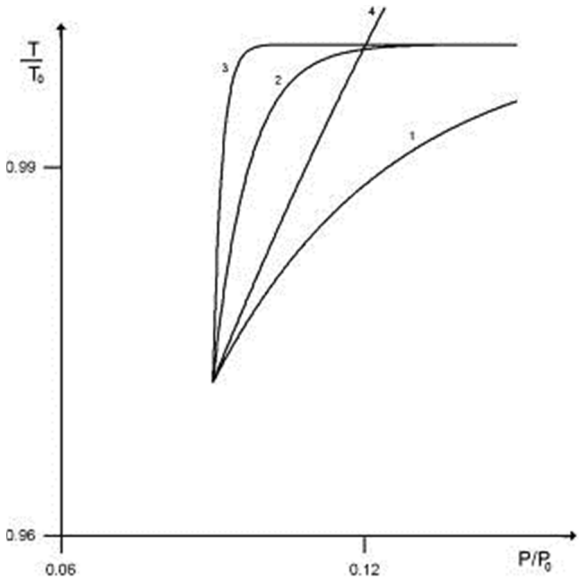



Рис.2. Изменение температуры воды (сплошная линия) и температуры фазового перехода (пунктирная линия) как функция давления

$T_0 = 450^0 K,\ \ P_0 = 8 МПа,\ P^0 = 0.7 МПа,\ \ k = 10^{-15},\ 5\cdot 10^{-15},\ 2\cdot 10^{-14}\ м^2\ (1-3)$

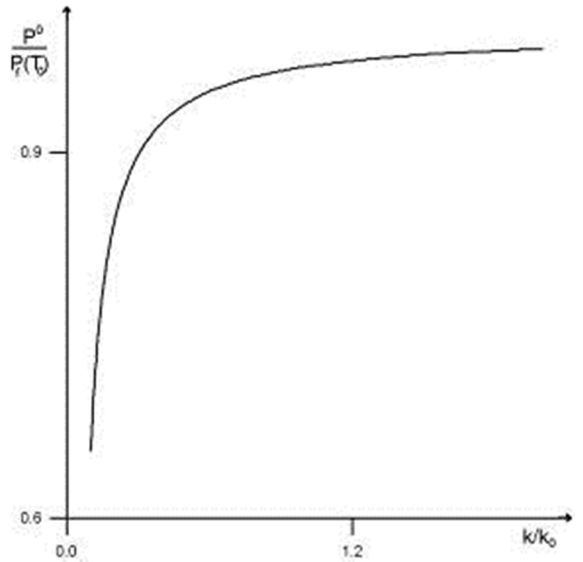



Рис.3. Граница области перегрева воды в окрестности скважины

$T_0 = 450^0 K,\ \ P_0 = 8 МПа,\ \ k_0 = 10^{-14}\ м^2$

С другой стороны для реализуемости фронтового режима парообразования в пласте, как отмечалось, должно выполняться условие возможности движения фронта, т.е. должно выполняться неравенство $\dot{R}_v > 0$. Учитывая (2.20) это означает следующее условие

$$\frac{P_*^2 - \left(P^0\right)^2}{2P_*\left(1-P_*\right)}\frac{\rho_v}{\mu_v}\frac{\ln R_p / R_v}{\ln R_v} - 1 > 0 \qquad (3.3)$$

$$\frac{\left(1-T_*\right)}{1-\left(R_v / R_T\right)^{b-1}} = \frac{\rho_v}{\left(1-\rho_v\right)M_2}\left(\frac{P_*^2 - \left(P^0\right)^2}{2P_*\left(1-P_*\right)}\frac{1}{\mu_v}\frac{\ln R_p / R_v}{\ln R_v} - 1\right)$$

Рис.4 иллюстрирует характерную кривую для предельной проницаемости, при котором движение фронта возможно.

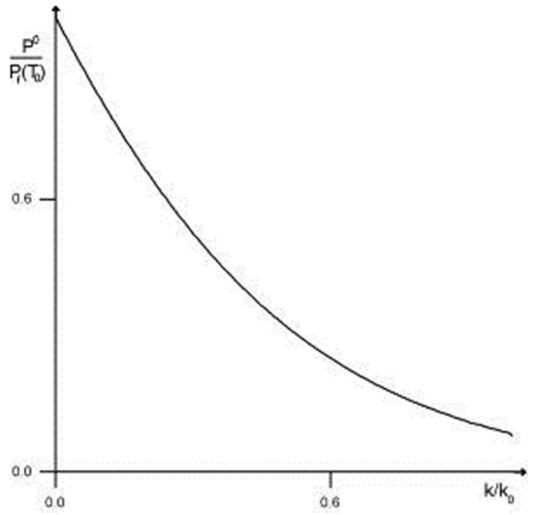



Рис.4. Граница области параметров, где имеет место фронтовой режим кипения
$T_0 = 450^0 K,\ \ P_0 = 8 МПа,\ \ k_0 = 10^{-17}\ м^2$

Если сравнить данные рис.4 с соответствующими данными плоской модели [7], то увидим, что в данном случае для движения фронта кипения требуются проницаемости меньше порядка $10^{-17}$ , т.е. критическая проницаемость, по крайней мере, на порядок меньше чем в плоском случае. Фраза «по крайней мере» связана с тем, что рис.4 дает условие возможности движения фронта на начальной стадии его развития, т.е. дает лишь необходимое условие движения фронта. Для того чтобы фронт продвинулся на значительное расстояние, могут потребоваться еще меньшие проницаемости. Это подтверждает рис.6

На рис.5 показаны области параметров, где реализуются различные режимы тепломассопереноса.

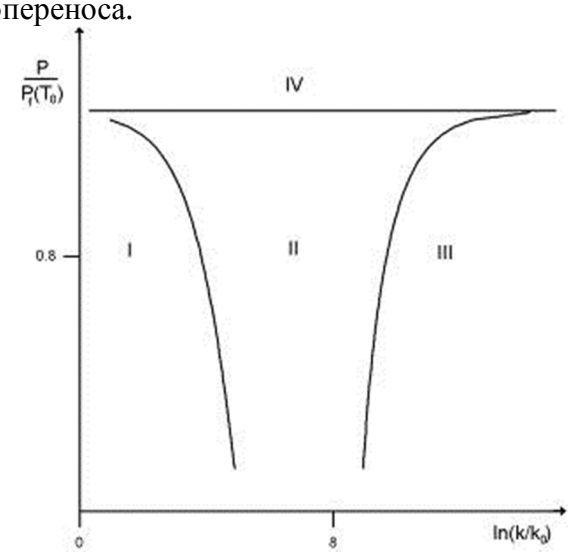



Рис.5. Области различных режимов тепломассопереноса: I- фронтовой режим парообразования; II- кипение в скважине; III- область перегрева воды; IV- извлечение теплоносителя без кипения
$T_0 = 450^0 K,\ P_0 = 8 МПа,\ k_0 = 10^{-19}\ м^2$

Рисунок 6 показывает, начальную стадию эволюции фронта кипения. Из этого рисунка следует, что при больших проницаемостях предположение о наличии фронтового режима парообразования не оправдано и фронт кипения движется обратно, прижимаясь к скважине. В последнем случае кипение возможно только в скважине.

**Заключение.** Предложена радиально симметричная квазистационарная модель извлечения пара из высокотемпературного пласта одиночной скважиной.

В данном случае, в отличие от плоской одномерной модели, система уравнений не допускает автомодельного решения. Численно-аналитические эксперименты, проведенные на основе предложенной модели, подтвердили качественные выводы о различных режимах тепломассопереноса, полученные в рамках плоской модели на основе автомодельного решения [7]. Однако критические проницаемости возникновения перегрева жидкости и возможности фронтового режима отличаются, по крайней мере, на 1-2 порядка в пользу реализации кипения в скважине.

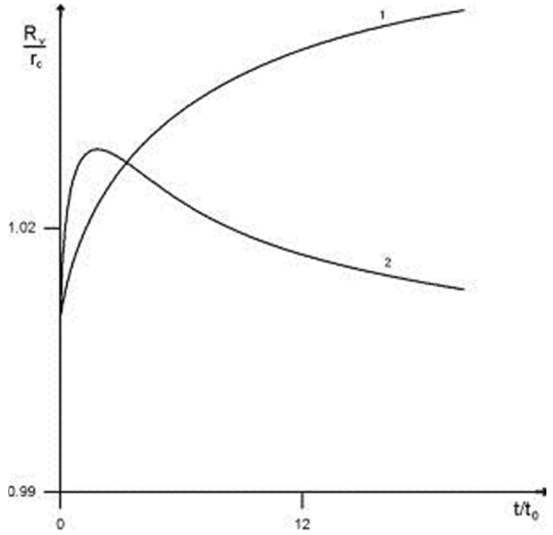



Рис.6. Фронт кипения в начальной стадии развития
$T_0 = 450^0 K,\ \ P_0 = 8 МПа,\ P^0 = 0.7 МПа,\ \ k = 2\cdot 10^{-19},\ 2\cdot 10^{-18}\ м^2 (1-2)$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№14-08-00052)

**Обозначения**

$k$ – проницаемость, м$^2$;
$k_0$ – масштаб проницаемости, м$^2$;
$P$ – давление, Па;
$P_a$ - атмосферное давление, Па;
$P_f(T)-$ давление фазового перехода, Па;
$q$ – удельная теплота парообразования, Дж/кг;
$R$ - удельная газовая постоянная пара, Дж/(моль·К);
$R_P, R_T$ - радиус областей возмущений давления и температуры соответственно, м;
$R_v$ - радиус области пара (радиальная координата фронта кипения), м;
$r$ – радиальная координата, м;
$r_c$ – радиус скважины, м;
$T$ – температура, К;
$u$ - скорость движения жидкости (газа), м/с;
$V$ - скорость движения фронта кипения, м/с;
$\mathbf{v}$ – вектор скорости фильтрации, м/с;
$\alpha$ - коэффициент сжимаемости, 1/Па;
$\lambda$ – теплопроводность, Вт/(м·К);
$\mu$ – вязкость, Н·с/м$^2$;

$\rho$ – плотность, кг/м$^3$;

$\phi$ – пористость;

$\chi$ - температуропроводность, м$^2$/с.

Нижние индексы:

0– невозмущенные породы;

1 – насыщенная водой пористая среда;

$v$ - пар;

$w$ - вода;

* - значения параметров на фронте кипения.

Верхние индексы:

0– значения параметров в скважине.

**Литература:**

1. *Elder J.* Geothermal system. New York: Acad. Press, 1981.
2. *Grant M. A., Donaldson I.J., Bixley P.F.* Geothermal reservoir engineering. New York: Acad. Press, 1982.
3. *Цыпкин Г.Г.* Математическая модель фазовых переходов вода-пар в гидротермальных пластах. Изв. РАН МЖГ. 1994. №6. С. 94-105.
4. *Alkhasov A.B., Ramazanov M.M., Aliyev R.M. Abasov G.M.* Complex heat exchange with current for phase transitions in secondary contour of geothermal power plant. Renewable energy. 2000. Vol.19. P. 155-161.
5. *O'Sullivan M.J., Pruess K., Lippmann M.J.* State of art of geothermal reservoir simulation. Geothermals. 2001.Vol.30. P.395-429.
6. *Алхасов А.Б.* Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. Москва-М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.
7. *Цыпкин Г.Г.* Течения с фазовыми переходами в пористых средах. Москва-М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009.
8. *Карташов Э.М.* Об одном классе интегральных преобразований для обобщенного уравнения нестационарной теплопроводности. ИФЖ. 2008.ТОМ 81. №1. С.123-130.

# ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ НА ГЕЛИОБИОГАЗОВОЙ УСТАНОВКЕ С ТЕПЛОВЫМ АККУМУЛЯТОРОМ

Дибиров Я.А., Искендеров Э.Г., Зейналов М.Ш.

*Филиал объединенного института высоких температур РАН*
*Махачкала, Россия, 367030, пр-т И.Шамиля 39а; e-mail: jakhya@yandex.ru*

В работе приведены результаты исследований процессов преобразования энергии на солнечной биогазовой установке (БГУ) с тепловым аккумулятором, полученных натурными испытаниями ее экспериментального образца. Исследования по выявлению динамики изменения температуры в самом субстрате и водяной рубашке вокруг биореактора БГУ выполнялись в два этапа: 1) *без теплового аккумулятора*; 2) *с фазопереходным тепловым аккумулятором*.Показания температуры с термодатчиков, установленных в БГУ, снимали и в том и в другом этапе подва раза в день в течение 22 суток.Данные дневников наблюдений показали, что в БГУ*без теплового аккумулятора* температура субстрата в течение всего периода наблюдений изменялась в пределах 31 ÷ 52 $^{o}$C, а в БГУ *с тепловым аккумулятором*температура субстрата в течение всего периода наблюдений практически не менялась и находилась в пределах 52 ÷ 54 $^{o}$C.Результаты исследований показывают, что применение теплового аккумулятора в БГУ позволяет создать в биореакторе без дополнительных энергозатрат оптимальный термический режим для термофильного процесса сбраживания со всеми отсюда вытекающими положительными последствиями.

Хотя Россия в целом обеспечена собственными запасами традиционных топливно-энергетических ресурсов,в настоящее время большая часть районов страны,в том числе и на юге страны,энергодефицитны и нуждаются в завозе топлива и поставке энергии. Сложившаяся в стране энергетическая ситуация далека от оптимальной и требуется реализация комплекса мер по повышению энергетической безопасности и снижению издержек на энергоснабжение. Немаловажную роль в решении накопившихся проблем в ближайшем будущем и в перспективе должны сыграть различные виды возобновляемых источников энергии(ВИЭ)[1].

Как во всем мире, так и в России, из всех видов использования ВИЭ в настоящее время высокими темпами развиваются высокорентабельные биогазовые технологии. Переработка любых органических отходов в биогаз требует разработки универсальной биогазовой технологии и соответствующего оборудования[2].

Анаэробное сбраживание органических отходов является сложным технологическим процессом. Для его нормального протекания необходимы оптимальные условия в реакторе: требуемая температура, отсутствие кислорода, достаточная концентрация питательных веществ, допустимый диапазон значений pH, отсутствие или низкая концентрация токсичных веществ. Необходимо также перемешивание субстрата и поддержание рабочего давления биогаза в реакторе[3].

Для широкого распространения биогазовой технологии особое значение имеют следующие факторы:

– стоимость установки;
– удельная производительность;
– полнота переработки сброженной массы и биогаза в наиболее ценные продукты по сравнению с исходным сырьем;
– эффективность в решении задач, связанных с охраной окружающей среды;

– высокая эксплуатационная надежность и простота обслуживания.

Стоимость установки в значительной степени определяется простотой ее технологической схемы и отсутствием в ней уникальных компонентов.Несмотря на то, что биогазовый реактор вносит наибольшую единичную долю в стоимость всей установки, затраты на него, как правило, не превышают 30% всех затрат на биоэнергетическую установку[2]. Вследствие этого более существенным является увеличение скорости переработки и связанное с этим уменьшение объема реактора, что позволит обеспечить необходимый экономический эффект раньше, чем произойдет существенное уменьшение затрат на комплектующее оборудование, входящее в состав биоэнергетической установки или значительное сокращение его номенклатуры в связи с существенным упрощением установок.

В последние годы опыт внедрения биоэнергетических установок за рубежом и в России свидетельствует об ускоренном развитии в биотехнологии направления интенсификации процесса метанового сбраживания и снижение за счет этого капитальных и эксплуатационных затрат.

Поддержка оптимальной температуры является одним из важнейших факторов процесса сбраживания. Метанообразующие бактерии проявляют свою жизнедеятельность в пределах температуры 0 ÷ (+70) ºС. Если температура выше, они начинают гибнуть за исключением нескольких штаммов, которые могут жить при температуре среды до +90 ºС. При минусовой температуре они выживают, но прекращают свою жизнедеятельность [4 - 6].

Скорость процесса сбраживания сильно зависит от температуры. Принципиально важным является то, что чем выше температура, тем быстрее происходит разложение и тем выше производство биогаза. Количество биогаза, которое возможно получить, будет одинаковым при достаточном количестве времени сбраживания.

Подавляющее большинство действующих в настоящее время БГУ работают при *мезофильном* режиме сбраживания при температурах 38 ÷ 42 ºС. *Психрофильный* режим работы из-за длительного времени сбраживания и небольшой производимости газа на средних широтах больше не играет столь важной роли, в то время как установки с *термофильным* режимом работы пользуются все большим спросом.

У каждого изреализованных в настоящее время в БГУ двух основных терморежимов сбраживания имеются свои достоинства и недостатки [3, 7 -9]:

1. *мезофильный режим сбраживания*:

а) <u>достоинства</u>:

- выход биогаза практически не снижается при отклонении температуры на 2 ÷ 3 $^{o}$С от оптимума;
- требуется меньше энергетических затрат на поддержание температурного режима;

б) <u>недостатки</u>:

- менее интенсивное выделение газа (продолжительность сбраживания субстрата – 25 ÷ 30 суток);
- биошлам, полученный при данном режиме не является полностью стерильным;
- наличие в полученном биогазе сероводорода.

2. *термофильный режим сбраживания*:

а) <u>достоинства</u>:

- интенсивное выделение газа;
- требуется меньше времени до полного разложения субстрата – 12 ÷ 15 суток;
- биошлам, полученный при данном режиме, является полностью стерильным и

поэтому его можно применять в качестве кормовых добавок животным или высококачественных удобрений;
- отсутствие в полученном биогазе сероводорода.
б) недостатки:
- выход биогаза значительно снижается при отклонении температуры на 1 ÷ 2 $^{o}$C от оптимума;
- требуется больше энергетических затрат на поддержание соответствующей оптимальной температуры.
Реализация термофильного режима в БГУ позволяет примерно в два раза сокращать период полного сбраживания исходного сырья по сравнению с мезофильным режимом при прочих равных условиях.

Одним из эффективных способов решения проблемы устранения необходимости дополнительных энергозатрат в БГУ с термофильным режимом сбраживания является использование в них фазопереходных теплоаккумулирующих материалов с температурой кристаллизации, соответствующей температуре оптимума термофильного процесса сбраживания.

Целью данной работы являлось исследование процессов преобразования энергии в гелиобиогазовой установке с фазопереходным тепловым аккумулятором натурными испытаниями на созданном экспериментальном образце этой автономной энергоустановкис объемом биореактора 20 л. Объем биореактора, занятого субстратом, составлял 15 л.

В качестве наружной тепловой защиты для БГУ принят инновационный жидкий теплоизоляционный материал - *Re-therm* с коэффициентом теплопроводности 0,0011 Вт/(м·К) толщиной 3 мм.

Чтобы исключить влияние теплового эффекта реакции брожения на динамику изменения температуры в биореакторе и снаружи него, в качестве субстрата использовалась уже ранее полностью сброженная масса, состоящая из 1 кг абсолютно сухого вещества тростника и 10 л воды.

Задачей первого этапа этих исследований являлось выявление изменения температуры в трех точках БГУ *без теплового аккумулятора*: в самом субстрате, и в двух точках по высоте водяной рубашки вокруг биореактора. Для этого были установлены три термодатчика в соответствующих точках.

Так как одним из главных требований, предъявляемых к любой БГУ, является создание оптимального температурного режима в биореакторе в течение всего периода сбраживания, основной целью данных исследований было выявление изменения температуры в самом субстрате в зависимости от температуры наружного воздуха и соответственно от количества поступающей солнечной энергии на гелиоприемник.

Дневник наблюдений за температурой в разных точках предлагаемой гелиобиогазовой установки и наружного воздуха приведен в табл. 1.

Как видно из табл. 1, в предложенной схеме гелиобиогазовой установки *без теплового аккумулятора* температура субстрата в течение всего периода наблюдений изменялась от 31 до 52 $^{o}$C. Отсюда следует, что возможный выход биогаза в этом случае резко снизится, т.к. при таком изменении температурного режима нормально не смогут оптимально репродуцироваться штаммы бактерий, соответствующие ни мезофильному, ни термофильному типам сбраживаний.

Задачей второго этапа исследований являлось выявление изменения температуры в тех же трех точках БГУ *с применением фазопереходного теплового аккумулятора*: в самом субстрате, и в двух точках по высоте водяной рубашки вокруг биореактора. Контейнера с теплоаккумулирующим составом

представляют собой цилиндрические емкости, изготовленных из труб нержавеющей стали диаметром 25 мм.

Таблица 1. Дневник наблюдений за температурой в гелиобиогазовой установке без теплового аккумулятора

| **Дата** | **Температура, °С** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **в субстрате** | | **в верхн.точке вод. руб.** | | **в нижн. точке вод.руб.** | | **наружного воздуха** | |
| | **09 $^{00}$** | **15 $^{00}$** | **09 $^{00}$** | **15 $^{00}$** | **09 $^{00}$** | **15 $^{00}$** | **09 $^{00}$** | **15 $^{00}$** |
| 16.07.2013 | 36 | 49 | 34 | 51 | 31 | 48 | 25 | 28 |
| 17.07.2013 | 37 | 50 | 35 | 51 | 33 | 47 | 26 | 29 |
| 18.07.2013 | 35 | 49 | 34 | 49 | 32 | 47 | 24 | 30 |
| 19.07.2013 | 35 | 51 | 35 | 52 | 32 | 49 | 23 | 25 |
| 20.07.2013 | 34 | 52 | 32 | 53 | 30 | 49 | 23 | 26 |
| 21.07.2013 | 35 | 52 | 33 | 52 | 31 | 50 | 26 | 27 |
| 22.07.2013 | 37 | 51 | 35 | 51 | 31 | 48 | 24 | 28 |
| 23.07.2013 | 35 | 52 | 33 | 53 | 30 | 48 | 25 | 27 |
| 24.07.2013 | 37 | 51 | 36 | 52 | 32 | 49 | 25 | 27 |
| 25.07.2013 | 37 | 52 | 36 | 53 | 32 | 48 | 22 | 27 |
| 26.07.2013 | 36 | 49 | 34 | 49 | 31 | 47 | 24 | 26 |
| 27.07.2013 | 35 | 50 | 33 | 51 | 30 | 47 | 25 | 27 |
| 28.07.2013 | 33 | 49 | 30 | 50 | 29 | 47 | 21 | 23 |
| 29.07.2013 | 32 | 49 | 31 | 49 | 28 | 45 | 22 | 23 |
| 30.07.2013 | 33 | 51 | 31 | 52 | 29 | 47 | 21 | 27 |
| 31.07.2013 | 34 | 48 | 32 | 48 | 30 | 45 | 24 | 26 |
| 01.08.2013 | 31 | 49 | 29 | 49 | 27 | 46 | 23 | 26 |
| 02.08.2013 | 35 | 49 | 32 | 49 | 29 | 46 | 26 | 28 |
| 03.08.2013 | 35 | 51 | 34 | 51 | 31 | 47 | 25 | 28 |
| 04.08.2013 | 33 | 52 | 32 | 53 | 29 | 48 | 22 | 24 |
| 05.08.2013 | 34 | 51 | 33 | 52 | 29 | 48 | 25 | 28 |
| 06.08.2013 | 35 | 52 | 33 | 54 | 30 | 49 | 26 | 30 |

Дневник наблюдений за температурой в разных точках предлагаемой гелиобиогазовой установки и наружного воздуха приведен в табл. 2.

Показания температуры с термодатчиков, установленных в БГУ, снимали и в том и в другом этапе в течение 22 суток.

Данные дневника наблюдений второго этапа (табл.2) показали, что применение теплового аккумулятора позволяет создать в биореакторе без дополнительных энергозатрат оптимальный термический режим для репродуцирования штаммов бактерий, соответствующих термофильному процессу сбраживания (температура субстрата практически равна 52 ÷ 54$^{o}$C).

Кроме того, отметим, что реальный процесс сбраживания протекает с выделением довольно значительной теплоты (примерно 1,5 МДж на 1 кг сухого вещества исходного сырья), что окажет только положительный эффект для сохранения заданного термофильного режима сбраживания в предлагаемой гелиобиогазовой установке.

Таблица 2. Дневник наблюдений за температурой в гелиобиогазовой установке с тепловым аккумулятором

| **Дата** | **Температура, °С** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **в субстрате** | | **в верхн. точке вод.руб.** | | **в нижн. точке вод.руб.** | | **наружного воздуха** | |
| | **09 $^{00}$** | **15 $^{00}$** | **09 $^{00}$** | **15 $^{00}$** | **09 $^{00}$** | **15 $^{00}$** | **09 $^{00}$** | **15 $^{00}$** |
| 28.08.2013 | 53 | 54 | 53 | 55 | 52 | 54 | 23 | 26 |
| 29.08.2013 | 53 | 54 | 53 | 55 | 52 | 53 | 23 | 25 |
| 30.08.2013 | 52 | 53 | 52 | 55 | 51 | 52 | 24 | 26 |
| 31.08.2013 | 52 | 53 | 53 | 54 | 52 | 52 | 24 | 25 |
| 01.09.2013 | 53 | 53 | 53 | 55 | 51 | 52 | 23 | 27 |
| 02.09.2013 | 52 | 53 | 52 | 54 | 53 | 54 | 20 | 24 |
| 03.09.2013 | 53 | 53 | 53 | 55 | 51 | 53 | 23 | 24 |
| 04.09.2013 | 52 | 53 | 53 | 54 | 51 | 52 | 23 | 25 |
| 05.09.2013 | 52 | 52 | 53 | 54 | 52 | 53 | 17 | 17 |
| 06.09.2013 | 52 | 53 | 53 | 54 | 52 | 53 | 22 | 24 |
| 07.09.2013 | 52 | 54 | 53 | 55 | 51 | 53 | 21 | 25 |
| 08.09.2013 | 52 | 53 | 53 | 55 | 52 | 53 | 19 | 24 |
| 09.09.2013 | 52 | 52 | 52 | 54 | 51 | 52 | 18 | 23 |
| 10.09.2013 | 52 | 53 | 52 | 53 | 51 | 52 | 19 | 24 |
| 11.09.2013 | 52 | 53 | 52 | 54 | 51 | 53 | 19 | 23 |
| 12.09.2013 | 53 | 53 | 53 | 55 | 51 | 53 | 21 | 23 |
| 13.09.2013 | 52 | 53 | 52 | 54 | 51 | 53 | 19 | 20 |
| 14.09.2013 | 53 | 53 | 53 | 55 | 51 | 53 | 22 | 23 |
| 15.09.2013 | 53 | 54 | 53 | 55 | 51 | 53 | 22 | 23 |
| 16.09.2013 | 53 | 53 | 53 | 55 | 52 | 53 | 20 | 25 |
| 17.09.2013 | 52 | 53 | 53 | 54 | 52 | 53 | 20 | 23 |
| 18.09.2013 | 52 | 53 | 53 | 54 | 52 | 53 | 22 | 24 |

Продолжением НИР данной темы будут продолжение натурных испытаний БГУ с применением фазопереходных тепловых аккумуляторов с целью получения параметров технологического цикла на ее созданном экспериментальном образце, в качестве исходного сырья которой будут использованы навоз КРС и ряд других органических отходов, а также на различных термальных водах для субстрата.

Планируется также получение результатов качественного и количественного анализа полученного биогаза и определение значения теплоты его сгорания.

**Заключение.** В результате проведенных НИР получены результаты экспериментальных данных процессов преобразования энергии в гелиобиогазовой установке с тепловым аккумулятором. На первом этапе выявление динамики изменения температуры в БГУ проведено на ее экспериментальном образце *без теплового аккумулятора*, а на втором этапе – на том же образце с *фазопереходным тепловым аккумулятором*. Для этого в режиме реального времени снимались показания температур с трех термодатчиков, установленных

в самом субстрате и водяной рубашке вокруг биореактора, в два раза сутки в течение 22 дней. Для исключения влияния теплового эффекта реакции брожения исходного сырья на динамику изменения температуры в БГУ в качестве субстрата использовалась уже ранее полностью сброженная масса тростника с 90 - процентной влажностью.

Выявлено, что в гелиобиогазовой установке *без теплового аккумулятора* температура субстрата в течение всего периода наблюдений изменялась в пределах 31 ÷ 52 $^{o}$C, откуда следует, что возможный выход биогаза в этом случае резко снизится, т.к. при таком разбросе температур не смогут оптимально репродуцироваться штаммы бактерий, соответствующие ни мезофильному, ни термофильному типам сбраживаний.

Результаты наблюдений второго этапа показали, что температура субстрата в течение всего периода наблюдений практически не менялась и находилась в пределах 52 ÷ 54 $^{o}$C. Отсюда следует, что применение теплового аккумулятора позволяет создать в биореакторе без дополнительных энергозатрат оптимальный термический режим для репродуцирования штаммов бактерий, соответствующих термофильному процессу сбраживания.

Внедрение предложенной гелиобиогазовой установки с фазопереходным тепловым аккумулятором позволит, используя только энергию солнечной радиации, реализовать в создаваемых для любого потребителя БГУ термофильный режим сбраживания со всеми вытекающими отсюда положительными последствиями.

**Литература:**

1. *Попель О.С., Фортов В.Е.* Возобновляемые источники энергии в мире и в России // Материалы VI Школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна. Пленарн. докл. Махачкала, 2013. – С. 4 - 15.
2. *Панцхава Е.С., Шипилов М.М., Пауков А.П., Ковалев Н.Д.Биогаз* – высокорентабельное топливо для всех регионов России. //Журн. «Новости теплоснабжения», №1, 2008. - С.
3. *Давыдов М.С., Беренгартен М.Г., Вайнштейн С.И.* Повышение энергетической эффективности производства биогаза методом анаэробного сбраживания отходов крупного рогатого скота // Журн. «Альтернативная энергетика и экология» № 10, (90) 2010. – С 73 – 78.
4. *Василов Р.Г.* Биогаз: мировой опыт и перспективы в России // Журнал промышленного, научно-технического и экономического развития. – 2009, №3.
5. http://www.files.deal.by/15934_biogaz_posobie.rtf. Биогазовые установки: Основы биогазовой технологии.
6. http://www.caresd.net/img/docs/3805.pdf. Некрасов В.Г. «Микробиологическая анаэробная конверсия биомассы».
7. http://www.londonswineconferens.ca/proceedings/2007/LSC2007_HHouse.pdf Harold House, P.Eng. ALTERNATIVE ENERGY SOURSES – BIOGAS PRODUCTION.
8. http://www.solidwaste.ru/publ/view/34.htmlКалмыкова Ю., Жирков В. Твердые бытовые отходы. Утилизация и переработка бытовых отходов. Вторичное сырье. – Основы производства биогаза.
9. http:www.hghltd.yandex.net/yandbtm Шаланда А.В. Микробиологические основы получения биогаза в биогазовых установках.

# СОСТОЯНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ В ДАГЕСТАНЕ

Дибиров М.Г., Дибирова М.М.

*Филиал объединенного института высоких температур РАН*
*Махачкала, Россия, 367030, пр-т И.Шамиля 39а; e-mail: magdib48@mail.ru*

В данной работе приводится краткий анализ состояния использования возобновляемых источников энергии в Дагестане. Филиалом Объединенного института высоких температур РАН совместно с Научно-производственным предприятием «РЕСУРС-М» разработаны и производятся плоские солнечные коллекторы с широким использованием современных полимерных материалов. На их базе производятся и исследуются солнечные тепловые установки бытового и промышленного назначения. Также разработаны и исследуются в натурных эксплуатационных условиях водяные насосы, использующие энергию ветра и биогазовые установки индивидуального назначения. Трехлетний опыт эксплуатации солнечных установок и ветронасосов показали их высокую энергетическую эффективность и надежность в работе.

Возможности использования экологически чистой и повсеместно доступной возобновляемой энергии привлекают все большее внимание. В соответствии с прогнозами уже в течение ближайших 15-20 лет возобновляемые источники энергии (энергия Солнца, ветра, биомассы) должны занять заметное место в мировом энергетическом балансе, обеспечивая замещение истощающихся запасов органического топлива и экологическое оздоровление окружающей среды [1].

Солнечные тепловые установки могут быть использованы для отопления и горячего водоснабжения любых жилищно-коммунальных, сельскохозяйственных и промышленных зданий и сооружений, расположенных в благоприятных климатических условиях, т.е. в районах, где наблюдается относительно большое число солнечных дней в году. Солнечные установки уже находят широкое коммерческое применение во многих странах мира. Они используются для нагрева воды в бассейнах, для горячего водоснабжения индивидуальных и коллективных потребителей, отопления зданий, сушки сельскохозяйственной продукции.

Наиболее благоприятными для использования солнечной энергии регионами России являются Северный Кавказ, Краснодарский и Ставропольский края. Годовое поступление солнечной энергии на горизонтальную поверхность в этих регионах колеблется от 1280 до 1870 квтч на 1кв.м. в год, а продолжительность солнечного излучения составляет от 2000 до 3000 часов в год. Суммарное количество солнечной энергии, поступающей на горизонтальную поверхность в Астраханской области, Ставропольском и Краснодарском краях почти в 1,5 раза больше, чем в Швеции, где солнечную энергию стали широко использовать для нужд теплоснабжения [2].

Простейшим и наиболее дешевым способом использования солнечной энергии является нагрев бытовой воды в плоских солнечных коллекторах. Солнечный коллектор предназначен для нагрева жидкости (воды, антифриза и т.д.) за счет преобразования солнечной энергии. Может использоваться для горячего водоснабжения и отопления индивидуальных домов усадебного типа, сельхоз объектов, строительных объектов, подогрев воды в бассейнах и т.д. Расчеты, выполненные нами в целях определения производительности и

экономической эффективности солнечных коллекторов в климатических условиях Дагестана, показывают достаточно высокую их эффективность.

Годовая тепловая производительность 1кв.м солнечных коллекторов в горной зоне Дагестана составляет 1260квтч в год [3]. Капитальные затраты на солнечные установки составляют около 7000 руб на 1кв.м., включая стоимость тепловых аккумуляторов, вспомогательного оборудования, монтажных и пуско-наладочных работ. Ежегодные эксплуатационные затраты практически отсутствуют. Если сравнить стоимость тепловой энергии, вырабатываемой солнечными установками, со стоимостью тепловой энергии, вырабатываемой газовыми котельными ( которая составляет не менее 2руб/квтч, включая затраты на газ, на электроэнергию, на эксплуатацию и на амортизацию), то 1кв.м солнечной установки производит энергии на 2520руб в год. При этом срок окупаемости составляет менее 3лет. В равнинной зоне Дагестана (Махачкала) наблюдается меньшая продолжительность солнечного сияния в зимний период года и большая (чем в горной зоне) – в летний период. Расчетные значения годовой производительности солнечных тепловых установок равнинной зоне находятся в пределах 1150-1350квтч. на 1кв.м. в год. Срок окупаемости солнечных тепловых установок в равнинной зоне Дагестана также не превышает 3 года, что показывает перспективность использования солнечных тепловых установок как для горячего водоснабжения и частичного отопления крупных объектов.

В настоящее время ФОИВТ РАН и НПП «РЕСУРС-М» разработали и производят солнечные коллекторы с широким использованием современных полимерных материалов [3]. В связи с тем, что при изготовлении этих коллекторов широко используются современные полимерные материалы, они отличаются от аналогов небольшим весом (всего11кг. против 20-25кг на 1кв.м.) и низкой стоимостью (не более 4000руб. за 1 кв.м.). По своим теплотехническим характеристикам они не уступают лучшим аналогам производства России и СНГ.

Рис.1. Внешний вид коллекторов в солнечных водонагревательных установках СВУ-80 (слева) и СВУ-200 (справа)

Внешний вид коллекторов производства НПП «РЕСУРС-М» показан на рис.1.

Коллекторы имеют следующие характеристики:

-габаритные размеры 1500x700x57
-вес сухой 11кг
-рабочее давление 0,6Мпа
-эффективность 0,75

На базе этих коллекторов производится достаточно разнообразный спектр солнечных тепловых установок.

Солнечная водонагревательная установка СВУ-80 (рис.1, слева) предназначена для нагрева воды в бытовых целях в летний период года. Может использоваться для горячего водоснабжения дач, индивидуальных домов усадебного типа, сельхоз объектов, строительных объектов и т.д. Технические характеристики установки:

-габаритные размеры, (м) 2,00x1,20x1,00
-площадь коллектора, (кв.м.) 1,0
-вес (сухой), (кг) 35
-объем аккумулятора тепла, (л) 80
-производительность в солнечный день (л) 80 (гор. вода с Т=60-70 $^0$С)

Солнечная водонагревательная установка СВУ-200 (рис.1, справа) предназначена для нагрева воды в бытовых целях. Используется как автономная (индивидуальная) душевая установка, для горячего водоснабжения жилых домов усадебного типа и отдаленных бытовых объектов (фермы, строительные площадки и т.д.). Установка функционирует автономно при наличии постоянного напора холодной воды на входе, уход и обслуживание установки заключается только в удалении пыли с поверхности коллекторов примерно 1 раз в месяц. Установка имеет первичный замкнутый контур «коллектор-аккумулятор», заполненный антифризом, поэтому работает и в зимний период года при наличии солнечных дней. Характеристики установки:

-площадь поверхности коллекторов, (кв.м.) 3
-производительность, (л/день) 200
-температура воды, ( $^0$С) 65-75
-вес (без воды), (кг) 130
-количество антифриза в первичном контуре, (л) 5
-габариты, (м) 2,90x2,40x2,40

Солнечная установка ССТ-14 (рис.2, слева) предназначена для теплоснабжения (отопления и горячего водоснабжения) жилых и производственных помещений. Установка состоит из двух основных частей: коллекторов и аккумулятора тепла. Коллекторы могут устанавливаться как на крыше здания, так и во дворе. На рис 4 показана установка в варианте установки коллекторов на крыше. Бак-аккумулятор, как правило, устанавливается в помещении. Имеет два циркуляционных контура: первичный контур «коллектор-аккумулятор» заполнен антифризом и передает тепло от коллекторов в бак-аккумулятор, второй контур отбирает тепло из бака-аккумулятора для нагрева холодной воды. Циркуляция теплоносителя в первичном контуре осуществляется с помощью насоса. Бак-аккумулятор имеет особую конструкцию, позволяющую нагревать воздух, который с помощью вентиляторов подается в отапливаемые помещения. Установка работает в полностью автоматическом режиме, контролируя температуру в коллекторах, в аккумуляторе и в помещениях. Установка имеет следующие технические характеристики:

-площадь коллекторов, (кв.м) 14
-емкость бака-аккумулятора, (л) 1000
-тепловая производительность в солнечный день,(кВтч) 80

Рис.2. Солнечные тепловые установки ССТ-14 (слева) и СТУ-100 (справа)

Солнечная тепловая установка СТУ-100 (рис.2, справа) предназначена для теплоснабжения промышленных и сельскохозяйственных предприятий (нагрев битума, сушка лесопиломатериалов, сельхозпродукции, строительных материалов и т.д.). В данном случае установка служит для подогрева битума на одном из асфальтобетонных заводов Дагестана. Установка состоит из солнечных коллекторов и теплообменника решеточного типа. Коллекторы устанавливаются на ровной горизонтальной площадке в несколько рядов, а теплообменник – на дне битумохранилища (или сушильной камеры). Установка не имеет аккумулятора тепла. Коллекторы и теплообменник образуют замкнутый циркуляционный контур, заполненный теплоносителем, в зависимости от сезонности работы, водой или антифризом. Циркуляция теплоносителя по коллекторам и теплообменнику осуществляется с помощью насоса автоматически в зависимости от заданного режима. В случае повышенных технологических требований, не допускающих перерывов в суточной работе установки, предусмотрено использование дополнительного дублирующего источника тепла, работающего на газе или от электроэнергии. Установки имеет следующие характеристики:

-площадь коллекторов, (кв.м) 100
-поверхность теплоотдачи теплообменника, (кв.м) 30
-тепловая мощность в солнечный день, (кВт) 60

Солнечная водонагревательная установка СВУД-150 (рис.3) предназначена для нагрева воды в бытовых целях. Используется как автономная (индивидуальная) душевая установка или для горячего водоснабжения жилых домов усадебного типа и отдаленных бытовых объектов (фермы, строительные площадки и т.д.). Установка функционирует автономно при наличии постоянного напора холодной воды на входе, уход и обслуживание установки заключается только в удалении пыли с поверхности коллекторов примерно 1 раз в месяц. Установка имеет первичный контур «коллектор-аккумулятор», заполненный антифризом, поэтому работает и в зимний период года при наличии солнечных дней. Кабина установки имеет цилиндрическую форму и изготовлена из сотового поликарбоната. Кабина оборудована смесителем, вешалкой, полочкой для приборов, решеткой под ноги. Характеристики установки:

-площадь поверхности коллекторов, (кв.м) 2
-производительность, (л/день) 150
-температура воды,( $^0$C) 65-75
-вес (без воды), (кг) 80

-количество антифриза в первичном контуре, (л) 3,5
-материал кабины сотовый поликарбонат
-срок службы 15лет

Рис.3. Солнечная душевая установка СВУД-150

В последнее время больше внимания уделяется использованию энергии ветра для решения проблем водоснабжения отдаленных объектов сельскохозяйственного назначения [4]. Нами разработаны и производятся водоподъемные установки, использующие энергию ветра. Ветронасосная установка ВН-1 предназначена для подъема воды с глубины и подачи её на высоту с помощью ветровой энергии. На рис. 4 показан ветронасос ВН-1. Ветронасос ВН-1 имеет следующие технические характеристики:

-мощность установки, вт 500
-диаметр ветроколеса, м 2,30
-количество лопастей 3
-высота мачты, м 8
-производительность, л/час 1000-1500
-глубина всасывания, м до 8
-высота подачи, м до 40
-номинальная скорость ветра, м/сек 5
-рабочие скорости ветра, м/сек 3-25

Принцип работы ветронасоса заключается в следующем: при достижении скорости ветра 3 и более м/сек ветроколесо начинает вращаться. Вращательное движение вала ветроколеса преобразуется в возвратно-поступательное движение, которое через тягу передается на диафрагменный (или поршневой) насос, установленный у основания мачты ветронасоса. При очень сильных (штормовых) ветрах ветроколесо становится под углом к направлению ветра, скорость вращения ветроколеса при этом уменьшается, т.о. производится автоматическое регулирование оборотов ветроколеса. Ветронасос имеет и ручной тормоз для принудительной остановки ветроколеса в случае необходимости, например, при проведении профилактических работ.

Рис.4. Ветронасос ВН-1

Одним из перспективных видов возобновляемых источников энергии являются биогазовые установки, работающие на принципе разложения органических отходов в результате жизнедеятельности анаэробных бактерий. Нами разработана и производится биогазовая установка (рис.5) для газоснабжения индивидуальных потребителей (фермеров, сельских жителей и т.д.). Установка состоит из бака-реактора, насоса для подачи сырья, газонакопителя, электронагревателя для первоначального подогрева реактора. Бак-реактор представляет собой теплоизолированный цилиндрический бак из пластика, объемом 3000л. Снаружи бак обшит листовым металлом. Конструкция биогазовой установки предусматривает возможность перемешивания биомассы, подогрев биомассы до необходимого значения и поддержание температуры в пределах, требуемых для оптимального режима брожения биомассы. Объем газонакопителя – 1 куб.м. Внешний вид биогазовой установки приведен на рис.5.

**Технические характеристики биогазовой установки БГУ-3:**

-объем реактора, $м^3$ 3,0
-материал реактора полипропилен
-материал теплоизоляции минвата
-коэфициент теплопотерь реактора, вт/град 30
-материал обшивки сталь листовая

Биогазовая установка БГУ-3 предназначена для анаэробной переработки отходов животноводчества. Образующийся в результате анаэробного сбраживания навоза горючий газ поступает в газонакопитель и, далее, к потребителю. Процесс сбраживания происходит в мезофильном режиме, т.е. при температуре 20-40 $^oC$.

Анализ состояния использования возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в Дагестане, опыт эксплуатации разработанных образцов оборудования ВИЭ и их теплотехнические, энергетические и экономические параметры показывают перспективность этих установок и экономическую целесообразность их широкого применения в народном хозяйстве Дагестана.

Рис.5. Биогазовая установка БГУ-3

**Литература:**

1. *Фортов В.Е., Попель О.С.* Энергетика в современном мире // г.Долгопрудный, ИД «Интеллект». 2011г.
2. *Фрид С.Е., Коломиец Ю.Г.* Эффективность и перспективы использования различных систем солнечного нагрева воды в климатических условиях Российской Федерации // Теплотехника, 2011г. №11.
3. *Дибиров М.Г., Амадзиев А.М.. Дибирова М.М.* Новые материалы для солнечных коллекторов // Пищевая промышленность. 2008г. №11.
4. *Алхасов А.Б.* Возобновляемая энергетика // Москва, Физматлит, 2010г.

# АВТОМАТИЗАЦИЯ ВЫБОРКИ ДАННЫХ ВЕТРОМОНИТОРИНГА С СЕРВЕРА «ПОГОДА РОССИИ»

Кобзаренко Д.Н.

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

Рассматриваются подходы к автоматизации процессов съема, обработки и анализа данных ветромониторинга с сервера «Погода России», которые выполняются с помощью специально разработанного для этих целей программного обеспечения. Его функциональные возможности демонстрируются на примере данных по Дагестану.
**Ключевые слова**: ветромониторинг, автоматизация выборки данных.

**Введение**. Задача подсчета ресурсов ветровой энергии с целью определения территорий наиболее перспективных для их промышленного использования требует наличие исходных данных. Основными исходными данными для такого определения являются временные ряды распределения скоростей и направлений ветра в различных географических точках. Чем плотнее при этом данные покрывают изучаемую территорию, тем более надежными получаются результаты анализа. Для расчета удельной мощности и удельной энергии ветра необходимо также знать температуру окружающей среды [1].

Во многих публикациях, 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 этой 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. Однако при этом в текущей базе данных не получить информацию по конкретным годам, месяцам и дням не представляется возможным.

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., в качестве исходных данных необходимо использовать 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 безвозмездно (в режиме свободного доступа) скачать на сервере «Погода России» [4] в Интернет. В разделе «Архив погоды» содержатся ссылки на архивы метеорологических данных от почти 5000 метеостанций по всему миру, начиная с декабря 1998 года. Для каждой интересующей пользователя метеостанции можно получить текстовый файл (определенного формата) со всеми метеорологическими параметрами по временной выборке, либо за весь имеющийся период.

Использование данных сервера «Погода России» для последующих расчетов и составления ветроэнергетического кадастра в региональном масштабе предполагает решения ряда задач, решение которых требует использования

подобных методов статистической обработки данных и современных средств автоматизации этих процессов.

Необходимость решения некоторых задач обусловлена тем обстоятельством, что во многих временных рядах имеются пробелы в измерениях различной длительности, а также тем, что иногда во временных рядах встречаются некорректные значения измеряемых параметров. Решение таких задач предполагает:

- определение метеостанций, имеющих отношение к исследуемому региону;
- получение текстовых файлов с данными этих метеостанций за весь временной период;
- предварительная обработка данных - выборка временных рядов интересующих пользователя 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 представленного перечня задач было разработано рассматриваемое в данной работе специализированное программное обеспечение, которое позволяет оперативно и точно выполнить работы по отбору данных ветромониторинга с сервера «Погода России».

**1. Инженерия программного обеспечения**. Рассмотрим вопросы, связанные с проектированием программного обеспечения средства автоматизации выборки данных ветромониторинга с Сервера «Погода России». К ним относятся: структура базы данных, формат данных, организация работы с данными, функциональная и интерфейсная части программного обеспечения.

**Структура базы данных**. Для объединения данных ветромониторинга в единую форму, удобную для работы, разработана иерархическая структура базы данных (рис.1).

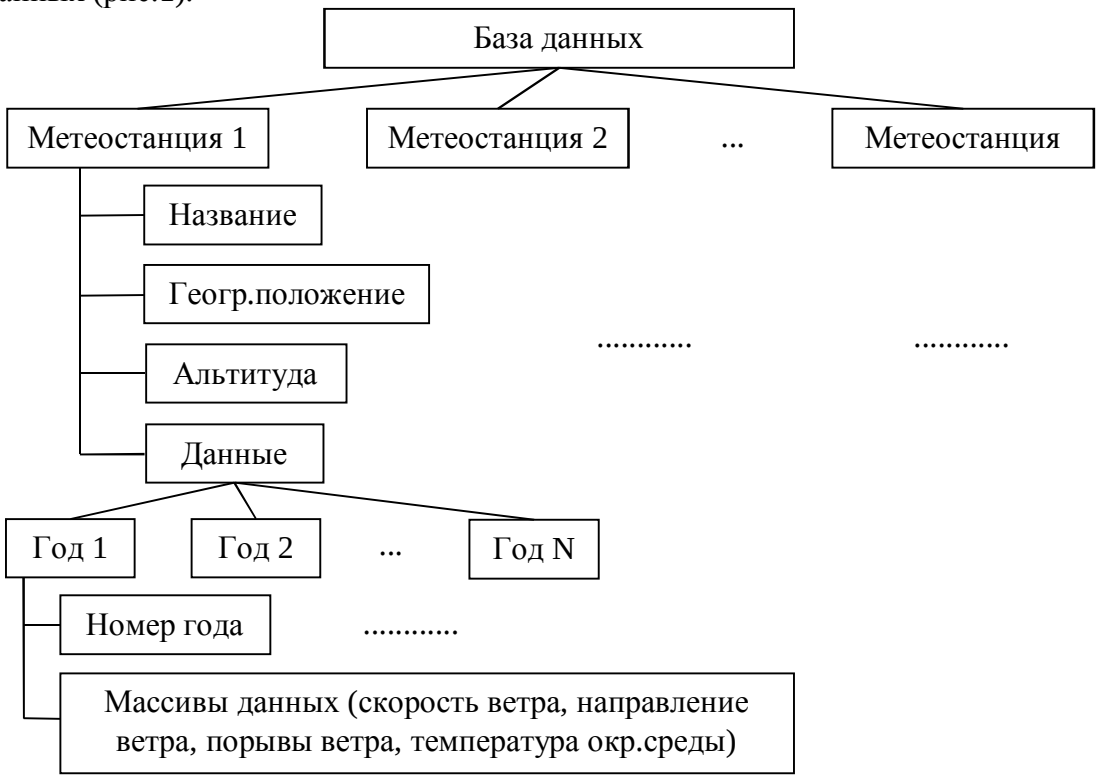



Рис.1. Структура базы данных ветромониторинга

На самом верхнем уровне иерархии данные рассматриваются как единое целое. Уровнем ниже идет разделение по метеостанциям. Для уровня «метеостанция» имеются поля, описывающие: название станции, координаты географического положения, значение альтитуды и данные. Данные разделяются по годам, что представляет собой последний уровень иерархии. Для уровня иерархии «год» имеются поля, описывающие: номер года и массивы данных, хранящие значения четырех интересующих нас параметров.

**Формат данных БД**. Для хранения данных на жестком диске в соответствии с разработанной структурой БД разработан двоичный формат файла. Первые 6 байт в фале хранят *ASCII*-коды символов «*WindDB*» представляющих собой идентификатор файла. Следующие 4 байта являются целым числом $N$ – количество метеостанций. В остальной части файла хранятся $N$-блоков данных для всех имеющихся в базе метеостанций.

Блок $i$-ой метеостанции состоит из следующей последовательности данных: название станции в *ASCII*-строка (размер зависит от длины), широта (4 байта – вещественное), долгота (4 байта – вещественное), альтитуда (4 байта – целое), количество лет (4 байта – целое). Далее следует $M$ – блоков данных, хранящих информацию по годам для $i$-й метеостанции.

Блок $j$-го года состоит из следующей последовательности данных: номер года (2 байта целое), массив данных о скоростях ветра (5952 байт), массив данных о направлениях ветра (5952 байт), массив данных о порывах ветра (2976 байт) и массив данных о температуре (2976 байт).

Длины массивов определены из следующих соображений. Для удобства расчетов доступа к данным длина всех 12 месяцев принята равной 31 день. Максимальное количество измерений в день равно 8, через каждые три часа (на основе информации сервера «Погода России»). Итого 31 * 12 * 8 = 2976 измерений в году. Для хранения значения скорости ветра используется 2 байта: старший байт – целая часть, младший – дробная. Для хранения значения направления ветра (значения в диапазоне 0-355) также используется 2 байта. Для хранения значения порыва ветра с точностью до 1 м/с и значения температуры окружающей среды с точностью до 1°С достаточно 1 байта.

**Управление БД**. Реализация функционала управления базой данных выполнена на основе объектно-ориентированного подхода. В среде программирования *Delphi* разработаны три управляющих класса.

Класс *TWindProc* управляет базой данных, как единым целым. В свойствах класса содержится информация о количестве метеостанций, временном диапазоне (годы) данных. Функционал класса состоит из функций: чтения БД из файла, записи БД в файл и импорта данных из группы файлов сервера «Погода России». Через векторное свойство класса *Stations[i]* осуществляется доступ к управлению данными для $i$-й метеостанции. Это свойство является экземпляром класса управления данными метеостанции – *TWindStation*.

В свойствах класса *TWindStation* содержится информация о параметрах метеостанции. Имеется функция добавления нового календарного года к данным по текущей метеостанции. Через векторное свойство *Years[Number]* класса осуществляется доступ к управлению данными для *Number*-го календарного года. Это свойство является экземпляром класса управления данными календарного года – *TWindYear*.

В свойствах класса *TWindYear* содержится информация о номере года и о том, является ли год високосным. Через векторные свойства класса *Speeds[Month, Day, Num], Directions[Month, Day, Num], Gusts[Month, Day, Num], Tempers[Month,*

*Day, Num]* осуществляется доступ к данным по скоростям ветра, направлениям ветра, порывам ветра и температуре окружающей среды месяца *Month*, дня *Day*, измерения *Num*. Также в этом классе имеются свойства и методы для выполнения статистического анализа данных в рамках текущего года.

В рамках **функциональной части ПО** разработан класс *TDiagram*, выполняющий графическое построение так называемых диаграмм полноты данных, подробно описываемых далее в текущей статье.

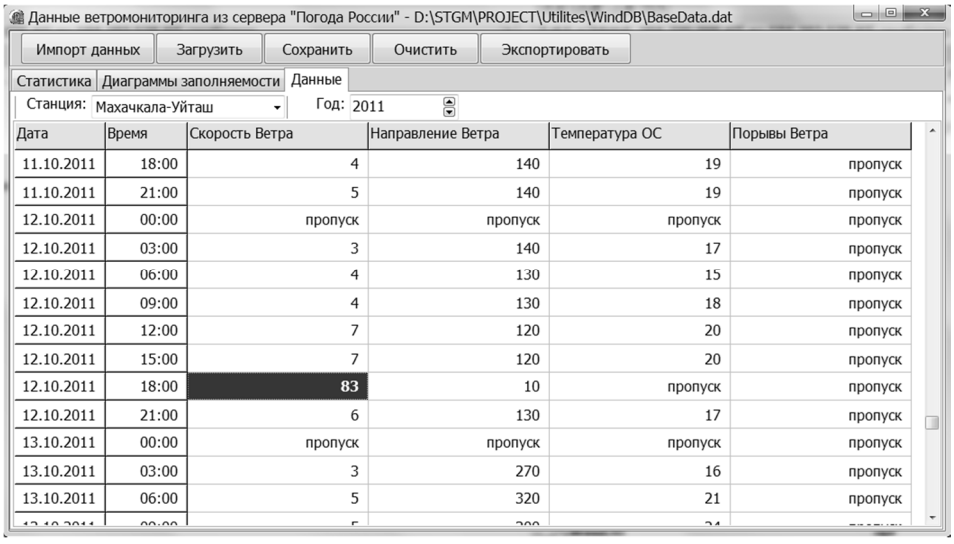
**Интерфейсная часть ПО** разработана с применением стандартных средств среды программирования *Delphi*. Имеются возможности табличного и графического представления данных ветромониторинга и набор кнопок для управления программой.

Работа программного обеспечения далее описывается применительно к территории Республики Дагестан.

**2. Импорт данных с сервера «Погода России»**. Для исследования распределения ресурсов энергии ветра в Дагестане нами были выбраны 10 метеостанций, находящиеся на его территории. К их числу относятся: Ахты, Буйнакск, Дербент, Кизляр, Кочубей, Махачкала-Уйташ, Сергокала, Хасавюрт, Южно-Сухокумск, о.Тюлений и еще 9 метеостанций, расположенных 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.

Исходные данные с сервера «Погода России» в виде группы текстовых файлов с помощью опции «Импорт» были импортированы в базу данных.

**3. 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.


Данные ветромониторинга из сервера "Погода России" - D:\STGM\PROJECT\Utilites\WindDB\BaseData.dat

Импорт данных | Загрузить | Сохранить | Очистить | Экспортировать

Статистика | Диаграммы заполняемости | Данные

Станция: Махачкала-Уйташ  Год: 2011

| 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

На следующем этапе выполняется просмотр всех данных по метеостанциям и годам в табличном виде (рис.2) на выявление и исправление некорректных значений. Некорректными значениями скорости ветра в контексте данной работы считаем значения соответствующие явно не реальной скорости в данный период времени и, в частности, ее не реально большое значение по отношению к соседним значениям временного ряда. Анализ всех имеющихся у нас данных по Дагестану показал, что во всех некорректных значениях

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.

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.

Так как просмотр всех данных трудоемкий процесс, было решено предоставить пользователю корректировать значения в полуавтоматизированном режиме. Согласно шкале Бофорта ветер со скоростью выше 20м/с – является девятибалльным штормом (более 32 м/с – ураган в максимальные 12 баллов). Исходя из этого, определена формула логического выражения *R*, принимающего значение ИСТИНА в случае, когда текущее значение скорости ветра $V_i$ попадает под подозрение как некорректное:

$$R(i) = (V_i > 20) \text{ И } (V_i/V_{i-1} > 2) \text{ И } (V_i/V_{i+1} > 2) \quad (1)$$

где $V_{i-1}$ – предыдущее показание скорости ветра, $V_{i+1}$ – последующее показание скорости ветра.

Алгоритм полуавтоматизированной корректировки значений следующий. Для всех значений скорости ветра в базе данных выполнить: если *R(i)* = ИСТИНА, то всплывает диалоговое окно, в котором указываются: текущее, предыдущее и последующее значения скоростей ветра, и предлагается отредактировать текущее значение. Право выбора: «редактировать» или «пропустить» остается за пользователем.

**4. 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 выборкой по годам, «Среднегодовая» с выборкой 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.

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».

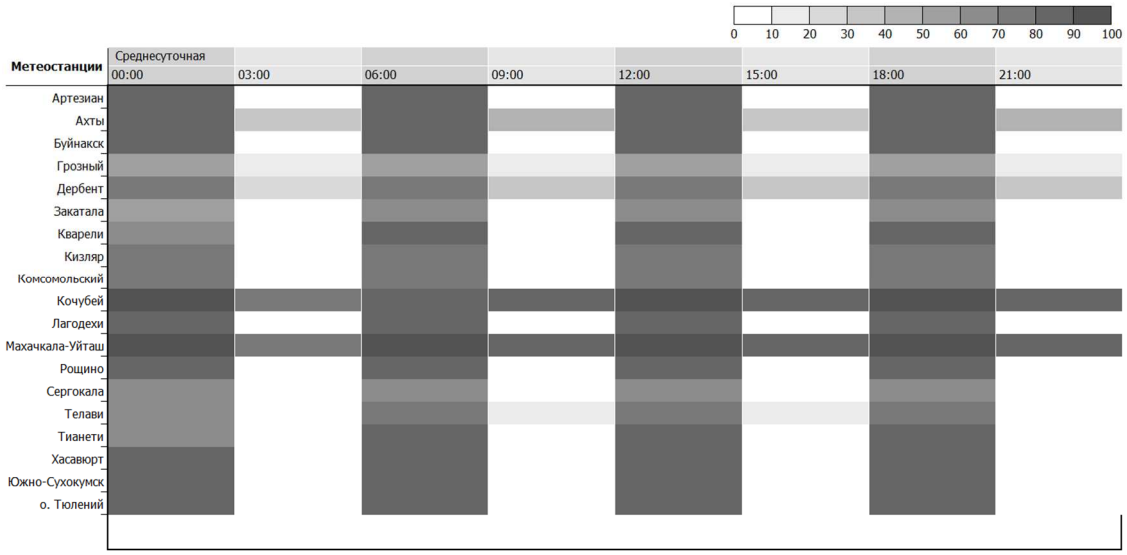



Рис.3. Среднесуточная диаграмма полноты данных по скорости ветра за весь временной период

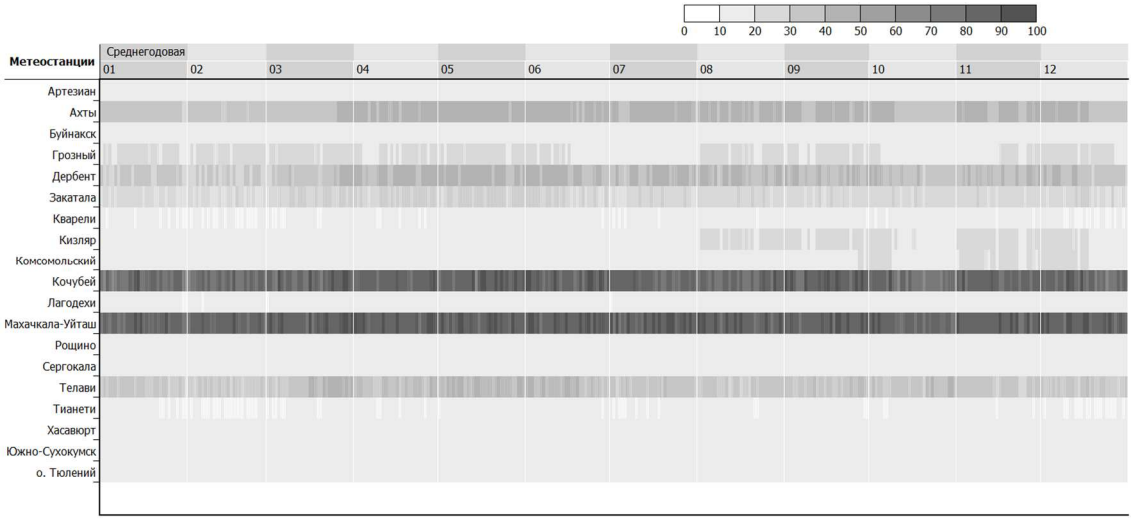



Рис.4. Среднегодовая диаграмма полноты данных по скорости ветра за весь временной период

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.

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.

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.

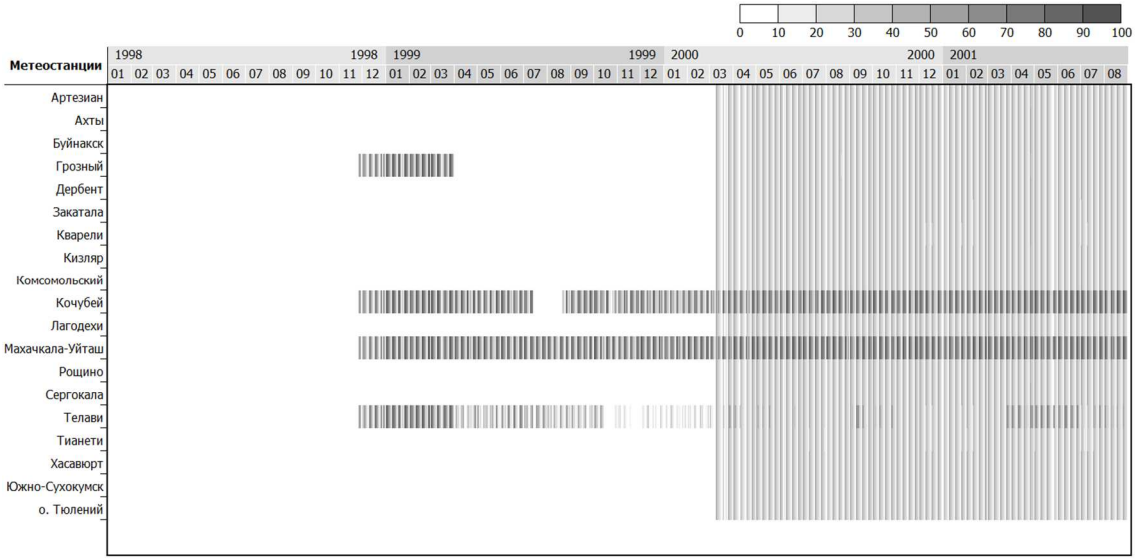



Рис.5. Диаграмма полноты данных по всему временному периоду (часть 1)

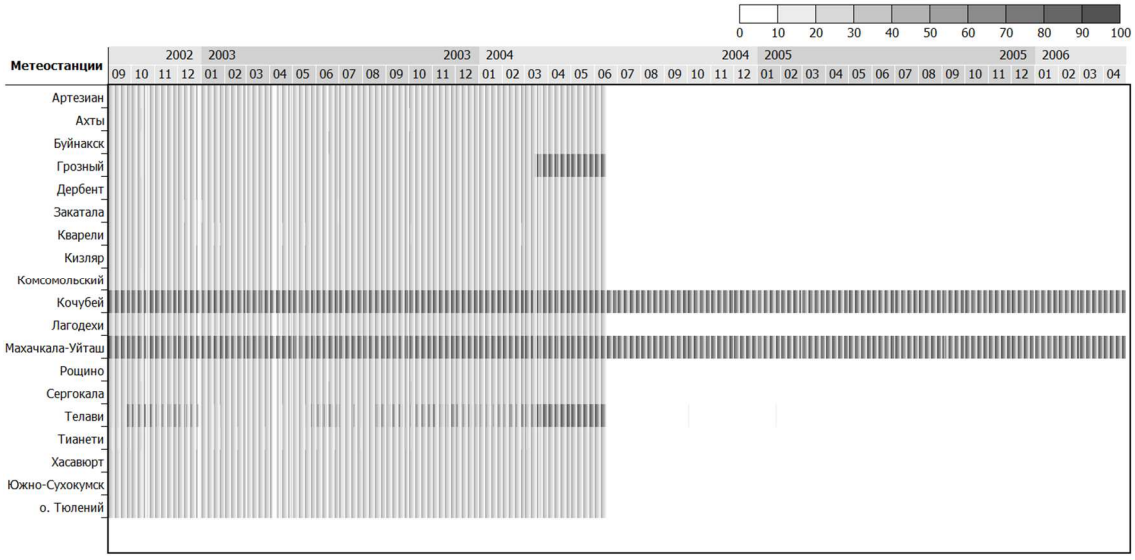



Рис.6. Диаграмма полноты данных по всему временному периоду (часть 2)

На приведенных выше рисунках показаны диаграммы полноты значений по параметру «скорость ветра». Сопоставив 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.

**5. Экспорт данных**. После предварительной обработки и корректировки данных ветромониторинга, удается ответить на вопрос, наборы данных каких метеостанций и в какие временные периоды представляют интерес. Далее можно воспользоваться опцией «Экспорт данных» и экспортировать данные для любого года и метеостанции, в формат *Excel* (рис.9).

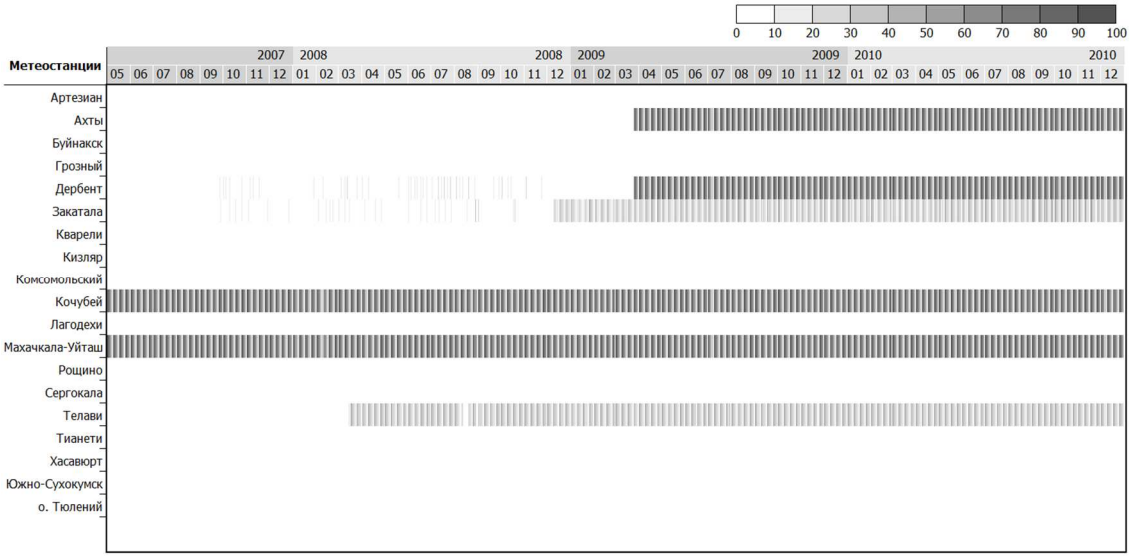



Рис.7. Диаграмма полноты данных по всему временному периоду (часть 3)

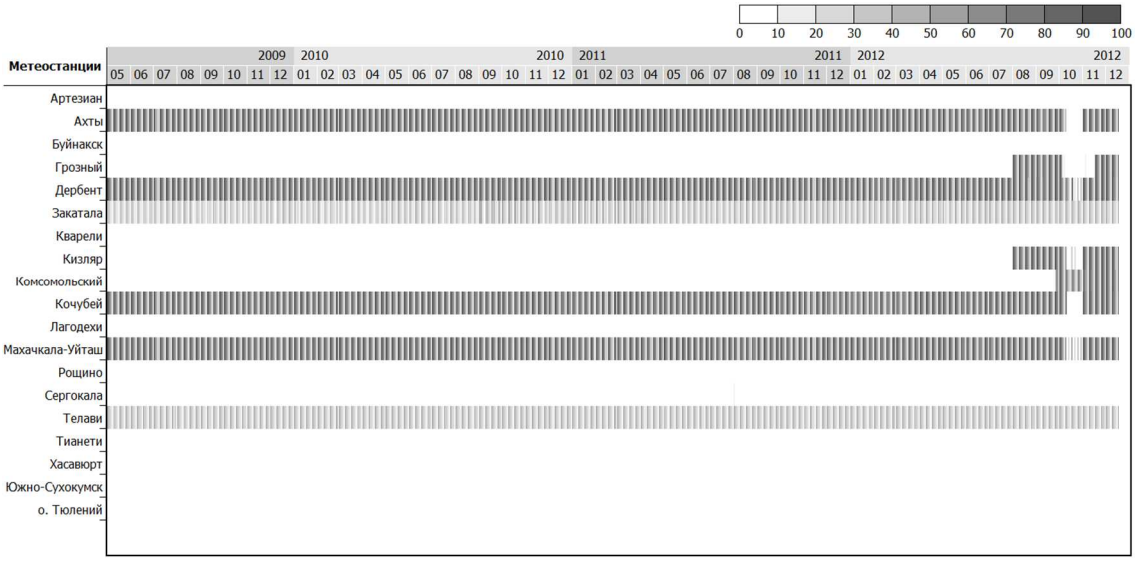



Рис.8. Диаграмма полноты данных по всему временному периоду (часть 4)

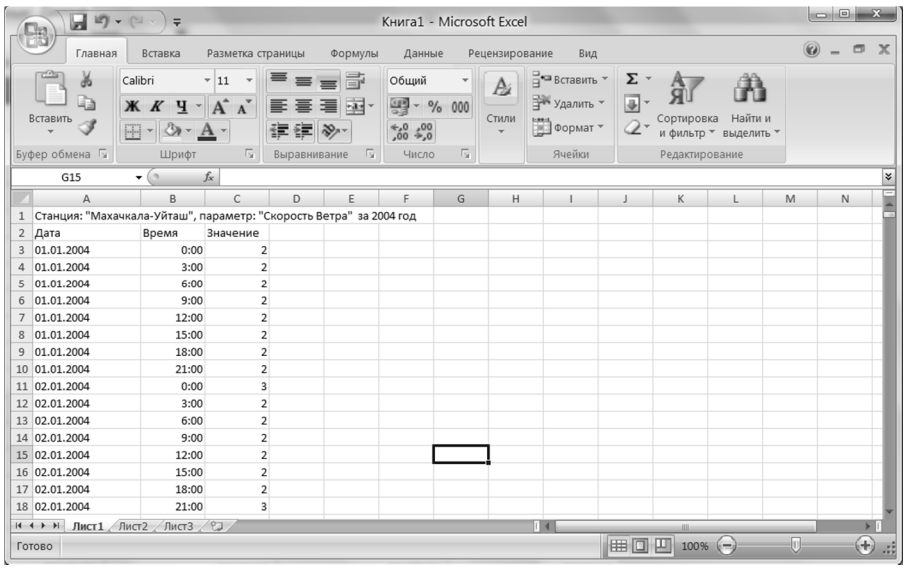



Рис.9. Экспорт данных в формат *Excel*

**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 связано со спецификой конкретного региона 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.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОТЕХНОЛОГИИ В НЕФТЕОТДАЧЕ

Рабаданов Г.А., Исмаилов Э.Ш., Алхасов Б.А., Гашимова Э.Д., Адамова З.Г.

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

В работе дан аналитический обзор современных способов повышения нефтеотдачи и возможности использования для этой цели биотехнологии. Кроме того кратко рассмотрены вопросы использования биотехнологического реагента, полученного сбраживанием биомассы растительного сырья в присутствии термальной воды для повышения нефтеотдачи и выделения тяжелых металлов.

В предлагаемом докладе представлены наши данные, которые рассмотрены в работе [1] и дополнены новыми материалами.

Термин биотехнологический способ повышения нефтеотдачи был предложен недавно и использован нами в работе [2]. По своей сути биотехнологический подход включает дальнейшее серьёзное развитие существующих микробиологических способов на основе современных возможностей биотехнологии с целью более активного и целенаправленного использования микроорганизмов и других живых систем в нефтегазовом производстве.

Традиционно применяемые способы повышения нефтеотдачи подразделяют на три группы: первичные, вторичные и третичные. Сравнительно недавно стал применяться ещё и термин четвертичные, подразумевающий обычно комбинированные способы. К комбинированным способам, видимо, можно отнести и биотехнологические, которые обладают комплексным, совокупным действием. Среди них вторичные, третичные и четвертичные называют ещё и новыми способами.

Новые способы повышения нефтеотдачи пластов впервые стали применяться в сороковых – пятидесятых годах XX века. Это были простые вторичные способы закачки в коллектор нефтяного попутного газа или воды. Затем такие способы становились разнообразнее и сложнее. Появились новые физико – химические, а также перспективные, намного более экологически чистые микробиологические способы, где для повышения нефтеотдачи стали применяться биологические объекты – микроорганизмы. За рубежом такие способы получили название метода MEOP (Microbial enhanced Oil Recovery - MEOR) [11]. С помощью физико – химических методов для повышения выхода нефти из пластов стали применяться растворы различных поверхностно-активных веществ, кислотные композиции, тепловое воздействие некоторые другие. Впоследствии способы теплового воздействия были выделены и включены в группу новых физических.

Суть микробиологических методов состоит в том, что для выхода нефти из пласта применяют определённые виды бактерий. При этом метод MEOP включает два основных подхода:

1. Использование нефтеперерабатывающих микроорганизмов, которые обитают в самом нефтеносном пласте или закачка в коллектор микроорганизмов, способствующих выходу нефти;
2. Предварительное получение промышленным путём различных продуктов жизнедеятельности бактерий, повышающих выход нефти, и их последующая

закачка в коллектор.

Интересно отметить, что ещё в середине XX столетия в нашей стране впервые был апробирован микробиологический метод увеличения нефтеотдачи. В последующем методы МЕОР стали применяться более целенаправленно. Иинициатором использования биологических способов выступил один из создателей современной нефтегазовой отрасли в СССР Николай Константинович Байбаков, который в середине семидесятых обратился по данному вопросу к директору Института биохимии и физиологии микроорганизмов АН СССР Г.К. Скрябину. За решение поставленной задачи, разработка которой началась в 1955 году, взялась академическая наука. В семидесятых-восьмидесятых годах впервые в стране в промышленных масштабах был успешно применён микробиологический способ нефтеотдачи, разработанный академиком Михаилом Ивановым с сотрудниками. Этот способ основывался на использовании имеющихся в коллекторе нефтеокисляющих (нефтеперерабатывающих) и других бактерий (способных усваивать углеводороды), которые при их активации вводимым в коллектор питательным раствором снижали вязкость нефти и повышали её выход (Галина Костина, журнал «Эксперт», № 18, 2005). Ввиду явных достоинств методов МЕОР они стали активно использоваться в США, Китае и ряде других стран.

Вместе с тем, со временем по мере накопления опыта применения таких методов в нефтяном производстве выяснилось, что при несомненной значимости микробиологические способы имеют существенные недостатки, затрудняющие их широкое промышленное применение. Основными из них являются:

- возникающие в ходе работы с бактериями значительные ограничения возможностей размножения микроорганизмов в самом коллекторе;
- попадание микроорганизмов в получаемое углеводородное сырьё и необходимость удаления из добытой нефти бактерий, снижающих её качество, а иногда проявляющих даже токсичность;
- нежелательное и даже неконтролируемое влияние самих добываемых углеводородов на функции используемых микроорганизмов;
- неспособность обычно применяемых штаммов и видов бактерий синтезировать в достаточном количестве поверхностно-активные вещества, органические кислоты и другие компоненты, способствующие повышению выхода нефти.

В связи с этим у нефтедобывающих компаний, особенно в России, снизился интерес к методам МЕОР. Однако при этом в должной мере не учли весьма важные достоинства таких методов. Соответственно, возникла необходимость восстановления утраченного интереса к биологическим способам, что потребовало их совершенствования на основе дальнейшего развития существующих микробиологических способов нефтеотдачи и выхода на более перспективные и универсальные биотехнологические способы.

Согласно современным теоретическим и экспериментальным данным, биотехнологический подход позволяет, на наш взгляд, устранить эти недостатки путём повышения активности и жизнеспособности используемых в нефтегазовом производстве микроорганизмов, направленного проведения у бактерий биохимических процессов с биосинтезом (образованием) необходимых соединений, а также применения других экологически безопасных живых организмов и продуктов их жизнедеятельности.

Так, например, нами установлено, что с помощью биофизических подходов можно существенно повысить устойчивость, жизнеспособность и продуктивность полезных микроорганизмов и более сложных, многоклеточных

биосистем [2,6,7]. На основе полученных данных разработаны и предложены способы активации и повышения продуктивности дрожжей и других полезных бактерий [3,4,5]. Для этих целей использованы мембрано – активные излучения – МИ и ЛИ (микроволны и лазерное излучение), биологически активные соединения [2,5,6,9], и ядерная спин-изомерия $H_2O$: орто – обогащённая питьевая вода [8]. В этом плане следует сказать, что ныне одним из перспективных направлений здесь является исследование орто-пара спин-изомерии $H_2O$, её применение в технологиях, определение роли этих изомеров в живой природе [11,12,13], а также установление незаменимой роли чистой воды [14,15,16].

«Ранее было установлено, что кавитационная обработка воды приводит к изменению орто/пара отношения от неравновесного в сторону равновесного (1:3) или в сторону обогащения воды спин-изомерами орто-$H_2O$, поскольку вода при комнатной температуре является сугубо неравновесной жидкостью по орто/пара отношению, перегретой по спиновой температуре на 240 К» [12]. В данном плане было проведено экспериментальное исследование возможности повышения активности и продуктивности хлебных дрожжей при их выращивании на питательных средах различного состава с использованием воды после её кавитационной обработки (penta вода). В результате работы установлено, что при использовании воды после кавитационной обработки брожение протекает более активно [13]. Причём, на полноценной питательной среде активность дрожжей более высокая. Производительность биомассы также выше при использовании воды, обогащенной орто-изомерами $H_2O$. Существенно, что производство биомассы, в отличие от выработки углекислого газа, менее чувствительно к качеству питательной среды. Эти результаты хорошо коррелируют с данными предыдущих экспериментальных работ по повышению производительности дрожжевых клеток при действии на них мембрано–активных излучений, микроволновых и лазерных, а также биологически активных соединений.

Здесь следует отметить, что по некоторым опубликованным данным методы МЕОР уже не выделяются как самостоятельные способы повышения нефтеотдачи, которые специалисты называют также методами увеличения нефтеотдачи (МУН). Так, по данным организации «НИК Петрос» МУН подразделяют на шесть видов [10]: тепловые, газовые, химические, гидродинамические, комбинированные и физические. Как видно из этого перечня, составленного сравнительно недавно, микробиологические способы повышения нефтеотдачи не выделены как самостоятельные; они не совсем точно отнесены к химическим, хотя было бы правильнее включить их в состав комбинированных. В свете предлагаемого подхода они, естественно, рассматриваются как самостоятельные, являющиеся составной частью биологических, а точнее биотехнологических способов.

При этом ряд других исследователей также продолжают считать МУН как самостоятельную группу. Так, в Материалах Государственного унитарного предприятия ГП РВО «Зарубежнефть» отмечается, что «К настоящему времени освоены и применяются в промышленных масштабах следующие четыре группы методов увеличения нефтеотдачи:

- физико-химические методы (заводнение с применением поверхностно-активных веществ, полимерное заводнение, мицеллярное заводнение и т.п.);
- газовые методы (закачка углеводородных газов, жидких растворителей, углекислого газа, азота, дымовых газов);
- тепловые методы (вытеснение нефти теплоносителями, воздействие с помощью внутрипластовых экзотермических окислительных реакций);

- микробиологические методы (введение в пласт бактериальной продукции или ее образование непосредственно в нефтяном пласте)».

В целом же основная суть микробиологических и биотехнологических способов повышения нефтеотдачи пластов состоит в следующем:

А: Определённые виды бактерий и другие живые организмы способны синтезировать (вырабатывать) различные вещества, снижающие вязкость нефти, увеличивающие внутрипластовое давление и повышающие выход углеводородов;

В: существуют бактерии, которые обитают и размножаются в нефтеносных пластах и способствуют извлечению т.н. недоступной нефти;

С: микроорганизмы избирательно (селективно) повышают эффективность охвата нефтеносного пласта вытесняющими агентами, которые могут вырабатываться самими же бактериями;

Д: определённые виды микроорганизмов способны осуществлять своего рода биокрекинг, связанный с процессами переработки и усвоения этими бактериями различных углеводородов.

При этом разрабатываемые биотехнологические способы могут серьёзно усилить указанные полезные качества живых систем, микроорганизмов и существенно повысить эффективность их целенаправленного применения в нефтегазовом производстве. Они позволяют также более целенаправленно использовать для этих целей другие биообъекты.

К сказанному следует добавить, что нами получены новые зкспериментальные данные по исследованию состава нефти с использованием биореагента. Биореагент получен в результате проведения процесса брожения растительной биомассы. Его использование при атмосферной и вакуумной перегонке позволяет селективно перевести ванадий никель, находящиеся в тяжелых нефтях в летучие светлые фракции. В последующем металлы количественно выделяюся на твердых полярных сорбентах. Одновременно улучшается качество нефтепродуктов. Кроме того, предлагаемый биореагент предлагается для закачки в коллектор с целью повышения нефтеотдачи пластов. Более конкретно эти результаты планируется рассмотреть в специальной работе.

**Выводы:**

1. Биотехнологические способы повышения нефтеотдачи пластов позволяют усовершенствовать существующие ныне и применяемые на практике микробиологические способы. Они дают также возможность использования в нефтегазовом производстве других перспективных видов живых организмов и продуктов их жизнедеятельности.
2. В настоящее время работа в направлении разработки и использования биотехнологических способов повышения нефтеотдачи только началась. Для её успешного продолжения и практического использования в нефтегазовом производстве необходимы дальнейшие теоретические и практические исследования, опытно-конструкторские и производственные разработки с выделением на эти работы всех необходимых сил и средств.

**Литература:**

1. *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.
2. *Исмаилов Э.Ш.* Новые разработки в биотехнологии. Сб. «Новые технологии газовой, нефтяной промышленности, энергетики и связи», том 19, М., 2010, С.387-391.

3. *Исмаилов Э.Ш., Захаров С.Д., Исмаилова Г.Э.* Действие физических полей. Неионизирующие излучения. М., Экономика, 2007, 184с.
4. *Захаров С.Д., Исмаилов Э.Ш., Стародуб А.Н. и др.* Способ повышения продуктивности микроорганизмов. Патент РФ на изобретение № 2208049, М., 2003, 14с.
5. *Аминова Э.М., Исмаилов Э.Ш., Джаруллаев Д.С.* Способ активации дрожжей. Патент РФ на изобретение № 2200194, М., 2003, 6с.
6. *Исмаилов Э.Ш., Захаров С.Д., Стародуб А.Н.* Использование микроволновых мембрано – активных излучений в биотехнологии. Тр. V Российско – Японского семинара, том 1, Саратов, 2007, С.500-509.
7. *Исмаилов Э.Ш., Шахмарданова Э.И., Рабаданов Г.А., Сулейманова З.Г.* Действие лазерного излучения на биотехнологические свойства дрожжей. Вестник ДНЦ РАН, № 28, 2007, С.44-46.
8. *Исмаилов Э.Ш.* Возможности использования penta воды в биотехнологии. Сб. «Молекулярная структура воды и её роль в механизмах биоэлектромагнитных явлений», М., 2011, С.14-15.
9. *Исмаилов Э.Ш., Шахмарданова Э.И. и др.* Разработка способов выращивания активных штаммов дрожжей. Вестник ДГТУ, № 10, 2008, С.114-117.
10. http://www.petros.ru/rus/news/?action=show&id=276.
11. *Мохатаб С., Жанжакомо Л.* Микробиологический метод повышения нефтеотдачи. Нефтегазовые технологии (из журнала World Oil, перевод Г. Кочеткова), № 2, 2007, С.49-53.
12. *Першин С.М.* Двухжидкостная вода и орто-пара изомеры $H_2O$: физический и технологический аспекты. Сб. «Механизмы участия воды в биоэлектромагнитных эффектах». М., Изд. «Новые высокие технологии», специальный выпуск, 2013, С.22-49.
13. *Исмаилов Э.Ш., Казимагомедов М.К., Абакаров Г.М.* Молекулярная механика воды и её роль в повышении жизнеспособности биосистем (аналитический обзор), Вестник ДГТУ, №30, 2013, С.78-84.
14. *Pershin S.M., Ismailov E.Sh., Suleimanova Z.G., Abdulmagomedova Z.N and Zagirova D.Z.* Spin – Selective Interaction of Magnetic Ortho-$H_2O$ Isomers with Yeast Cells. Physics of Wave Phenomena, Volume 20, Number 3, 2012, P.223-230.
15. *Исмаилов Э.Ш., Абдулмагомедова З.Н.* Жидкие питательные среды для выращивания активных штаммов дрожжей. . Сб. «Механизмы участия воды в биоэлектромагнитных эффектах». М., Изд. «Новые высокие технологии», специальный выпуск, 2013, С.124-126.
16. *Исмаилов Э.Ш., Минхаджев Г.М., Загирова Д.З.* Использование качественной воды в пищевой промышленности. Сб. «Механизмы участия воды в биоэлектромагнитных эффектах». М., Изд. «Новые высокие технологии», специальный выпуск, 2013, С.127-129.
17. «Живая» вода. http://huashen.do.am/blog/structura vody/2009-10-11-2.

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ КОНЦЕНТРАТА ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ ВОДЫ НА КАРБОНАТ ЛИТИЯ

Рамазанов А.Ш.[1,2], Рамазанов О.М.[1], Атаев Д.Р.[1], Каспарова М.А.[2], Сараева И.В.[2]

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

[2]*ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет»; Махачкала, Россия;367025, ул.Гаджиева 43а.*

Методами термогравиметрии, рентгенофазового анализа, БЭТ, атомно-абсорбционной спектрометрии изучены структура, химический и фазовый состав литийалюминиевого концентрата (ЛАК), выделенного из геотермальной минерализованной воды. Установлено влияние условий термообработки на состав, структуру и свойства ЛАК. Предложена технологическая схема переработки ЛАК предусматривающая получение карбоната лития и возврат соединения алюминия на стадию синтеза сорбента.

В 21-м веке в числе важнейших критериев развития индустриальной и экономической мощи государств рассматриваются показатели производства лития, стронция, рубидия, цезия и их соединений. Благодаря своим уникальным свойствам, литий является самым востребованным из редких металлов. Соединения лития широко применяются в стекольной, керамической и огнеупорной промышленностях, производстве флюсов, припоев, консистентных смазок, щелочных аккумуляторов, органическом синтезе и производстве каучука, электролизе алюминия, рафинировании меди, черной металлургии для раскисления, легирования и модифицирования многих марок сплавов, кондиционировании воздуха, военной и атомной технике [1].

Сырьевые ресурсы лития в мире оцениваются 12,66 млн. тонн, 22 % подтвержденных запасов лития сосредоточено в пегматитовых рудах, а 78 % -в гидроминеральном сырье [2]. В мировой практике (США, Чили, Боливия) для получения литиевых продуктов широко используются природные рассолы хлоридно-натриевого типа в которых содержание примесей магния и кальция невелики, то есть соотношение суммарной концентрации магния и щелочно-земельных металлов (Ca, Sr, Ba), условно обозначаемой $C_{щзм}$, к концентрации лития: $R = \Sigma C_{щзм}/C_{Li}$ в этих рассолах колеблется в пределах 3-24. Простота их переработки, путем концентрирования в естественных бассейнах, позволила производителям литиевой продукции этих стран выйти на высокие экономические показатели применяемой галургической технологии [1,2].

Предварительная оценка сырьевой базы литиеносных вод свидетельствует о больших перспективах освоения этого вида минерального сырья в Российской Федерации. При этом, по мнению специалистов [1,2] наибольший интерес для первоочередного освоения представляют литиеносные геотермальные воды Республики Дагестан.

Из данных представленных в табл. 1 видно, что литиеносные воды Дагестана относятся к хлоридному натриевому кальциевому типу с $R = 42\text{-}213$, то есть имеют более благоприятный состав, чем хлоридные кальциевые магниевые рассолы Сибири с $R = 192\text{-}470$ [1,2]. Месторождения вод расположены на территориях одноименных населенных пунктов (п. Берикей, п. Тарумовское и г. Южно-Сухокумск) с развитой инфраструктурой, значительным безработным инженерно-техническим и рабочим персоналом. Положительным фактором

является и то, что литиеносные воды Дагестана являются геотермальными. Например, воды Тарумовкого месторождения имеют температуру около 200 $^0$С, Берикейского – 60 $^0$С, Южно-Сухокумского – 100 $^0$С. Кроме того литиеносные воды Дагестана в больших количествах (несколько миллионов кубометров в год) попутно добываются с нефтью и сбрасываются на поля фильтрации (Ю-Сухокумское месторождение) или самоизливаются в Каспийское море (Берикейское месторождение). Поэтому в современных экологических условиях утилизация этих вод является вынужденной и актуальной проблемой, в процессе решения которой разрабатываются многие важные вопросы освоения природных вод как ценного гидроминерального сырья.

Таблица 1. Характеристика литиеносных вод месторождений Республики Дагестан

| № п/п | Месторождение | Концентрация, кг/м$^3$ | | | | | | | *R* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Li^+$ | $Na^+$ | $K^+$ | $Mg^{2+}$ | $Ca^{2+}$ | $C1^-$ | $Br^-$ | |
| 1 | Берикейское | 0,042 | 24,0 | 0,6 | 0,27 | 1,4 | 41,0 | 0,2 | 40 |
| 2 | Тарумовское | 0,200 | 67,0 | 3,8 | 0,8 | 10,1 | 127,3 | 0,6 | 60 |
| 3 | Южно-Сухокумское | 0,041 | 31,5 | 0,6 | 0,7 | 7,2 | 65,5 | 0,3 | 213 |

Хотя климат в низменной части Республики Дагестан аридный (среднегодовая температура +11-12 $^0$С, количество атмосферных осадков составляет 300-350 мм/год), литиеносные воды с содержанием, мг/дм$^3$: лития 20-200, рубидия 3-5, цезия 1-2, стронция 260 – 950, имеющие относительно высокое содержание магния 270-800 и кальция 1400-10000 мг/дм$^3$ не могут быть переработаны по классической галургической технологии с многостадийной выпаркой. Аналога промышленной технологии переработки таких рассолов в мировой практике отсутствует. Для этих целей перспективными могут быть сорбционные методы селективного извлечения лития из высокоминерализованных вод.

Нами систематически изучен процесс сорбции ионов лития аморфным гидроксидом алюминия из геотермальных вод Республики Дагестан виде литийалюминиевого концентрата (ЛАК), основной фазой которого является малорастворимый двойной гидроксид алюминия и лития в хлоридной форме (ДГАЛ-Cl) - $LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}nH_2O$ [3-8]. Следует отметить, что при формировании в многокомпонентной геотермальной воде ЛАК, имеющий аморфную природу, захватывает значительное количество маточного раствора (влажность 60-80 %) и выделяется в виде осадка переменного состава. В этой связи исследование состава и свойств ЛАК с целью его переработки на товарные соли лития является актуальной задачей.

Объектом исследований являлся ЛАК, полученный по методике [4] из геотермальной литийсодержащей воды Берикейского месторождения Республики Дагестан. На рис. 1 представлена термогравитограмма ЛАК, полученный на приборе марки NETZSCH STA 409 PC/PG в токе гелия. На кривой ДСК наблюдаются три эндотермических эффекта: пик при 134,2 $^0$С относится к удалению адсорбированной воды, пики при 296,1 и 366,3 $^0$С связанны с потерей конституционной воды в ходе дегидратации различных фаз гидроксида алюминия по схеме:

$$Al(OH)_{3\text{(байрит, дойлеит)}} \rightarrow AlOOH_{\text{(бемит)}} \rightarrow \gamma\text{-}Al_2O_3$$

Потеря массы ЛАК за счет удаления адсорбированной воды составляет 6,84 % (рис.1, ТГ), суммарная потеря массы за счет удаления конституционной воды составляет 19,59 %. Всего потеря в массе ЛАК при нагревании до 1000 $^0$С составляет 30,4 %.

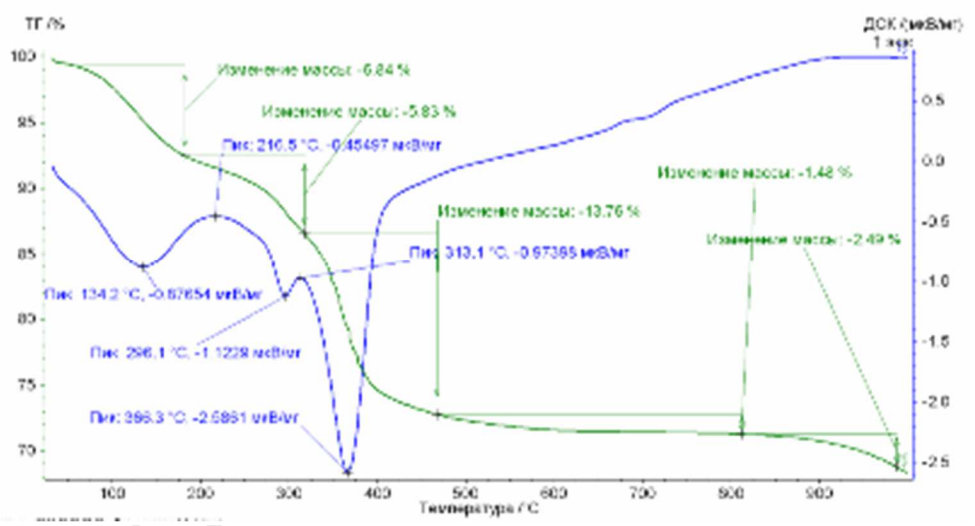



Рис.1. Термогравитограмма литийалюминиевого концентрата

На основании результатов термического анализа рентгенофазовому анализу на дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu подвергнуты три образца концентрата: образец № 1 – ЛАК, высушенный при 373±5 К; образец № 2 – ЛАК, прокаленный при 623±10 К и образец № 3 – ЛАК, прокаленный при 823±25 К.
На дифрактограммах всех образцов обнаружены схожие наборы линий, принадлежащие нескольким фазам (рис. 2). Судя по форме некоторых пиков и уровню фона, все образцы имеют определенную долю аморфности, при этом степень «кристалличности-аморфности» у обнаруженных фаз в образцах разная.

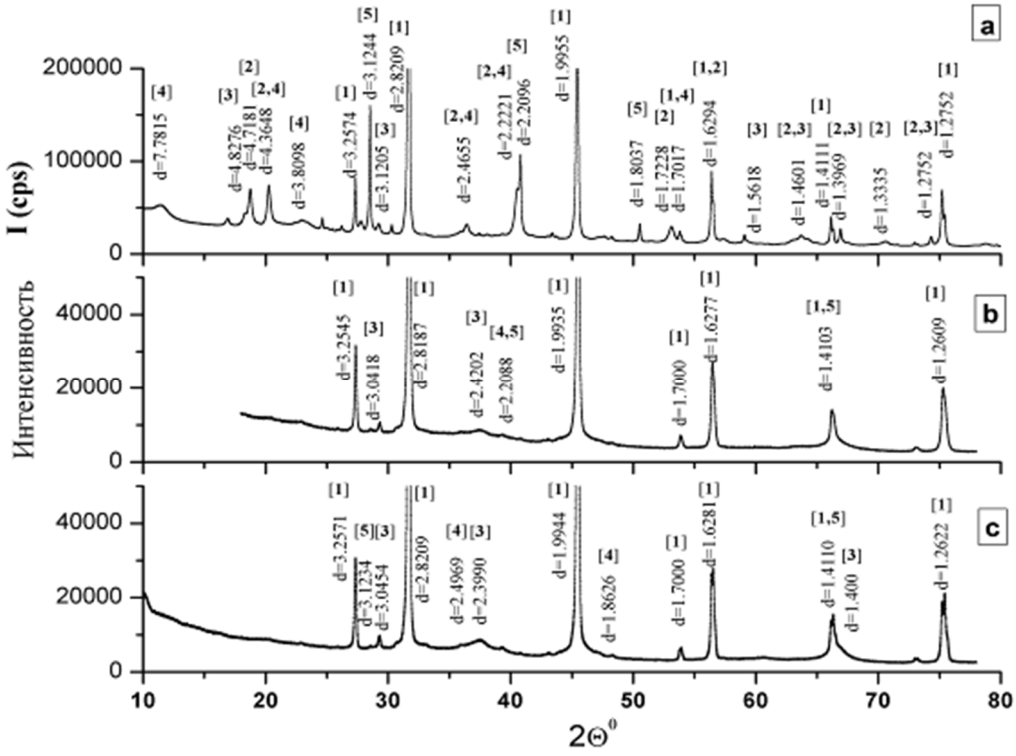



Рис.2. Дифрактограммы трех образцов ЛАК: **a** -№ 1; **b** - № 2 и **c** - № 3

Поиск соответствия по базе данных [9] позволил идентифицировать в образце №1 следующие фазы: 1. NaCl (галит); 2. $Al(OH)_3$ (байерит); 3. $Al(OH)_3$ (дойлеит); 4. $LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}2H_2O$; 5. KCl (сильвинит), на дифрактограммах пики, соответствующие найденным фазам, отмечены номерами в квадратных скобках.

Дифрактограммы прокаленных образцов ЛАК № 2 (623±10 К) и № 3 (823±25 К) очень похожи между собой и отличаются от исходного образца тем, что кроме пиков NaCl, пики всех остальных фаз становятся слабыми и едва различимыми на фоне сильных пиков NaCl (рис.2, **b** и **c**). Это, по-видимому, говорит о том, что в результате прокаливания увеличивается степень аморфности почти всех фаз, в особенности $LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}nH_2O$, которая является наименее заметной и различимой в данных образцах. При этом фаза байерита после прокаливания уже не определяется.

Изучен химический состав ЛАК с применением физико-химических и химических методов анализа. На основании комплекса проведенных исследований определен качественный и количественный состав ЛАК, высушенного при 373±5 К (табл.2).

Высокое содержание NaCl и других хлоридов в концентрате предопределяет необходимость его переработки на соль лития с возвратом соединения алюминия на стадию синтеза сорбента. Для этого порции ЛАК предварительно подвергнутые температурной обработке в интервале температур 373 – 623 К для экстракции $Li^+$ обработаны дистиллированной водой при 293 К в течение 120 минут, Ж : Т=20, при постоянном перемешивании.

Таблица 2 . Химический состав ЛАК

| Компоненты | Содержание, % |
|---|---|
| $LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}2H_2O$ | 35,49 |
| $Al(OH)_3$ | 18,44 |
| NaCl | 38,53 |
| KCl | 0,42 |
| $CaCl_2$ | 0,28 |
| $H_2O$ | 6,84 |

Установлено, что максимум степени извлечения $Li^+$ наблюдается из ЛАК, прокаленного при 623±10 К (рис. 3), в котором разрушена фаза $LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}nH_2O$ с образованием плохокристаллизованного LiCl распределенного в матрице оксида алюминия (рис. 2).

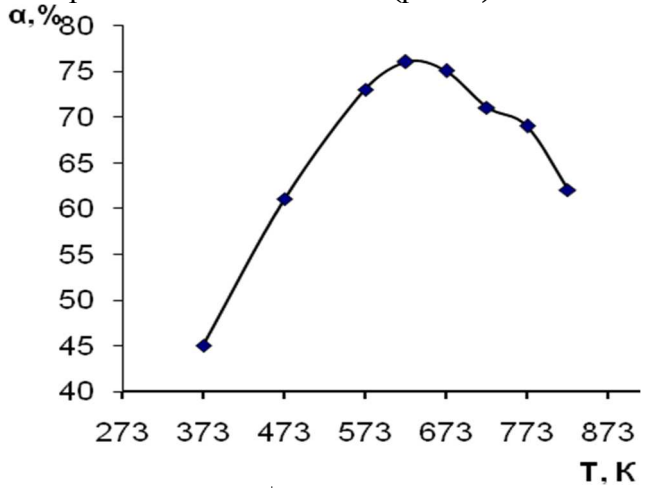



Рис.3. Зависимость степени экстракции $Li^+$ из ЛАК дистиллированной водой от температуры обработки концентрата

Снижение степени извлечения $Li^+$ из концентрата прокаленного при 450 $^0$C и выше, по-видимому, связано со спеканием LiCl с оксидом алюминия с образованием трудно выщелачеваемых алюминатов лития.

Данное утверждение подтверждают также и результаты определения удельной поверхности, распределения пор по размерам и удельного объема пор ЛАК, обработанных при разных температурах (табл. 3), полученные с помощью прибора «СОРБИ-MS» (разработчик и производитель ЗАО «МЕТА» г.Новосибирск).

Таблица 3. Удельная поверхность и пористость ЛАК, обработанного при разных температурах

| Температура обработки, К | S,м2/г | $V_{ми}$ ,$см^3/г$ R≤1,5 нм | $V_{ме}$, $см^3/г$ R 1,5-50 нм | $V_{ма}$, $см^3/г$ R>50 нм | ΣV, $см^3/г$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 373±5 | 24,3 | - | 0,032 | - | 0,032 |
| 623±10 | 58,5 | 0,001 | 0,056 | 0,005 | 0,062 |
| 773±25 | 48,0 | 0,005 | 0,035 | 0,010 | 0,050 |

Установлено, что повышение температуры обработки ЛАК с 373±5 до 623±10 К приводит к увеличению удельной поверхности и общего объема пор концентрата в 2,4 и 1,9 раза соответственно. При этом наблюдается увеличение объема мезопор с 0,032 до 0,056 $см^3/г$ и образование микро- и макропор, которые отсутствовали образце ЛАК, высушенном при 373±5 К. Увеличение температуры прокаливания концентрата с 623±10 до 773±25 К приводит к иной картине. Удельная поверхность, общий объем и объем мезопор уменьшаются на 18, 19 и 38 % соответственно, что свидетельствует о протекании процесса спекания концентрата при 773±25 К и выше.

Изучена также зависимость степени перехода $Li^+$ в водную фазу из концентрата, прокаленного при 623±10 К от температуры экстракции при Ж : Т = 20 в течение 120 минут в режиме термостатирования (рис. 4).

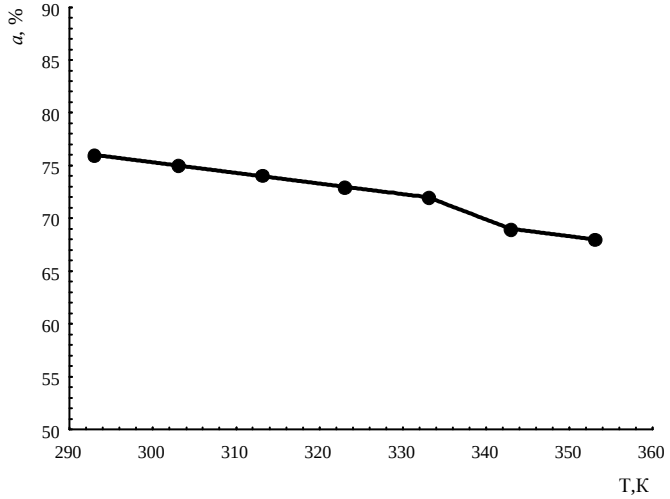



Рис. 4. Зависимость степени перехода ионов $Li^+$ в водную фазу из концентрата, прокаленного при 623±10 К, от температуры экстракции

Некоторое снижение степени десорбции $Li^+$ (рис. 4) при температурах экстракции > 323 К можно объяснить интенсификацией обратного процесса хемосорбции $Li^+$ гидроксидом алюминия по схеме: $LiCl + 2Al(OH)_3 + nH_2O \leftrightarrow LiCl\cdot 2Al(OH)_3\cdot nH_2O$ с повышением температуры и увеличением концентрации LiCl в растворе.

В связи с тем, что с ростом концентрации LiCl в растворе степень перехода $Li^+$ из твердой фазы в жидкую уменьшается, необходимо создать условия, способствующие смещению равновесия, которое устанавливается между LiCl в растворе и остаточным содержанием его в твердой фазе. Для реализации

данной рекомендации гидротермальной обработке в экстракторе типа Сокслета продвергали в течение 2 часов примерно одинаковые по объему (100 см$^3$), но разные по массе образцы ЛАК: № 1 - свежеосажденный с влажностью примерно 60 %, № 2 - высушенный при 373±5 К и № 3 - прокаленный при 623±10 К.

Таблица 4. Зависимость степени извлечения ионов лития из ЛАК в аппарате Сокслета

| ЛАК | № 1 | № 2 | № 3 |
|---|---|---|---|
| α, % | 69 | 36 | 61 |

Из данных представленных в табл. 4 следует, что гидротермальная обработка влажного ЛАК протекает несколько интенсивнее, чем прокаленного при 623±10 К. В пользу обработки влажного осадка можно отметить также отсутствие энергетических затрат на прокаливание ЛАК.

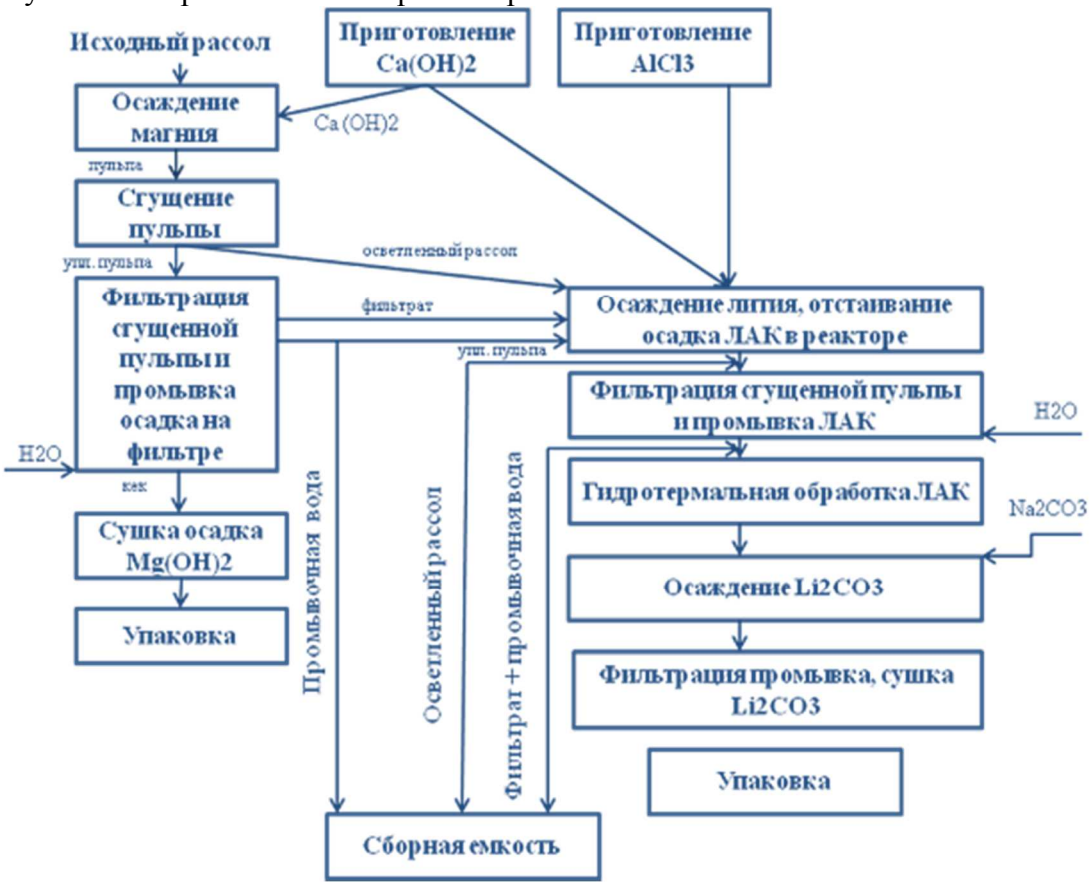



Рис.5. Технологическая схема основных переделов

Однако при этом надо учесть следующие обстоятельства в пользу обработки прокаленного ЛАК. Во-первых, загружать в экстрактор прокаленный, сыпучий материал гораздо проще и удобней. Во-вторых, содержание лития в единице объема (массы) в прокаленном концентрате примерно в 3 раза больше, чем во влажном. Поэтому при обработке прокаленного ЛАК количество извлеченного $Li^+$ в раствор 2,5-3 раза больше, чем из влажного концентрата. Обработкой одним и тем же объемом воды 4-5 порций концентрата можно достичь концентрации LiCl в растворе без упаривания 130-150 г/дм$^3$, из которого действием карбоната натрия можно осадить карбонат лития:

$$2LiCl + Na_2CO_3 = Li_2CO_3\downarrow + 2\ NaCl$$

С целью возврата адсорбента на стадию извлечения $Li^+$ из исходной воды определены условия растворения алюминий содержащей твердой фазы в 6 М

растворе HCl при мольном отношении Al:HCl, равном 1:3. Установлено, что твердая фаза после гидротермальной обработки ЛАК высушенного при 373±5 К растворяется в соляной кислоте в течение 15 минут без кипячения, а остаток от ЛАК прокаленного при 623±10 К – за 7 минут кипячения.

В результате проведенных исследований разработана технологическая схема переработки ЛАК включающая следующие основные стадии (рис. 5): осаждение магния в виде $Mg(OH)_2$; осаждение лития в виде ЛАК; прокаливание концентрата при 623±10 К; гидротермальная обработка концентрата в аппарате Сокслета; осаждение $Li_2CO_3$ из полученного экстракта действием раствора $Na_2CO_3$; растворение алюминий содержащего остатка в соляной кислоте для возврата хлорида алюминия на стадию синтеза сорбента.

**Литература:**

1. *Коцупало Н.П., Рябцев А.Д.* Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. 291 с.
2. *Остроушко Ю.И., Дегтярева Т.В.* Гидроминеральное сырье – неисчерпаемый источник лития: Аналитический обзор. М.: ЦНИИатоминформ, 1999. 64 с.
3. Рамазанов А.Ш. Закономерности хемосорбции ионов лития аморфным гидроксидом алюминия из хлоридных вод // Химия и технология воды.- 1991. Т.13, №22. С.140-143.
4. *Рамазанов А.Ш., Камалутдинова И.А.* Способ получения соли лития из литийсодержащих вод. – Патент РФ № 1729088 от 04.10.2001.
5. *Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В., Атаев Д.Р., Ахмедов М.И., Камалутдинова И. А.* Сорбционное извлечение лития из геотермальных вод хлоридного типа // Вестник Дагестанского научного центра. 2010. № 37. С. 35-41.
6. *Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р., Каспарова М.А., Сараева И.В.* Зависимость адсорбционных свойств аморфного гидроксида алюминия по литию от условий получения // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2010, Т. 53, №4. С. 6-8.
7. *Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р., Каспарова М.А., Сараева И.В.* Свежеосажденный гидроксид алюминия - эффективный сорбент для извлечения лития из природных минерализованных вод // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 4т.; т. 2 - Волгоград: ВГТУ, 2011 г. С. 531.
8. *Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В., Атаев Д.Р., Атаев М.Б.* Состав, структура и свойства литийалюминиевого концентрата, выделенного из геотермальной минерализованной воды // Известия высших учебных заведений. Химия и технология. 2013. Т.56. № 1. С.21-25.
9. Программа Search match по базе данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-4+ (Powder Diffraction File).

# АДСОРБЦИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ИОНОВ ЦЕЗИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ ОКМ-2

Свешникова Д.А., Кунжуева К.Г.

*ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а.*

Изучена адсорбция микроколичеств ионов $Cs^+$ на угле ОКМ-2, полученном окислением угля КМ-2 азотной кислотой. Определены кинетические параметры процесса сорбции данных ионов. Установлено, что при адсорбции ионов $Cs^+$ на угле ОКМ-2 сорбционная кинетика представляет собой комбинацию диффузионной (как внешне-, так и внутридиффузионной) кинетики и модели псевдо-второго порядка реакции. Изучены зависимости адсорбции ионов $Cs^+$ от их концентрации в растворе. Определено влияние макроколичеств ионов $Na^+$ и $K^+$ на сорбцию $Cs^+$.

Потребность различных областей техники в соединениях редких щелочных металлов делает актуальной проблему разработки новых и совершенствования известных способов извлечения этих элементов из различных источников. Природные воды, как сырье для редкометальной промышленности, привлекают все большее внимание, в первую очередь в связи с тем, что по сравнению с твердыми полезными ископаемыми, они обладают практически неисчерпаемыми запасами. В природных водах сосредоточено 55% мировых запасов лития, 40% рубидия, 35% цезия [1].

Получение соединений цезия из любых источников, содержащих этот элемент, является трудной задачей, что связано с составом перерабатываемого редкометального сырья, которое, как правило, комплексное, но бедное.

Одним из методов, широко используемых для извлечения ценных компонентов из водных растворов и аналитического концентрирования микропримесей, является сорбционный метод. Для извлечения из водных растворов ионов $Cs^+$ были опробованы различные, как природные [2-4], так и синтетические [5-7] сорбенты. Использовались для этой цели и активированные угли (АУ) [8].

Широкое применение активированных углей в сорбционных технологиях связано с возможностью получения сорбентов с различными свойствами путем соответствующей обработки, как исходного углеродсодержащего сырья, так и готового углеродного материала. Наибольшее распространение получило модифицирование поверхности углей различными химическими агентами, наиболее распространенным из которых является $HNO_3$.

Ранее адсорбция ионов $Cs^+$ на различных АУ была изучена нами из растворов, содержащих достаточно высокие (300-1000 мг/дм$^3$) концентрации этих ионов [9-11]. Вместе с тем, в различных реальных природных объектах, в частности в геотермальных водах, указанные ионы содержатся в микроколичествах.

Целью настоящей работы является изучение адсорбции микроколичеств ионов цезия из водных растворов сложного состава на активированном угле ОКМ-2.

Уголь ОКМ-2, полученный обработкой исходного АУ КМ-2 азотной кислотой по методике, приведенной в [12], был использован из-за наличия на его поверхности кислотных (главным образом, карбоксильных) групп с низкими значениями рК.

Исследования адсорбции ионов $Cs^+$ проводили при постоянном встряхивании ячейки, в которую помещалось определенное количество активированного угля, и добавлялся раствор, содержащий ионы цезия..

Исходные растворы готовили из солей $Cs_2CO_3$ марки “хч” Адсорбцию катионов $Cs^+$ оценивали по убыли их в растворе. Анализ содержания этих ионов до и после адсорбции проводили атомно-абсорбционным методом.

Была изучена кинетика адсорбции $Cs^+$ при различных концентрациях этих ионов в растворе. В литературе можно найти много теоретических моделей кинетики адсорбции. Они могут быть разделены на две группы, одна из которых основывается на предположении, что скорость адсорбции контролируется диффузионным процессом, а другая – описывает адсорбционную кинетику как химическую реакцию на поверхности твердое тело/раствор. Процесс диффузии может складываться из: а) диффузии сорбируемых ионов из внешнего раствора через жидкостную пленку (внешняя диффузия); б) диффузии ионов в порах сорбента к его активным группам (внутренняя диффузия).

С целью определения лимитирующей стадии процесса, экспериментальные данные были обработаны по уравнению, которое характерно для внешнедиффузионных процессов [13].

$$\ln(1-F) = -\frac{3D_{вн}}{r_0 \delta K_d} t \qquad (1),$$

где $F = \Gamma_t / \Gamma_\infty$ ($\Gamma_t$ – величина сорбции (мг/г) во время t, $\Gamma_\infty$ - величина сорбции в равновесном состоянии (мг/г)), $D_{вн}$ – коэффициент внешней диффузии ($см^2/с$), $r_0$ – радиус частиц сорбента (см), $\delta$ - толщина пленки раствора вокруг гранул сорбента (см), $K_d$ – коэффициент распределения. Хотя величину $\delta$ непосредственно измерить нельзя, в литературе [14] принято считать, что толщина неподвижной пленки соответствует пределам $10^{-2}$ -$10^{-3}$ см, нами было принято значение $\delta$ равное $5 \cdot 10^{-3}$ см. Из тангенса угла наклона прямой -ln(1-F) – t могут быть вычислены значения $D_{вн}$.

Обработка кинетических кривых адсорбции ионов $Cs^+$ по уравнению (1) показала, что прямолинейная зависимость функции -ln(1-F) = f(t) на угле ОКМ-2 для различных концентраций цезия наблюдается только в первые несколько минут сорбции. Коэффициенты внешней диффузии, вычисленные из этих зависимостей приведены в табл.1.

Таблица 1. Коэффициенты внешней и внутренней диффузии ионов цезия

| $C_{Cs}+$, мг/дм$^3$ | $D_{вн}$, см$^2$/с | $D_i$, см$^2$/с |
|---|---|---|
| 20,40 | $2{,}96 \cdot 10^{-5}$ | $3{,}14 \cdot 10^{-7}$ |
| 47,56 | $1{,}17 \cdot 10^{-5}$ | $2{,}85 \cdot 10^{-7}$ |
| 119,06 | $0{,}72 \cdot 10^{-5}$ | $2{,}85 \cdot 10^{-7}$ |
| 221,10 | $0{,}44 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}14 \cdot 10^{-7}$ |

При увеличении F линейность зависимости -ln(1-F) – f нарушается, что свидетельствует об увеличении влияния внутридиффузионного массопереноса в сорбционный процесс при некоторой степени заполнения. Если скорость процесса контролируется диффузией частиц в поры сорбента, то зависимость величины сорбции от времени описывается уравнением [15]:

$$\Gamma_t = k_d \cdot t^{1/2} \qquad (2),$$

где $\Gamma_t$ – величина сорбции (ммоль/г) во время t, $k_d$ – константа скорости

внутренней диффузии (ммоль·г$^{-1}$·мин$^{-0,5}$); t –время адсорбции (мин).

Доказательством того, что стадией, определяющей скорость сорбционного процесса является внутренняя диффузия, служит соблюдение прямолинейной зависимости в координатах $\Gamma_t - t^{1/2}$ при невысоких значениях t, затем ход кривой искривляется. Никакие другие типы процессов не дают такой начальной зависимости [13,15]. Константы скорости внутренней диффузии ионов $Cs^+$ в порах угля ОКМ-2 представлены в табл. 2.

Таблица 2. Константы скорости внутренней диффузии ионов $Cs^+$ в порах угля ОКМ-2

| $C_{Cs}$+, мг/дм$^3$ | Константы скорости внутренней диффузии | |
|---|---|---|
| | $k_d$ | $R^2$ |
| 20,40 | $0,59\cdot10^{-2}$ | 0,997 |
| 47,56 | $0,81\cdot10^{-2}$ | 0,996 |
| 119,06 | $1,43\cdot10^{-2}$ | 0,979 |
| 221,10 | $2,01\cdot10^{-2}$ | 0,998 |

Коэффициенты внутренней диффузии ($D_i$), рассчитанные из экспериментальных данных по методике, приведенной в [16], представлены в табл.1.

Скорость определяющей стадией процесса сорбции может быть и реакция взаимодействия исследуемых ионов с поверхностью АУ. Для выявления вклада данной стадии в процесс адсорбции кинетические данные были обработаны с применением моделей псевдо-первого [17] и псевдо-второго [18] порядков реакции, которые в линейной форме могут быть представлены уравнениями (3) и (4):

$$\lg(\Gamma_\infty - \Gamma) = \lg \Gamma_\infty - \frac{K_{ad} t}{2,303} \quad (3),$$

$$\frac{t}{\Gamma} = \frac{1}{k\Gamma_\infty^2} + \frac{1}{\Gamma_\infty} t \quad (4),$$

где $\Gamma_\infty$ - максимальное значение величины сорбции (мг/г); $\Gamma$ -величина адсорбции (мг/г) при времени $t$ (мин); $K_{ad}$ - константа скорости адсорбции (мин$^{-1}$), обозначения в уравнении (4) те же, что и в уравнении (3), $k$ - константа скорости адсорбции (г/мг·мин).

Таблица 3. Кинетические параметры реакции псевдо-второго порядка для сорбции ионов $Cs^+$ на исследуемом угле

| $C_{Cs}$+, мг/дм$^3$ | $\Gamma_{\infty\ эксп}$, мг/г | $\Gamma_{\infty\ 1пор}$, мг/г | $\Gamma_{\infty\ 2пор}$, мг/г | k,г/мг·мин | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 20,40 | 4,44 | 4,29 | 4,41 | $5,30\cdot10^{-2}$ | 0,999 |
| 47,56 | 6,70 | 5,08 | 7,19 | $1,39\cdot10^{-2}$ | 0,997 |
| 119,06 | 11,90 | 10,22 | 12,56 | $0,80\cdot10^{-2}$ | 0,996 |
| 221,10 | 21,80 | 17,10 | 22,73 | $0,33\cdot10^{-2}$ | 0,999 |

Сравнение результатов использования для описания кинетики сорбции ионов $Cs^+$ в исследуемых растворах уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка показывает, что уравнение псевдо-второго порядка позволяет описать кинетику сорбции с несколько более высокими коэффициентами корреляции $R^2$ (см. табл. 2 и 3). Кроме того, значения $\Gamma_\infty$, вычисленные по уравнению модели

псевдо-второго порядка реакции, в большинстве случаев дают лучшее совпадение с экспериментальными величинами $\Gamma_\infty$, чем значения $\Gamma_\infty$, полученные по уравнению модели псевдо-первого порядка (табл. 3).

Таким образом, в случае адсорбции ионов $Cs^+$ на угле ОКМ-2 адсорбционная кинетика представляет собой комбинацию внутридиффузионной кинетики и модели псевдо-второго порядка реакции.

Изотермы адсорбции ионов $Cs^+$ на угле ОКМ-2 были изучены в интервале концентраций (2,5 – 100 мг/дм3). Исследования показали, что зависимости величин сорбции ионов $Cs^+$ от концентрации этих ионов в растворе удовлетворительно описываются уравнениями Фрейндлиха, Лэнгмюра и Темкина (табл.4). Из данной таблицы видно также, что значения $\Gamma_\infty$, рассчитанные из уравнения Лэнгмюра, удовлетворительно совпадают со значениями $\Gamma_{\infty эксп}$

Таблица 4. Константы уравнений Фрейндлиха, Лэнгмюра, Темкина, рассчитанные из экспериментальных зависимостей величин адсорбции ионов $Cs^+$ от их концентрации на угле ОКМ-2 при температуре 25° С

| Ион | Фрейндлих | | | Лэнгмюр | | | Темкин | | $\Gamma_{\infty эксп}$, мг/г |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | n | lgK | $R^2$ | $\Gamma_\infty$. мг/г | b | $R^2$ | f | $R^2$ | |
| $Cs^+$ | 2,17 | -2,502 | 0,992 | 12,94 | 0,092 | 0,974 | 28 | 0,986 | 11,46 |

На рис.1. представлена зависимость степени извлечения ионов $Cs^+$ от их концентрации в растворе.

Изучено влияние ионов $Na^+$ и $K^+$, концентрация которых в различных объектах, в частности в природных водах, обычно во много раз превосходит концентрацию цезия, на адсорбцию ионов $Cs^+$ на угле ОКМ-2. Исследованы изотермы сорбции указанных ионов в присутствии солей NaCl (от 0,01 до 0,5 моль/дм$^3$) и KCl (от 0,01 до 0,1 моль/дм$^3$). На рис. 2 в качестве примеров приведены изотермы адсорбции ионов $Cs^+$ в присутствии KCl.

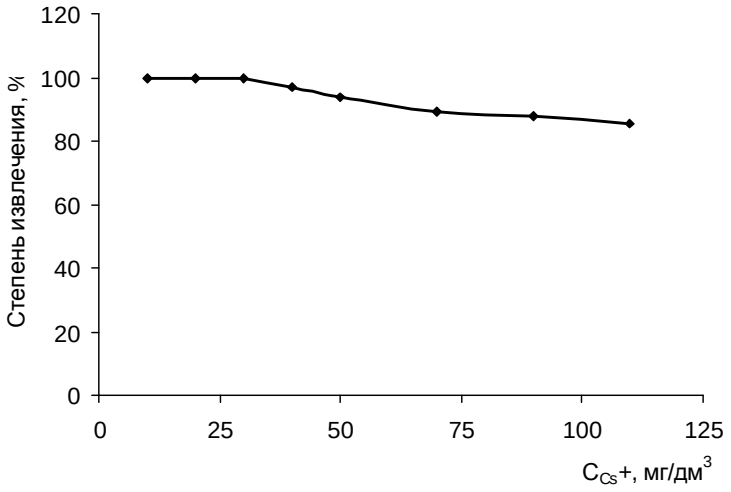



Рис.1. Зависимость степени извлечения ионов $Cs^+$ (2) от их концентрации в растворе

На рис. 3 приведены зависимости коэффициентов распределения ионов цезия от концентрации KCl, из которых по уравнению [19]

$$\lg K_d = \lg B_0 - n \lg C_A \quad (5),$$

где $K_d$ –коэффициент распределения, $C_A$ – концентрация макрокомпонента, n и $B_0$

–константы, описывающему влияние содержания макрокомпонента раствора на сорбцию микроколичеств исследуемых ионов, можно определить концентрацию макрокомпонента при которой адсорбция ионов $Cs^+$ будет полностью подавлена Согласно этому уравнению коэффициенты распределения должны линейно уменьшаться с ростом концентрации макрокомпонента, что и наблюдается в исследуемых системах. В “идеальных” системах коэффициент *n* численно равен отношению зарядов микро- и макрокомпонента

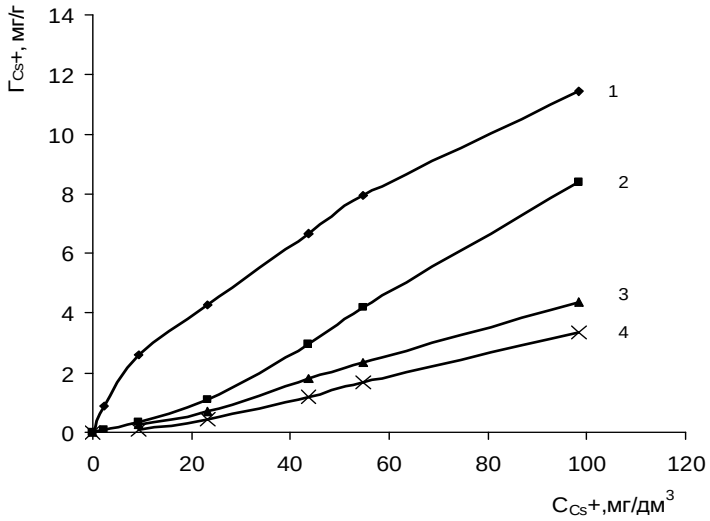



Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов $Cs^+$ в присутствии KCl: при $C_{KCl}$ 0 (1); 0,01моль/дм$^3$ (2); 0,05 моль/дм$^3$ (3); 0,1 моль/дм$^3$ (4).

Полученные зависимости описываются уравнениями:

1. Для ионов $Cs^+$ при $C_{Cs+}$ = 98 мг/дм$^3$

$\lg K_d = 1{,}0792 - 0{,}6285 \lg C_{NaCl}$ $R^2$ = 0,848

$\lg K_d = 0{,}9579 - 0{,}5846 \lg C_{KCl}$ $R^2$ = 0,992

2. Для ионов $Cs^+$ при $C_{Cs+}$ = 23 мг/дм$^3$

$\lg K_d = 0{,}8666 - 0{,}6722 gC_{NaCl}$ $R^2$ = 0,969

$\lg K_d = 0{,}7197 - 0{,}6165 \lg C_{KCl}$ $R^2$ = 0,999

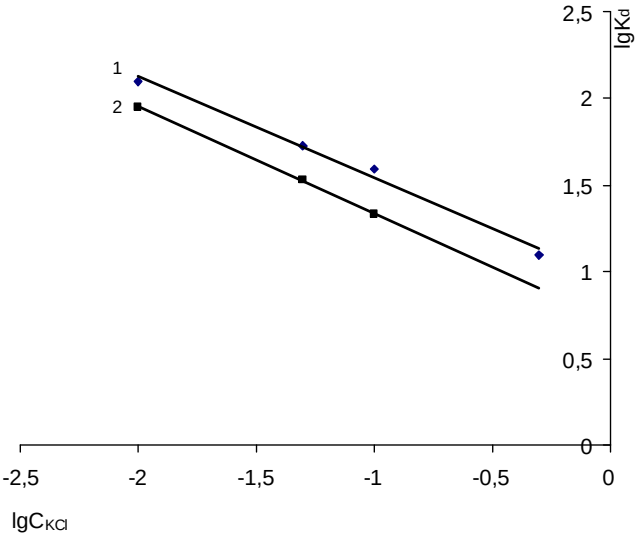



Рис.3. Зависимость коэффициентов распределения ионов $Cs^+$ от концентрации KCl при $C_{Cs}^+$=98,5 (1) и $C_{Cs}^+$=23,5 (2) мг/дм$^3$

Точки пересечения кривой с осью абсцисс (точки “нулевого” обмена при данной концентрации ионов Cs+) приходятся на $C_{NaCl}$ = 52,1 моль/дм$^3$ и на $C_{KCl}$ = 43 моль/дм$^3$ при $C_{Cs+}$ = 98 мг/дм$^3$; и на $C_{NaCl}$ = 19,5 моль/дм$^3$ и на $C_{KCl}$ = 14,7 моль/дм$^3$ при $C_{Cs+}$ = 23 мг/дм$^3$.

Таким образом, исследования показали, что, во-первых, ионы $Na^+$ в меньшей степени подавляют адсорбцию ионов $Cs^+$ на исследуемом угле, чем ионы $K^+$, во-вторых, полученные результаты позволяют предположить, что при определенных условиях сорбционный метод может быть использован для концентрирования ионов цезия в присутствии избытка солей натрия и калия.

**Литература:**

1. *Солодов Н.А.* Проблемы геологии редких элементов. М.: Наука, 1978. 304с.
2. *Giannakopoulou F., Haidouti C., Chronopoulou A., Gasparatos D.* Sorption behavior of cesium on various soils under different pH levels //J. Hazard. Mat., 2007. V. 140. P.553-556.
3. *Wang T.-H., Li M.-H., Yeh W.-C., Wei Y.-Y., Teng S.-P.* Removal of cesium ions from aqueous solution by adsorption onto local Taiwan laterite.// J. Hazard. Mat., 2008. V. 160. P. 638-542
4. *Borai E.H., Harjula R., Malinen L., Paajanen A.* Efficient removal of cesium ions from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals. // J. Hazard. Mat. 2009. V. 172. P.416-422.
5. *Вольхин В.В.* Гранулированные неорганические сорбенты и их применение в технологии соединений щелочных элементов// В сб.: Редкие щелочные элементы.- Изд-во Пермского политехнического института.1969.С.319-330
6. *Рогинский С.З., Малинина Е.В., Яновский М.И.* Получение концентратов радиоактивных изотопов цезия на ферроцианидах тяжелых металлов из водных растворов с высоким содержанием посторонних солей// Радиохимия. 1960. Вып.N4. С.438-442.
7. *Ахмедов М.И., Максин В.Н., Рамазанов А.Ш., Магомедбеков Х.Г.* Исследование сорбции рубидия и цезия из термальных вод гранулированными фосфатными сорбентами//Химия и технология. 1996. Т.18. №1. С.53-59.
8. *Rivera-Utrilla J., Ferro-Garcia M.A., Mata-Arjona A., Gonzalez-Gomez C.* Studies on adsorption of caesium, thallium, strontium and cobalt radionuclides on activated carbons from aqueous solutions // J. Chem. Tach. Biotechnol. 1984. V.34A. P. 243-250.
9. *Свешникова Д.А., Шабанова З.Э.* Адсорбция рубидия и цезия на активированном угле// Вестник Дагест. научн. центра. 2003. Т.15. С.57-60.
10. *Свешникова Д.А., Кунжуева К.Г., Гафуров М.М., Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р.* Адсорбция ионов цезия на активированных углях. //Изв. высш. учебн. заведений. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 9. С.63-65.
11. *Свешникова Д.А., Гафуров М.М., Атаев М.Б., Рабаданов К.Ш., Асваров А.Ш., Рамазанов А.Ш., Кунжуева К.Г.* Сорбция ионов рубидия и цезия на химически модифицированных активированных углях // Химия, физика и технология поверхности. 2013. Т. 4. № 1. С.27-36.
12. *Noh J., Schwarz J.* Effect of $HNO_3$ treatment of the surface acidity of activated carbons //Carbon. 1990. V. 28. №5. P. 675-682.
13. *Алосманов Р.М.* Исследование кинетики сорбции ионов свинца и цинка фосфорсодержащим катионитом // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2 Химия. 2011. Т.52. № 2. С.145-148.

14. *Сигодина А.Б., Николаев Н.И., Туницкий Н.Н.* Кинетика ионного обмена на сульфокатионитах // Успехи химии. 1964. Т. XXXIII. Вып.4. С. 440-461.
15. *Weber W.J., Morris J.C.* Kinetics of adsorption on carbon from solution.//J. Satit. Eng. Div. ASCE. 1963. V.89. P. 31-59.
16. *Куренкова О.В., Славинская Г.В.* Исследование механизма кинетики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия полиэлектролита// Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 6. С.844-852.
17. *Mishra P.S., Chaudhury R.G.* Kinetics of zinc adsorption on charcoal// J. Chem.Tech. Biotechnol. 1994. №59. P. 359-364.
18. *Ho Y.S., McKay G.* Pseudo-second model for processes //Proc. Biochem. 1999. V. 34. P. 451-465.
19. *Тарковская И.А., Шевченко С.И., Гращенкова Л.И.* Влияние природы ионита и концентрации макрокомпонента на поглощение микропримесей ионов $Cs^+$ и $Sr^+$ из концентрированных растворов NaCl // Укр. хим. журн. 1973. Т.39. № 5. С. 420-423.

# ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ АРТЕЗИАНСКИХ ВОД ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ ОТ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Каймаразов А.Г., Шабанова З.Э., Камалутдинова И.А., Апандиев Р.Б.

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

Обсуждаются актуальность проблемы и технологические решения по очистке и умягчению низкопотенциальных артезианских вод Северного Дагестана, используемых на хозяйственно-питьевые нужды. Предлагаются методы одностадийной очистки вод от соединений мышьяка, гумусовых кислот, обуславливающих высокую цветность, ориентированные на индивидуального потребителя.
**Ключевые слова**: низкопотенциальные геотермальные ресурсы, подземные воды, мышьяк, гумусовые кислоты, сорбционные методы очистки вод.

Комплексный подход в освоении энергетического и водоресурсного потенциала низкопотенциальных вод (НПВ) будет способствовать решению одной из важных народнохозяйственных задач экономики республики по обеспечению населения Северного Дагестана теплом и водой на различные хозяйственные нужды.

Широкое внедрение теплонасосных систем теплоснабжения (ТНТ) представляется сегодня наиболее перспективным направлением в обеспечении децентрализованного потребителя тепла дополнительной энергией. Привлекательность этих технологий заключается, прежде всего, в относительно простом аппаратурном оформлении ТНТ, небольших сроках окупаемости, высокой рентабельности в виду возможности их обустройства в регионе с использованием фонда простаивающих и бесконтрольно изливающихся артезианских скважин на НПВ [1]. Поэтому реализация масштабного проекта создания ТНТ на основе указанных низкопотенциальных гидротермальных ресурсов позволит в комплексе решить и проблемы, связанные с вероятными экологическими рисками при освоении НПВ, разработать пути их минимизации и предотвращения.

Для абсолютной части населения аридных территорий региона воды Северно-Дагестанского артезианского бассейна (СДАБ) являются единственным источником питьевого водоснабжения, содержание мышьяка в которых может до 80 раз превышать лимитирующий показатель ВОЗ по этому опасному токсиканту.

Системными исследованиями состава и свойств НПВ Равнинного Дагестана, осуществляемых на протяжении последних лет специалистами Института проблем геотермии ДНЦ РАН, охвачены территории Ногайского, Тарумовского, Кизлярского, Бабаюртовского, Хасавюртовского, Кумторкалинского и Кизилюртовского районов РД, на которых обследованы свыше 250 скважин в 70 населенных пунктов республики. Мышьяк установлен в составе артезианских вод более чем 200 скважин, а для большинства обследованных НПВ (более 180 скважин) отмечены концентрации, заметно превышающие (от 2 до 8 раз) значение ПДК для мышьяка: 50 мкг/дм$^3$ [2,3].

Надежно установлен факт накопления соединений мышьяка в местах неконтролируемого излива скважинных вод в грунтах и в растительности почвенного покрова, что указывает на высокую вероятность включения мышьяка в трофические цепи питания и, как следствие, на возможность его попадания в

организм человека также и с едой [4]. Именно с повышенным содержанием мышьяка в питьевой воде связывают специалисты целый ряд заболеваний эндемического характера населения республики [5].

С целью проверки гипотезы о техногенном загрязнении артезианских вод мышьяком исследован состав пластовой породы на присутствие в ней соединений мышьяка.

Сравнительный анализ содержания мышьяка в песчанике апшеронского горизонта (h = 230 м) в трех режимах пробоподготовки, включающей обработку поверхности образца водой (а), кислотами (HCl + $HNO_3$) (б) и «мокрую минерализацию» - продолжительную обработку образца сильными минеральными кислотами (в),– соответственно 2,4, 1070, 3200 мкг/кг, позволил сделать вывод о невысокой вероятности загрязнения подземных вод и вмещающих пород мышьяксодержащими поверхностными стоками, фильтрующимися на глубину. Установленное содержание мышьяка в песчанике оказалось сопоставимым с содержанием элемента в проанализированных пробах дагестанских известняков: от 750 до 1300 мкг/кг.

Нашими исследованиями установлено, что еще одним «показателем некондиционности» питьевых артезианских вод значительной части обследованных скважин СДАБ является фактор высокой цветности (до 200 градусов и выше), обусловленной главным образом присутствием гумусовых кислот (ГК) и на их фоне значительным фенольным индексом. С использованием ионообменных смол (анионообменника – ДЭАЭ целлюлозы и катионита КБ-4П-2) проведено концентрирование и выделение ГК из представительной пробы (~50 $дм^3$) НПВ с. Кардоновка (скв. №4Т, Кизлярский р-н РД) и методом фотометрического определения [6] оценено содержание ГК, составляющее 150-200 $мг/дм^3$.

Кардоновка, Кизлярского р-на РД от мышьяка и ГК с одновременным умягчением воды с целью последующего внедрения ТНТ для обеспечения населения с.Кардоновка теплом и чистой водой [2,7].

В основу способа очистки НПВ были положены осадительные методы с использованием хлорида железа (III) с молярным соотношением As(III) : Fe(III) = 1:100 и выше, что позволило практически мгновенно достичь требуемую степень очистки вод от мышьяка. Несмотря на очевидные достоинства разработанной схемы: очистка на уровне следовых количеств As, низкие затраты на реагенты, принципиальная возможность их производства из местного сырья и др., внедрение данной технологии, ориентированной на масштабного потребителя воды, сопряжено с экологическими рисками, обусловленными концентрированием элемента в шламе в количествах, значительно превышающих дозы летального исхода ($ЛД_{50}$).

Поэтому с целью минимизации подобных рисков в институте развиваются направления по созданию технологий очистки небольших объемов (3-5 л) мышьяксодержащих вод, ориентированных на индивидуального потребителя, с тем, чтобы сконцентрированный токсикант ни при каких условиях не достигал бы величины $ЛД_{50}$.

Так, нами разработан метод очистки природных (подземных) вод с высокой степенью цветности (100 и более градусов) от соединений мышьяка и 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 $Fe^{3+}$.

Таблица 1. Состав НПВ Северо-Дагестанского артезианского бассейна с повышенным содержанием мышьяка (по данным экспедиционных исследований ИПГ ДНЦ РАН, 2011-2013 гг.)

| Дата режимных наблюдений | Цветность, градусы | pH | Сухой остаток, мг/л | Жесткость мг-экв/л общая | Основные химические компоненты, мг/л | | | | | | As, мкг/л |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Na^{+}+K^{+}$ | $HCO_3^{-}$ ($CO_3^{2-}$) | $Cl^{-}$ | $SO_4^{2-}$ | |
| | скв 5/82, с.Терекли-Мектеб (Ногайский р-н) | | | | | | | | | | |
| 19.05.2011 | 38 | 8,1 | 423 | 1,58 | 16,0 | 9,6 | 133,0 | 283,0 | 16,7 | 52,8 | 136 |
| 30.05.2012 | 45 | 7,6 | 450 | 1,42 | 14,4 | 8,5 | 127,0 | 312,0 | 20,1 | 42,0 | 158 |
| 21.05.2013 | 60 | 8,2 | 391 | 1,38 | 14,0 | 8,3 | 102,8 | 274,8 | 15,9 | 28,1 | 147 |
| | скв с/х им. Шаумяна (Кизлярский р-н) | | | | | | | | | | |
| 10.11.2010 | 45 | 8,0 | 788 | 1,50 | 21,0 | 5,5 | 270,0 | 725,9 | 19,5 | 1,5 | 224 |
| 19.05.2011 | 72 | 7,8 | 820 | 1,56 | 22,0 | 5,6 | 277,6 | 740,2 | 22,4 | 6,5 | 202 |
| 04.10.2012 | 38 | 7,7 | 806 | 1,60 | 24,1 | 4,9 | 270,7 | 731,6 | 19,6 | 4,8 | 235 |
| | скв № 4Т, с.Кардоновка (Кизлярский р-н) | | | | | | | | | | |
| 10.11.2010 | 195 | 8,3 | 1712 | 2,05 | 17,0 | 14,5 | 597,5 | 1037,0 | 331,0 | 37,0 | 287 |
| 19.05.2011 | 245 | 8,0 | 1711 | 1,96 | 10,8 | 17,3 | 714,6 | 1232,0 | 325,0 | 78,3 | 217 |
| 21.05.2013 | 215 | 8,1 | 1635 | 0,60 | 7,6 | 2,7 | 655,0 | 1035,8 | 332,6 | 26,0 | 335 |
| | скв с.Львовское 6 (Бабаюртовский р-н) | | | | | | | | | | |
| 19.05.2011 | 52 | 8,0 | 608 | 1,58 | 11,0 | 12,5 | 273,8 | 664,9 | 30,7 | 12,0 | 271 |
| 25.07.2012 | 45 | 7,9 | 630 | 1,72 | 14,4 | 12,2 | 271,2 | 696,3 | 34,2 | 16,3 | 312 |
| 04.10.2012 | 69 | 8,2 | 645 | 1,48 | 11,6 | 10,9 | 280,0 | 702,2 | 38,1 | 11,0 | 248 |
| | скв № 26/55, автотрасса Махачкала - Новая Коса (Бабаюртовский р-н) | | | | | | | | | | |
| 19.05.2011 | 49 | 7,5 | 702 | 1,29 | 5,4 | 12,3 | 324,0 | 817,7 | 36,7 | 3,6 | 328 |
| 25.07.2012 | 51 | 8,2 | 740 | 2,92 | 6,1 | 6,1 | 237,0 | 588,0 | 30,0 | 8,4 | 290 |
| 04.10.2012 | 62 | 8,2 | 685 | 0,80 | 5,2 | 6,7 | 354,2 | 793,0 | 78,3 | 1,8 | 711 |
| | скв №5, ж/ст. Кочубей (Тарумовский р-н) | | | | | | | | | | |
| 19.05.2011 | 63 | 7,8 | 753 | 0,98 | 9,6 | 6,08 | 375 | 884,5 | 61,3 | 1,3 | 301 |
| 30.05.2012 | 60 | 8,0 | 710 | 1,26 | 12,1 | 8,0 | 357 | 860,1 | 54,4 | 3,6 | 320 |
| 21.05.2013 | 48 | 7,7 | 726 | 1,35 | 12,9 | 8,5 | 370 | 882,4 | 59,0 | 8,1 | 269 |
| | скв № 13Т, с.Тарумовка (Тарумовский р-н) | | | | | | | | | | |
| 19.05.2011 | 122 | 7,3 | 605 | 0,83 | 7,4 | 5,6 | 186 | 417,9 | 19,5 | 33,5 | 300 |
| 04.10.2012 | 108 | 7,8 | 640 | 1,23 | 8,6 | 9,6 | 207,7 | 480,2 | 36,4 | 40,1 | 234 |
| 21.05.2013 | 112 | 7,6 | 592 | 0,79 | 5,8 | 6,1 | 168,9 | 395,4 | 20,1 | 28,0 | 280 |

Таблица 2. Очистка скважинных вод Северо-Дагестанского артезианского бассейна, наиболее загрязненных мышьяком, на Fe-модифицированным анионообменнике - ДЭАЭ целлюлоза - в динамических условиях с двухслойной конструкцией сорбционной колонны

| Контролируемый параметр | Характеристика НПВ и i-объема очищаемой пробы (условия процесса адсорбции) | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| НПВ с.Терекли-Мектеб (скв. №5/82); ($m_{сорб.}$ = 2,260 г; $m_{ДЭАЭЦ}$ = 2 г, $m_{Fe}$ = 0,26 г; 500- кратный избыток ионов $Fe^{3+}$ ; объем пробы ~ 5,0 л; υ ~ 100 мл/час) | | | | | | | | | | | | | |
| № пробы | 0 | 8 | 16 | 24 | 32 | 40 | 48 | 56 | 64 | 72 | 80 | 88 | 100 |
| pH | 8,7 | 9,3 | 9,1 | 9,0 | 9,2 | 9,1 | 9,0 | 8,8 | 9,0 | 9,1 | 9,0 | 8,8 | 8,9 |
| Цветность, град | 38 | 14 | 15 | 14 | 16 | 17 | 18 | 21 | 22 | 20 | 25 | 26 | 24 |
| As, мкг/л | 136,0 | н/обн | н/обн | н/обн | 2,1 | 2,8 | 1,9 | н/обн | н/обн | 1,4 | 2,1 | 1,8 | 5,1 |
| Степень адсорбции, % | 0 | 100 | 100 | 100 | 98,5 | 98,0 | 98,6 | 100 | 100 | 99,0 | 98,5 | 98,7 | 96,3 |
| Г, мкг/г; $m_{сорб.}$ 2,260 г | 0 | 12,0 | 24,0 | 36,1 | 48,0 | 59,9 | 71,8 | 83,8 | 95,8 | 107,7 | 119,6 | 131,5 | 146,0 |
| № пробы | 108 | 116 | 124 | 132 | 140 | 148 | 156 | 164 | 172 | 180 | 188 | 196 | 200 |
| pH | 8,9 | 9,0 | 9,0 | 9,2 | 9,2 | 9,4 | 9,3 | 9,3 | 9,2 | 9,1 | 9,1 | 9,0 | 9,2 |
| Цветность, град | 25 | 25 | 26 | 24 | 26 | 27 | 25 | 25 | 27 | 24 | 26 | 26 | 26 |
| As, мкг/л | 3,6 | 4,8 | 4,9 | 5,6 | 7,1 | н/обн | 8,9 | 9,5 | 8,2 | 11,2 | 12,1 | 13,8 | 14,3 |
| Степень адсорбции, % | 97,4 | 96,5 | 96,4 | 95,9 | 94,8 | 100 | 93,5 | 93,0 | 94,0 | 91,8 | 91,1 | 89,9 | 89,5 |
| Г, мкг/г; $m_{сорб.}$ 2,260 г | 157,7 | 169,3 | 180,9 | 192,4 | 203,8 | 215,8 | 227,0 | 238,2 | 249,5 | 260,5 | 271,5 | 282,3 | 287,7 |
| НПВ с/х Шаумяна; ($m_{сорб.}$ = 2,260 г; $m_{ДЭАЭЦ}$ = 2 г, $m_{Fe}$ = 0,26 г; 400- кратный избыток ионов $Fe^{3+}$ ; объем пробы ~ 4,0 л; υ ~ 100 мл/час) | | | | | | | | | | | | | |
| № пробы | 0 | 8 | 16 | 24 | 32 | 40 | 48 | 56 | 64 | 72 | 80 | 88 | 100 |
| pH | 8,0 | 8,6 | 8,4 | 8,6 | 8,5 | 8,6 | 8,4 | 8,4 | 8,3 | 8,3 | 8,2 | 8,2 | 8,2 |
| Цветность, град | 45 | 17 | 15 | 14 | 16 | 16 | 15 | 17 | 17 | 18 | 19 | 18 | 22 |
| As, мкг/л | 224,0 | н/обн | 4,4 | 6,1 | 7,8 | 8,6 | 9,9 | 10,4 | 12,8 | 14,4 | 16,6 | 18,8 | 22,9 |
| Степень адсорбции, % | 0 | 100 | 98,0 | 97,3 | 96,5 | 96,2 | 95,6 | 95,4 | 94,3 | 93,6 | 92,6 | 91,6 | 89,8 |
| Г, мкг/г; $m_{сорб.}$ 2,260 г | 0 | 19,8 | 39,2 | 58,5 | 77,6 | 96,7 | 115,8 | 134,7 | 153,4 | 171,9 | 190,1 | 208,3 | 230,5 |

Продолжение таблицы 2

| Контролируемый параметр | Характеристика НПВ и i-объема очищаемой пробы (условия процесса адсорбции) | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| № пробы | 108 | 116 | 124 | 132 | 140 | 148 | 156 | | | | | | |
| pH | 8,2 | 8,4 | 8,7 | 8,6 | 8,7 | 8,4 | 8,3 | | | | | | |
| Цветность, град | 23 | 25 | 24 | 26 | 26 | 27 | 29 | | | | | | |
| As, мкг/л | 25,4 | 27,1 | 34,0 | 39,9 | 48,5 | 57,2 | 66,2 | | | | | | |
| Степень адсорбции, % | 88,7 | 87,9 | 84,8 | 82,2 | 78,3 | 74,4 | 70,4 | | | | | | |
| Г, мкг/г; $m_{сорб.}$ 2,260 г | 248,1 | 265,5 | 282,3 | 298,6 | 314,1 | 328,9 | 342,9 | | | | | | |
| НПВ с.Кардоновка (скв. №4Т); ($m_{сорб.}$ = 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 | 8 | 16 | 24 | 32 | 40 | 48 | 56 | 64 | 72 | 80 | 88 | 100 |
| pH | 9,2 | 10,1 | 9,5 | 9,3 | 9,2 | 9,2 | 9,0 | 8,9 | 9,2 | 9,3 | 9,3 | 9,3 | 9,3 |
| Цветность, град | 250 | 14 | 20 | 20 | 20 | 22 | 27 | 27 | 40 | 48 | 54 | 58 | 65 |
| As, мкг/л | 360,0 | 15,1 | 1,5 | 2,3 | 9,2 | 3,4 | 40,2 | 82,5 | 144,8 | 177,4 | 123,1 | 100,8 | 150,1 |
| Степень адсорбции, % | 0 | 95,8 | 99,6 | 99,3 | 97,4 | 99,1 | 88,8 | 77,1 | 59,8 | 50,8 | 65,8 | 72,0 | 58,3 |
| Г, мкг/г; $m_{сорб.}$ 2,260 г | 0 | 30,5 | 62,2 | 93,9 | 124,9 | 156,5 | 184,7 | 209,3 | 228,3 | 244,5 | 265,5 | 288,4 | 311,6 |
| НПВ ж/ст. Кочубей (скв. №5); ($m_{сорб.}$ = 2,260 г; $m_{ДЭАЭЦ}$ = 2 г, $m_{Fe}$ = 0,26 г; 450- кратный избыток ионов $Fe^{3+}$; объем пробы ~ 2,5 л; υ ~ 100 мл/час) | | | | | | | | | | | | | |
| № пробы | 0 | 8 | 16 | 24 | 32 | 40 | 48 | 56 | 64 | 72 | 80 | 88 | 100 |
| pH | 7,8 | 8,5 | 8,5 | 8,3 | 8,2 | 8,4 | 8,4 | 8,5 | 8,5 | 8,4 | 8,5 | 8,6 | 8,7 |
| Цветность, град | 65 | 16 | 18 | 18 | 20 | 22 | 24 | 27 | 29 | 28 | 34 | 33 | 34 |
| As, мкг/л | 300,0 | 1,7 | 1,4 | 2,8 | 3,3 | 4,9 | 7,5 | 11,0 | 16,4 | 28,7 | 41,3 | 53,2 | 79,5 |
| Степень адсорбции, % | 0 | 99,4 | 99,5 | 99,1 | 98,9 | 98,4 | 97,5 | 96,3 | 94,5 | 87,4 | 83,9 | 82,3 | 66,8 |
| Г, мкг/г; $m_{сорб.}$ 2,260 г | 0 | 26,4 | 52,8 | 79,1 | 105,4 | 131,5 | 157,4 | 183,0 | 208,1 | 232,1 | 254,0 | 275,8 | 300,2 |

Предлагаемое 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 [8].

Разработанная технологическая схема умягчения и очистки НПВ, как и в случае осадительной технологии [2,3], апробирована в масштабе лабораторного эксперимента по очистке наиболее загрязненных мышьяком (до 320 мкг/дм$^3$) артезианских вод СДАБ, 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. №4Т с. Кардоновка и скв с/х им. Шаумяна (Кизлярский р-н), скв. №5/82 с.Терекли-Мектеб (Ногайский р-н), высокое содержание As и ГК в которых подтверждены режимными наблюдениями, выполненными в 2010-2013 годы (см. табл. 1).

В серии опытов (см. табл. 2) использован оптимизированный вариант конструкции сорбционной колонны, в которой совмещены два слоя ДЭАЭЦ: свободный (нижний) и модифицированный ионами железа (III) (верхний); при этом экспериментально подтвержден ранее установленный факт [8], свидетельствующий о постепенной пассивации активных центров ДЭАЭ-целлюлозы вследствие необратимой адсорбции мышьяка: до 50 масс.% мышьяка, извлеченного из проб НПВ, сохраняется на сорбенте, прошедшем регенерацию.

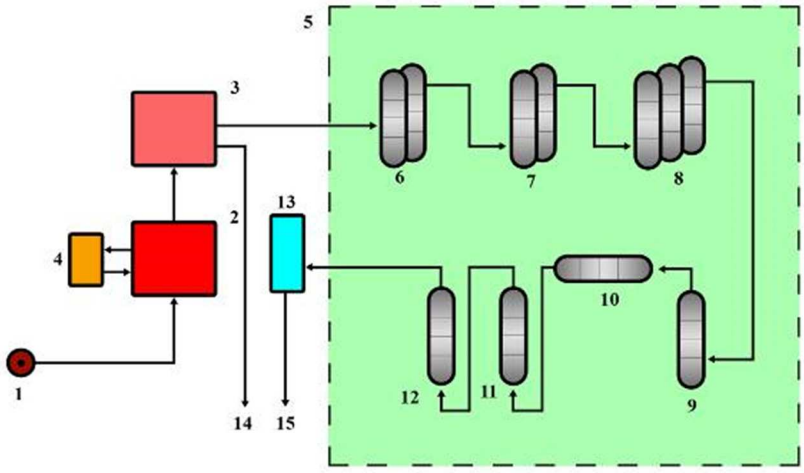



Рис.1. Технологическая схема очистки и умягчения низкопотенциальных вод, сработанных в теплонасосной системе теплоснабжения
1 – геотермальная скважина; 2 – теплонасосная установка (на отопление); 3 – теплонасосная установка (на горячее водоснабжение); 4 – потребитель тепла; 5 – блок химводоочистки; 6 – блок модулей для механической очистки с картриджами FS-10TH + ВДК-Fe2; 7 – блок модулей для очистки от мышьяка с картриджами $Fe^{3+}$-ДЭАЭЦ; 8 - блок модулей с трековыми мембранами ВДК-ТМ3*3; 9 – модуль с угольным картриджем СВС (+ Ag); 10 – модуль универсальной очистки с картриджем ВДК-УС (NL); 11 – модуль для умягчения НПВ с картриджем БС (Na+– ионообменная смола; 12 - постфильтр с картриджем ВДК-У4(NL); 13 – резервуар очищенной воды; 14 – на горячее водоснабжение; 15 – на холодное водоснабжение

Дальнейшие стадии очистки НПВ осуществляли на унифицированной водоочистительной установке напорного типа ВД-ТМ 205 Fex2, укомплектованной фильтрами и трековыми мембранами ООО «ЭкоМембраны», ООО «Акватория» и ООО «Посейдон» (см. рис. 1., 8-12).

Достигнутая степень очистки вод от мышьяка: величина адсорбционной

емкости по мышьяку составила от 287,7 до 342,9 мкг/г,- позволяет сделать вывод о том, что предлагаемый способ очистки сопоставим по эффективности с ранее разработанной нами технологической схемой умягчения и очистки питьевых артезианских вод, ориентированной на масштабного потребителя [2,3].

Предлагаемые технологические решения позволяют эффективно очищать мышьяксодержащие артезианские воды, сработанные в теплонасосных установках теплоснабжения, с доведением их качества до кондиции питьевой воды, а именно, снизить содержание мышьяка до следовых количеств, содержание $Fe^{3+}$–катионов – до 0,1 мг/дм$^3$, достичь снижения цветности вод до регламентируемого значения: 18-20°, и многократно снизить показатель общей жесткости.

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., Каймаразов А.Г.* Современное состояние и перспективы освоения низкопотенциальных геотермальных ресурсов Восточного Предкавказья // Юг России: экология, развитие. 2012. № 4. С.7-18.
3. *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.
4. *Каймаразов А.Г., Шабанова З.Э., Камалутдинова И.А., Ахмедов К.М.* Идентификация и количественное определение мышьяксодержащих загрязняющих компонентов низкопотенциальных вод Северо-Дагестанского артезианского бассейна // «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». Материалы II Международной конференции. 27-30 сентября 2010г. Махачкала: ИП Овчинников (АЛЕФ), 2010. С.295-307.
5. *Абдурахманов Г.М., Гасангаджиева А.Г., Габибова П.И.* Эколого-географическая, социально-экономическая обусловленность и прогноз заболеваемости злокачественными новообразованиями населения горных районов Республики Дагестан. Махачкала: Изд-во АЛЕФ, 2009. – 467 с.
6. *Абдурахманов Г.М., Гасангаджиева А.Г.* Эколого-эпидемиологические особенности и прогноз заболеваемости злокачественными новообразованиями сельского населения Республики Дагестан // Юг России: Экология, развитие, 2009.
7. *Семенова Н.К.* Выделение гумусовых кислот и железа из природных вод и их количественное определение // Изд. ТСХА, Сер. Химия и физика. 1978. Вып.6. С.163-175.
8. *Алхасов А.Б., Каймаразов А.Г.* Технологии комплексного освоения низкопотенциальных геотермальных ресурсов // Материалы Первого международного форума «Возобновляемая энергетика. Пути повышения энергетической и экономической эффективности REENFOR-2013». г. Москва, 22-23 октября 2013г. – Москва: ОИВТ РАН. «11-й ФОРМАТ». 2013. С.47-50.
9. *Магандалиев М.М., Шабанова З.Э., Каймаразов А.Г.* Проблемы хозяйственно-питьевого водоснабжения сельского населения равнинного Дагестана и пути их решения. // Материалы VI Школы молодых ученых имени Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов». 23-26 сентября 2013г. Махачкала: ИП Овчинников (АЛЕФ), 2013. С.374-379.

# РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОДЫ МЕТОДОМ ВЫПАРИВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ КОНДЕНСАЦИИ

Вердиев М.Г.

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

В работе описывается метод интенсификации процесса испарения воды путем увеличения поверхностей испарения и конденсации за счет ее диспергирования в электрическом поле на нано- микрометрическом диапазоне размеров частиц.

**Введение.** Несмотря на то, что две третьи поверхности Земного шара занимает вода во многих регионах практически всех континентов земли ощущается проблема острой нехватки питьевой и технической воды. Эксперты ООН отмечают: "почти два млрд. человек могут остаться без питьевой воды к 2025 году. а две трети населения Земли будут испытывать ее острую нехватку к 2080 году". Об этом предупреждает продовольственная и сельскохозяйственная организация Объединенных Наций (ФАО)**.** По данным ФАО, потребление воды в XX веке росло вдвое быстрее, чем численность населения планеты. Сегодня более 1 млрд. человек не имеют доступа к чистой воде, а больше 2,5 млрд. живут без водопровода и канализации. Эксперты организации призывают немедленно решать эти проблемы, в том числе бороться с эффектом глобального потепления и неравномерным распределением водных ресурсов, используемых в ирригационных систем.

В связи с этим одной из глобальных проблем современного человеческого сообщества является проблема получения чистой воды так как практически во всех континентах Мира имеются регионы, в том числе в Российской федерации (Кавказ, Крым, крайний север, средняя полоса и др.) с острой нехваткой питьевой воды, несмотря на наличие огромных запасов речной воды, тогда как практически во всех регионах имеются огромные запасы геотермальной, артезианской и морской воды, но она зачастую не пригодна для употребления в быту, для использования во многих промышленных технологиях и на объектах агропромышленного сектора. Для указанных целей эту воду необходимо очистить от вредных компонентов в промышленных масштабах и довести до соответствующей кондиции. Поэтому проблема очистки: геотермальной, артезианской и морской воды останется актуальной во все времена, мало того она будет обостряться с ростом населения планеты и ежегодным ухудшением экологической ситуации из-за катастрофического увеличения вредных выбросов в окружающую среду.

**Теория процесса.** Как известно одним из перспективных способов очистки воды, наравне с методами фильтрации и др. является испарительно - конденсационный метод. В частности для интенсивного охлаждения воды путем ее выпаривания в промышленных градирнях используется метод капельного орошения. Это приводит к резкому увеличению поверхности испарения воды и следовательно к интенсификации процесса испарения и тем самым к ее эффективному охлаждению.

Из уравнения Ленгмюра - Кнудсена следует, что скорость испарения жидкости ($V$) наравне с другими факторами зависит от величины суммарной поверхности испарения [1];

$$V = -\ 1/S_u\ dm/d\tau = kp_1 \Big/ \sqrt{M/2\pi RT}. \qquad (1)$$

Как следует из этого соотношения скорость $V$ испарения жидкости наравне с другими параметрами зависит от величины поверхности испарения $S_u$. В формуле (1) $m$ - масса испаряющейся части жидкости, $\tau$ - время испарения, $k$ - эмпирический коэффициент ($0 \leq k \leq 1$), $p_1$ - давление, $M$ - молярная масса, $T$ - температура поверхности испарения, $R$ универсальная газовая постоянная.

Интенсивность же всего процесса очистки геотермальной, артезианской и морской воды путем выпаривания и последующей ее конденсации из паровой фазы зависит от величин поверхностей: испарения $S_u$ жидкости и $S_к$ на которой конденсируется пар.

Известные механические способы диспергирования жидкостей, в том числе с применением различных типов насадок, по интенсивности теплообмена достигли стадии насыщения, когда дальнейший рост тепловых мощностей процесса достигается существенным увеличением массово-габаритных характеристик оборудования.

В ходе настоящих исследований, для существенного увеличения поверхности испарения, вода переводится в дисперсное состояние путем ее диспергирования в высокопотенциальном электрическом поле, как это описано в [2 - 5]. При этом, в оптимальном режиме диспергирования размеры частиц дисперсного потока жидкости - воды будут достигать нано - микрометров, что обеспечивает достижение максимального значения величины поверхности испарения. Кроме того, при размерах частиц дисперсного потока воды меньших критических значений они переходят в энергетически неустойчивые состояния приводящие к их распаду - переходу в газообразное состояние. Процесс распада частиц ускоряется еще и тем, что при диспергировании жидкости в электрическом поле частицы заряжаются одноименным зарядом. Кулоновские силы отталкивания действующие на одноименные заряды, сосредоточенные в дисперсных частицах потока воды, будут способствовать к росту интенсивности процесса их распада. В конечном итоге это приведет к росту интенсивности процесса перехода воды в газообразное состояние (при заданной температуре) до максимума.

Дальнейший рост интенсивности процесса очистки воды может быть достигнут только путем усовершенствования способа конденсации ее паровой фазы. Тепловое сопротивление на поверхности конденсации $R$ складывается из сопротивления $R_g$ диффузионного слоя неконденсирующегося газа и сопротивления $R_l$ слоя конденсата. Следовательно, для интенсификации этого процесса необходимо уменьшить эти составляющие суммарного теплового сопротивления.

Для уменьшения первой составляющей $R_g$ сопротивления необходимо непрерывно удалять неконденсирующийся газ из слоя образующегося в приграничной зоне примыкающей к поверхности конденсации. По мере приближения потока заряженных молекул к поверхности конденсации с отрицательным - нулевым зарядом действие кулоновских сил притяжения ($F = q_0 E$) растет обратно пропорционально квадрату расстояния.[1] Это приведет к уменьшению сопротивления диффузионного слоя неконденсирующихся газов. В

[1] Некоторая доля частиц пара тоже будет заряжена так как вероятность "прилипания" части заряда к молекулам покидающим пределы дисперсных частиц отлична от нуля

конечном итоге все это будет приводить к пересыщению паровой фазы и тем самым к интенсификации процесса ее конденсации.

Уменьшение второго слагаемого сопротивления может быть осуществлено путем непрерывного отсасывания конденсата с поверхности теплообмена с использованием однонаправленных (по вертикали вниз) капиллярных и гравитационных сил. Для этого на поверхность теплообмена наносится капиллярный слой с каналами обеспечивающими процесс интенсивного отсоса пленки в конденсатосборник - в емкость для очищенной - дистиллированной воды.

Таким образом предлагаемый метод очистки геотермальной воды, путем интенсификации процессов перевода воды в газообразное состояние и конденсации ее паровой фазы при действии кулоновских сил, направленных к поверхности конденсации, будет являться наиболее эффективным в промышленных масштабах производства.

Процесс диспергирования жидкостей в интенсивном электрическом поле протекает при потенциалах порядка $10^3$ В и токах порядка $10^{-6}$ А [6,7]. Следует также подчеркнуть. что в предлагаемой технология получения наноразмерных потоков жидкостей размеры частиц дисперсных потоков могут быть изменены в широком интервале значений путем вариации режимных параметров процесса.

**Описание экспериментальной установки.** Схематический вид экспериментальной установки приведен на рисунке 1.

Внутри жесткой металлической рамы 1, изготовленной из прямоугольного стального профиля на подшипниках 2 закреплена рама 3 с обеспечением возможности поворота вокруг горизонтальной оси. На внутренней раме 3, на фторопластовой электроизоляции, подвижно установлены металлический капилляр 4 и второй электрод – рабочий столик 5. Второй электрод – рабочий столик заземлен через микроамперметр 7. После установки оптимального положения капилляра требуемое расстояние между его концом и столиком регулируется винтом микроманипулятора СТ-3. Исследуемая жидкость и высокий потенциал к капилляру подводятся по фторопластовым трубкам, проложенным через трубу 6, втулку подшипника 2 и профиль рамы 3. Для измерения тока переноса частицами дисперсного потока служит микроамперметр 7, через который заземляется рабочий столик 5 – второй электрод. Дисперсный поток жидкости 8, рабочий столик 5, и капилляр 4 герметично изолированы от окружающей среды, с помощью составного корпуса, выполненного из двух цилиндрических половинок, изготовленных из прозрачного оргстекла, и закрепленных к внутренней раме 3 (на рисунке не показан). Регулировка структуры электрического поля в зоне формирования дисперсного потока осуществляется путем изменения диаметра и положения металлического диска 9 установленного на конце капилляра 4. На капилляр подается регулируемый в интервале 0 – 50 кВ потенциал от источника постоянного напряжения один электрод, которого заземляется. Источник питания на рисунке не показан. Капилляр с помощью фторопластовой трубки соединяется с емкостью (емкость на рисунке не показана) для исследуемой жидкости. Расход жидкости через капилляр изменяют путем изменения положения емкости относительно конца капилляра или путем регулировки давления в ней. Методика изменения расхода чернил по капилляру путем вариации положения емкости позволяет достичь наибольшей степени точности измерений, так как для регулировки перепада давлений с такой точностью авторы не располагали более точными средствами измерений и датчиками давления.

Для диспергирования веществ с температурой плавления выше окружающей среды емкость для жидкости устанавливается непосредственно на капилляре и подогревается электромагнитным излучением или омическим нагревателем. В последнем случае капилляр с устройством нагрева должны быть тщательно электроизолированы от установки и теплоизолированы от окружающей среды. При диспергировании электропроводных жидкостей емкость также должна быть тщательно электроизолирована от корпуса установки.

Внутренняя рама установки свободно поворачивается на подшипниках вокруг горизонтальной оси на $360^o$ по часовой стрелке или против нее. Свободный поворот внутренней рамки предусмотрен для экспериментальной оценки формы и размеров частиц дисперсного потока по величине его отклонения на носителе – листке бумаги, закрепленной на рабочем столике в вертикальной плоскости, при повороте его в поле сил тяжести на $180^o$ [8]. Для экспериментальной оценки размера частиц дисперсного потока вначале ось потока ориентируют вертикально вниз и на носителе – бумаге получают изображение сечения потока, затем систему внутренней рамки с фиксированными положениями капилляра и бумаги поворачивают на $90^o$ и вновь получают изображение потока на бумаге. После этого систему внутренней рамки поворачивают в противоположном направлении на $180^o$ и фиксируют положение центра потока, затем измеряют величину суммарного смешения центра изображения на листке бумаги.

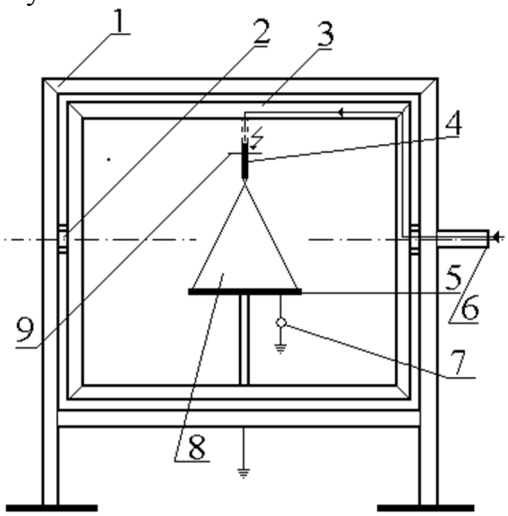



Рис.1. Схематическое изображение экспериментальной установки

Дисперсные потоки воды и других прозрачных жидкостей получаемые на установке являются не видимыми для не вооруженного глаза и для их визуализация используются: высокоинтенсивные световые потоки и красителей.

**Результаты предварительных испытаний.** При нулевых значениях высоты уровня жидкости над концом капилляра и потенциала не происходит вытекание чернил. При неизменном уровне жидкости и некотором значении потенциала на капилляре (100 - 500 В) под действием электрического поля с конца капилляра вытягивается полусферическая капля. С ростом потенциала протекает процесс срыва единичных капель. Дальнейшее повышение потенциала приводит к росту частоты срыва капель. Последующий рост потенциала приводит к образованию непрерывной тонкой струйки жидкости между капилляром и вторым электродом. При дальнейшем увеличении потенциала струйка у поверхности второго электрода распадается на дисперсный поток относительно крупных частиц. Далее зона распада струйки перемещается к концу капилляра.

Когда зона распада приближается на расстояние (1,5 - 3 ) $10^{-3}$ м жидкость у конца капилляра принимает форму перевернутого конуса на вершине которого формируется стабильный поток наноструктурных частиц, как это показано на рис. 2. Разрыв непрерывной струи происходит при потенциалах 500÷1000 В.

Для экспериментальной оценки размеров частиц дисперсного потока в качестве модельной жидкости использовался медицинский парафин с температурой плавления около 78 $^{o}$ С. Поток частиц парафина осаждали на покровное стекло установленное на рабочем столе установки. Размеры частиц парафина осевших на покровное стекло измерялись с помощью атомно силового микроскопа NTEGRA PRIMA. Измеренные значения диаметров частиц парафина были заключены в интервале (3 - 18) $10^{-9}$ м.

Рис.2. Фотография стационарного дисперсного потока чернил струйных принтеров

Зависимость площади сечения дисперсного потока краски от различных параметров и технологических режимов установки определялись по их изображениям, получаемым на бумаге или стекле. Исследования проводились для различных: уровней краски в резервуаре над концом капилляра, расстояний между электродами и диаметров дисков и их положении на капилляре.

Наибольший практический интерес представляет режим стационарного диспергирования, когда имеет место наименьший разброс размеров частиц по сечению потока. В этом режиме размеры частиц минимальны.

**Заключение.** Результаты предварительных исследований процесса диспергирования жидкостей в электрическом поле свидетельствуют о том. что размеры частиц дисперсных потоков получаемых по предлагаемой технологии соответствуют наноразмерным значениям. Эти размеры частиц для воды меньше размеров критических зародышей. Следовательно в предлагаемом методе интенсификация процесса парообразования частично будет происходит за счет распада неустойчивых частиц размерами меньшими критических значений.

**Литература:**

1. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П.* Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара - Успехи физических наук. Том 171, № 4. апрель 2001.
2. *Вердиев М. Г.* Теплофизические основы и методы расчета систем обеспечения тепловых режимов преобразователей энергии. Автореферат докторской диссертации., Институт проблем геотермии ДНЦ РАН., Махачкала 1997г. 44с.
3. *Verdiev M.G., Nabiev Sh.Sh. and other*. "Research on uniformity of nanofilms and ink dispersion flux forming in electric field". Dagestan State Technical University, Russia. (http://www.idtechex.com/printed-electronics-europe-13/postersession.asp).

(Постерный доклад на международной конференции Printed Electronics Europe 2013, Berlin, Germany).

4. Способ нанесения пленок: проводников, полупроводников и диэлектриков на различные подложки / М.Г. Вердиев, Ш.Ш. Набиев, Н.А. Камнев //. Патент РФ № 2492938 от 20.09 2013 г.
5. Способ получения монодисперсных наноразмерных порошков веществ / М.Г. Вердиев, Ш.Ш. Набиев, Н.А. Камнев // Положительное решение на выдачу патента РФ по заявке № 2011109515/02.
6. *Артемов В.И., Гиневский А.Ф., Павицкий Н.И.* Численное моделирование процессов в термической головке струйного принтера // Труды Третей Российской национальной конференции по теплообмену. 2002. Т. 4. М.: Издательство МЭИ. С.221-224.
7. *Вердиев М.Г., Иванов О.П., Ниналалов С.А.* Исследование диспергирования жидкостей в электрическом поле // Инженерно-физический журнал Т.57. №2.– 1989. – С.275-280.
8. *Вердиев М.Г.* Получение тонких пленок жидкостей путем их диспергирования в электрическом поле. Электронная обработка материалов. – 1991. – №4. – С.36-41.
9. *Verdiyev M.G., Nabiev Sh.Sh., Kamnev N.A.* The research of the technological parameters effect on the shape and structure of the disperse dye flow of the inkjet printers produced in the electric field. Journal of Physics: Conference Series 345 (2012) 012038 doi:10.1088/1742-6596/345/1/012038.

# О РАЗМЕРНОМ СЖАТИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ ЖЕЛЕЗА

Магомедов М.Н.

*ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а; e-mail: mahmag4@mail.ru*

Показано, что модуль сжатия ($B$) уменьшается при уменьшении размера нанокристалла ($N$), причем с ростом температуры зависимость $B(N)$ усиливается. Расчеты зависимости $B(N)$ и размерного сжатия проведены для ОЦК железа.

**Введение**. Как было показано в наших работах [1-4], при всестороннем сжатии кристалла его удельная (на единицу площади) поверхностная энергия ($\sigma$) сначала возрастает, достигает максимума, после чего резко уменьшается, переходя при определенной степени сжатия $(V/V_0)_{fr}$ в отрицательную область: $\sigma(V/V_0 \le (V/V_0)_{fr}) \le 0$. Для ОЦК-железа изотермическая зависимость $\sigma(V/V_0)$ показана на рис. 1 из [4]. Здесь $V/V_0$ – отношение молярных объемов кристалла при давлении $P$ и температуре $T$, и при $P = 0$ и $T = 0$ K, соответственно.

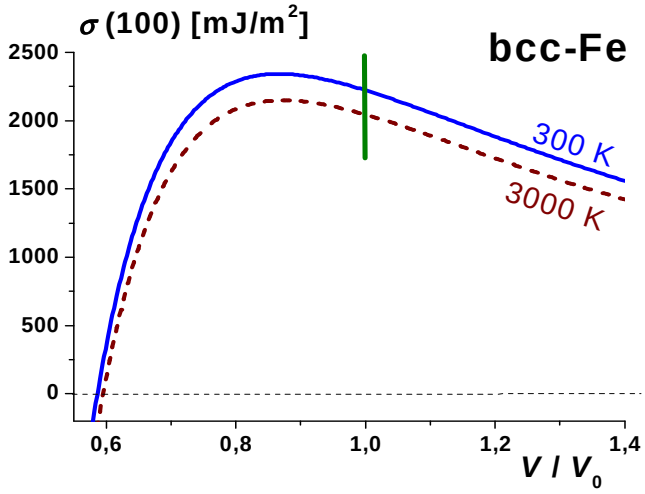



Рис.1. Изотермическая зависимость удельной поверхностной энергии (в $10^{-3}$ J/m$^2$) для грани (100) ОЦК-Fe (с учетом образования вакансий и делокализации атомов) от аргумента $V/V_0$, полученная в [4]. Сплошная линия *1* – изотерма $T = 300$ K, пунктир *2* – изотерма $T = 3000$ K. Вертикальная линия *3* показывает область разброса экспериментальных данных при $V/V_0 \cong 1$.

Если при $V/V_0 \le (V/V_0)_{fr}$ выполняется $\sigma \le 0$, то в таких условиях кристалл будет стремится любым путем увеличить свою удельную (на атом) поверхность: свободную или межкристаллитную. Таким образом, при $V/V_0 \le (V/V_0)_{fr}$ структура монокристалла фрагментируется в поликристаллическую доменную структуру [2, 3]. Домен – это область кристалла, отличающаяся от соседних областей направлением вектора сдвига. Причем барически сгенерированные домены имеют приблизительно одинаковые размеры и со стержневидной или пластинчатой формой поверхности.

Флуктуационно отделившийся от кристалла и образовавший поверхность (свободную или межкристаллитную) домен в таких условиях будет испытывать дополнительное «поверхностное» давление ($P_{sf}$), которое еще более сожмет флуктуационно отделившийся домен [2, гл. 6; 3; 5]. Это приведёт к самосжатию образующихся при фрагментации доменов, и к освобождению некоторого

пространства между ними. Образующееся при этом «нанодисперсное» состояние вещества будет текучим, подобно жидкой фазе: оно примет форму сосуда, в котором находится. При переходе из неустойчивого в таких условиях монокристаллического состояния в более энергетически выгодное «нанодисперсное» состояние выделяется энергия. Причем энергия будет тем большей, чем больше было давление, и чем до меньшего размера фрагментировал макрокристалл [3, 8], как это показано на рис. 2.

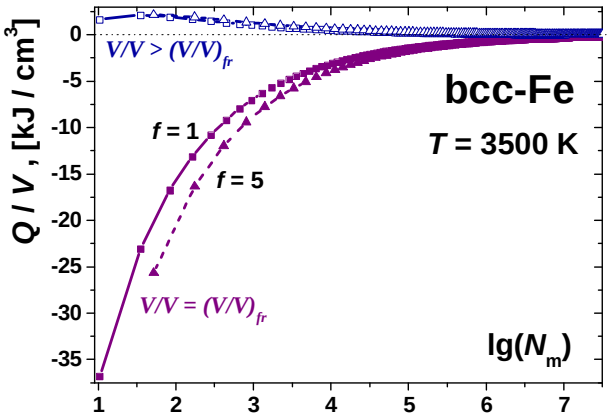



Рис.2. Изотермическая ($T$ = 3500 K) зависимость удельной (на единицу объема) теплоты фрагментации (в $10^3$ J/cm$^3$) от числа атомов в «среднем» нанокристалле ОЦК-Fe вдоль двух изохор: две верхние линии с открытыми символами – это изохоры низкого давления: $V/V_0$ = 0.675, где $\sigma(N = \infty) > 0$, две нижние кривые со сплошными символами – это изохоры «фрагментации» $(V/V_0)_{fr}$ = 0.597334415, где $\sigma(N=\infty) = 0$. Сплошные кривые с кубиками – это «кубические» ($f$ = 1) изоморфы, а пунктирные кривые с треугольниками – это «стержневидные» ($f$ = 5) изоморфы [3].

Легко понять, что при фрагментации возрастает роль межкристаллитной самодиффузии [6, гл. 4], что неизбежно ведет к росту эффективного коэффициента самодиффузии. Например, для металлов с ОЦК структурой отношение энергий активации самодиффузии по границам зерен ($E_g$) и в объеме равно [6, гл. 4]: $E_g / E_d = 0.55 \div 0.7$. Причем при плавлении всех металлов при $P = 0$ величина коэффициента межкристаллитной самодиффузии практически равна коэффициенту самодиффузии в объеме жидкого металла: $D_g \cong 10^{-5}$ cm$^2$/s. При переходе к нанокристаллическим средам коэффициент самодиффузии возрастает еще более [6, гл. 6].

Таким образом, при сверхвысоких давлениях реализуется экзотермический процесс диспергирования макрокристалла на домены, который, с одной стороны, приводит к резкому росту плотности образующихся доменов, а с другой – к резкому уменьшению вязкости образовавшейся «нанодисперсной» среды. Исходя из данного эффекта барической фрагментации, нами была выдвинута гипотеза, согласно которой наблюдающиеся на границе нижней мантии и верхнего ядра Земли (раздел Гуттенберга на глубине 2900 km, где $P_{ex} \geq$ 1.5 Mbar и $T \geq$ 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 [2-4, 7-8].

Но в работах [3, 8] при расчетах размерного сжатия параметра решетки ($\Delta c/c$) для ОЦК-железа по формуле:

$$\Delta c / c \cong \Delta V / (3V) = - P_{sf} / (3B), \qquad (1)$$

размерная и температурная зависимость модуля сжатия: $B = - v(\partial P / \partial v)_T$, предполагалась аналогичной зависимости удельной поверхностной энергии ($\sigma$) от размера ($N$ – числа атомов) и температуры, т.е. в (1) использовалось соотношение предложенное в [9, стр. 69]:

$$X_s(N,T) = \frac{\sigma(N,T)}{r_o \cdot B(N,T)} \cong \frac{\sigma(N=\infty, T=0\ \mathrm{K})}{r_o \cdot B(N=\infty, T=0\ \mathrm{K})} = X_s(N=\infty, T=0\ \mathrm{K}) \ . \qquad (2)$$

Здесь $v = V/N$ – удельный объем, $r_o$ – расстояние между центрами ближайших атомов при $T = 0$ K и $P_{ex} + P_{sf} = 0$, $P_{ex}$ и $P_{sf}$ – внешнее и поверхностное давление для нанокристалла при данной температуре $T$.

В данной работе мы рассчитаем размерное сжатие (1) без использования приближения (2). Для этого мы получим зависимость модуля сжатия от размера нанокристалла при различныхзначениях температуры и плотности.

**1. О термодинамике нанокристалла**. В рамках равновесной термодинамики давление определяется следующим образом. Рассмотрим конденсированную систему из $N$ одинаковых атомов. Изменение удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца такой системы при вариации температуры ($T$), удельного объема ($v = V/N$), числа атомов и площади поверхности ($\Sigma$) равно:

$$d\left(\frac{F}{N}\right) = - s\, dT - P\, dv + \left(\frac{\mu}{N}\right) dN + \sigma\, d\left(\frac{\Sigma}{N}\right) = d\left(\frac{F}{N}\right)_{in} + \sigma\, d\left(\frac{\Sigma}{N}\right). \qquad (3)$$

Здесь $s$, $\mu$ и $\sigma$ – удельная энтропия, химический потенциал и удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия.

Согласно (2) давление для всей ограниченной системы равно:

$$P(T,v,N) = -\left[\frac{\partial(F/N)}{\partial v}\right]_{T,N} = P_{in} - P_{sf}\ , \qquad (4)$$

где объемное и поверхностное давления равны [2, гл. 6]:

$$P_{in}(T,v) = -\lim_{N\to\infty}\left[\frac{\partial(F/N)_{in}}{\partial v}\right]_{T,N}, \quad P_{sf}(T,v,N) = \left[\frac{\partial(\sigma\Sigma/N)}{\partial v}\right]_{T,N} = P_{ls}(1-\Delta_p). \qquad (5)$$

Множитель $P_{ls}$ 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 $\Delta_p$ из (5) имеет вид:

$$\Delta_p = -\left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma/N)}\right]_{T,N} = -\frac{1}{2}\left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)}\right]_{T,N,k_p,f}, \qquad (7)$$

где $c(N, f)$ – среднее (по всему объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов, $k_p$ – коэффициент упаковки структуры, $f$ – параметр, управляющий формой нанокристалла.

Из (4) получим выражение для модуля всестороннего сжатия в виде:

$$B = - v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = B_{in} - B_{sf}\ , \qquad (8)$$

где объемный и поверхностный вклад в модуль сжатия равны:

$$B_{in} = - v\left(\frac{\partial P_{in}}{\partial v}\right)_T, \quad B_{sf} = - v\left(\frac{\partial P_{sf}}{\partial v}\right)_T = P_{ls}\left\{\frac{1}{3}(1-\Delta_p)(1+2\Delta_p) + \left[\frac{\partial \Delta_p}{\partial \ln(v)}\right]_{T,N,k_p,f}\right\}. \qquad (9)$$

Учтя, что поверхностное давление $P_{sf}$ и внешнее давление $P_{ex}$ действуют на весь объем нанокристалла, для модуля сжатия можно принять:

$$B = B_{in} + B'(P)_{in}\, P_{sf} - B_{sf}\,, \qquad B_{in} = B_{in}(0) + B'(P)_{in}\, P_{ex}\,, \tag{10}$$

где $B'(P)_{in} = (\partial B/\partial P)_{in}$. Тогда (8) можно преобразовать к виду:

$$B = B_{in} - P_{ls}\Delta B_{sf}\,, \tag{11}$$

где введена безразмерная функция:

$$\Delta B_{sf} = (1-\Delta_p)\left\{-B'(P)_{in} + \left\{\frac{1}{3}(1+2\Delta_p) - \left[\frac{\partial \ln(1-\Delta_p)}{\partial \ln(v)}\right]_{T,N,k_p,f}\right\}\right\}. \tag{12}$$

Из выражения (12) видно, что безразмерная функция $\Delta B_{sf}$ состоит из двух конкурирующих слагаемых. Первое слагаемое: $B'(P)_{in}\ P_{sf}/P_{ls}$, обусловлено увеличением модуля сжатия внутреннего объема нанокристалла из-за сжатия его поверхностным давлением. Второе слагаемое в фигурных скобках: $-\ B_{sf}/P_{ls}$, связано с увеличением поверхностного вклада в модуль сжатия при уменьшении размера нанокристалла (см. (9)).

Как и в работах [1, 2, 5, 7, 8] положим, что нанокристалл 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: $N = f\, N_{po}^3/\alpha$, 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, 2, 5, 7, 8]:

$$k_n^* = \frac{<k_n(N,f)>}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f)\left(\frac{\alpha^2}{N}\right)^{1/3}\,, \tag{13}$$

где $k_n(\infty) = k_n(N=\infty)$ – первое координационное число для макрокристалла, $Z_s(f) = (1 + 2\,f\,) / (3f^{\,2/3})$ – 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: $Z_s(f\ne1) > 1$. Поэтому функция $k_n(f)^*$ при любом значении $N$ имеет максимум при $f = 1$, т.е. для наиболее энергетически устойчивой – кубической формы параллелепипеда. При этом структуру системы (характеризующуюся коэффициентом $k_p$) полагаем неизменной: $k_p$ = const. Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (rectangular parallelepiped), форму которого можно варьировать с помощью параметра формы $f$, назовем RP-моделью.

Объем и площадь поверхности для RP-модели равны:

$$V = N_{po}^3\, f\, [c(N,f)]^3 = N\,\alpha\,[c(N,f)]^3\,, \qquad \Sigma = 6\,[c(N,f)]^2\,\alpha_s\,(N\,\alpha)^{2/3}\,Z_s(f)\,, \tag{14}$$

где $c(N, f)$ – среднее (по всему объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов, $\alpha_s$ – коэффициент, учитывающий плотность упаковки атомов на грани (100) нанокристалла: $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$.

В рамках RP-модели удельная поверхностная энергия грани (100) и давление Лапласа определяются выражениями [1, 2, 3, 5]:

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial k_n *}\right)_{T,N,v}\left(\frac{\partial k_n *}{\partial Z_s(f)}\right)_{N,k_p} \Big/ \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial Z_s(f)}\right)_{N,c,k_p} = \frac{-1}{6c^2\alpha_s N}\left(\frac{\partial F}{\partial k_n *}\right)_{T,N,v}, \quad (15)$$

$$P_{ls} = \frac{2\Sigma}{3V}\sigma = \frac{4\alpha_s\, Z_s(f)}{(\alpha\, N)^{1/3} c(N,f)}\sigma = 4\alpha_s \frac{(1-k_n*)}{\alpha\, c(N,f)}\sigma \cdot \quad (16)$$

Пусть взаимодействие атомов в нанокристалле однокомпонентного вещества описывается парным потенциалом Ми-Леннарда-Джонса:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_0}{r}\right)^b - b\left(\frac{r_0}{r}\right)^a\right], \quad (17)$$

где $D$ и $r_0$ – глубина и координата минимума потенциала, $b$ и $a$ – параметры: $b > a$.

Тогда, используя для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна и приближение «взаимодействия только ближайших соседей», для удельной свободной энергии Гельмгольца RP-модели можно принять:

$$\frac{F}{N\,k_n(\infty)} = \left(\frac{k_n *}{2}\right) D\,U(R) + 3\frac{k_B\Theta_E}{k_n(\infty)}\left\{\left(\frac{1}{2}\right) + \left(\frac{T}{\Theta_E}\right)\ln\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right)\right]\right\}. \quad (18)$$

Здесь $k_B$ – постоянная Больцмана, $\Theta_E$ – это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [10, стр. 116]: $\Theta = (4/3)\Theta_E$ ,

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a},$$

где $R = r_0 / c$ – линейная относительная плотность.

Как показано в работах [2, 11], температура Дебая равна:

$$\Theta(k_n, c) = A_w(k_n, c)\,\xi\left[-1+\left(1+\frac{8D}{k_B A_w(k_n,c)\,\xi^2}\right)^{1/2}\right]. \quad (19)$$

Здесь функция $A_w(k_n, c)$ возникает из-за учета энергии «нулевых колебаний»:

$$A_w(k_n,c) = K_R\frac{5k_n ab(b+1)}{144(b-a)}\left(\frac{r_0}{c}\right)^{b+2}, \qquad K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0{}^2 m}, \qquad \xi = \frac{9}{k_n(\infty)}, \quad (20)$$

где $\hbar$ – постоянная Планка, $m$ – масса атома.

Из формулы (19) для первого и второго параметров Грюнайзена получим:

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \ln\Theta}{\partial \ln V}\right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)}, \qquad q = \left(\frac{\partial \ln\gamma}{\partial \ln V}\right)_T = \gamma\frac{X_w(1+2X_w)}{(1+X_w)}, \quad (21)$$

где введен параметр: $X_w = A_w\xi / \Theta$.

Тогда, используя (18) и (19), для удельной поверхностной энергии грани (100), и для вытекающей из нее функции $\Delta_p$ можно получить выражения [1, 2, 5]:

$$\sigma = -\frac{k_n(\infty) D\, R^2}{12\alpha^{2/3} r_0{}^2} L_E(N,R), \quad (22)$$

$$\Delta_p = -\frac{1}{2}\left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)}\right]_{T,N,k_p,f} = 1 + \frac{1}{2L_E(N,f)}\left\{U'(R) - 9\left[q - \gamma\, t_y\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)\right]H_w(N,T)\right\}, \quad (23)$$

Здесь введены обозначения:

$$L_E(N,R) = U(R) + 3H_w(N,T), \qquad U'(R) = R\left[\frac{\partial U(R)}{\partial R}\right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b-a},$$

$$H_w(N,T) = \frac{6\,\gamma}{(b+2)}\left[\frac{k_B\Theta_E(N,f)}{D\,k_n(N,f)}\right]E_w\left(\frac{\Theta_E}{T}\right), \quad (24)$$

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}, \qquad t_y(y) = 1 - \frac{2y\exp(y)}{[\exp(2y) - 1]}, \qquad y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T}.$$

Подставляя формулы (22)-(24) в (11), получим выражение [12]:

$$\Delta B_{sf} = -[B'(P)_{in} - 1](1 - \Delta_p) - \frac{1}{2L_E(N, f)}\left\{\frac{1}{3}U''(R) + 9\,Q_w\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)H_w(N,T)\right\}. \qquad (25)$$

Здесь введены обозначения:

$$U''(R) = R\left[\frac{\partial U'(R)}{\partial R}\right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b - a},$$

$$Q_w(y) = \gamma^2\{[t_y(y)]^2 + t_y'(y)\} - q[3\gamma\, t_y(y) + z - q], \qquad (26)$$

где $z$ – третий параметр Грюнайзена,

$$z = -\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln v}\right)_{N,T,k_p,f} = \gamma(1 + 4X_w) - 2q = \gamma\left(\frac{1 + 3X_w}{1 + X_w}\right) = \frac{(b+2)}{6}\frac{(1 + 3X_w)}{(1 + X_w)^2}, \qquad (27)$$

$$t_y'(y) = y\left[\frac{\partial t_y(y)}{\partial y}\right] = \frac{2y\exp(y)}{[\exp(2y) - 1]^2}[1 + y - (1 - y)\exp(2y)].$$

Для «не квантовых» кристаллов, где энергия «нулевых колебаний» много меньше глубины межатомного потенциала (17): $D/(k_B A_w \xi^2) >> 1/8$, выражение (19) можно упростить к виду: $\Theta \cong (8D A_w / k_B)^{1/2}$. Тогда, как показано в [12], для «не квантовых» веществ модуль сжатия уменьшается с уменьшением размера нанокристалла, причем данное уменьшение тем заметнее, чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели – это куб). В области низких температур уменьшение функции $B(N)$ с уменьшением $N$ меньше, чем при высоких [12].

**2. Расчеты для ОЦК-железа**. Для проведения расчетов возьмем железо ($m$ = 55.847 а.е.м.) с ОЦК структурой: $k_n^{\circ} = 8$, $k_p = 0.6802$, $\xi = 1.125$, $\alpha = 0.7698$, которое изучалось в рамках RP-модели в работах [3, 4, 7, 8]. ОЦК структура выбрана потому, что при высоких $P$-$T$-условиях железо переходит в β-фазу, структура которой рыхлее, чем ГЦК структура γ-фазы или ГПУ структура ε-фазы. Параметры тройной (γ-ε-β) точки равны: $P_{tr}$ = 37 GPa = 370 kbar и $T$ = 1550 K [13].

Параметры парного межатомного потенциала Ми-Леннарда-Джонса (17) для железа, определенные самосогласованным методом в [2, гл. 3], равны:

$r_o = 2.4775\times10^{-10}$ m, $D/k_B$ = 12576.7 K, $a$ = 3.58, $b$ = 8.26. (28)

Используя (11) и (16), для нормированного модуля сжатия получим:

$$B^* = \frac{B(N,T)}{B_{in}} = 1 - \Delta B_{sf}\frac{P_{ls}}{B_{in}} = 1 - \frac{4(1 - k_n^*)}{\alpha^{1/3}B_{in}\cdot r_o}\Delta B_{sf}\cdot R\cdot\sigma. \qquad (29)$$

Размерное сжатие параметра решетки рассчитывали из выражения [3, 8]:

$$\frac{\Delta c}{c} = -\frac{P_{sf}}{3B(P_{ex} + P_{sf})} = -\frac{4(1 - k_n^*)}{3\alpha^{1/3}}R\cdot(1 - \Delta_p)\cdot X_s(N,T), \qquad (30)$$

где, как и в (2), введено обозначение: $X_s(N, T) = \sigma(N, T) / [r_o B(N, T)]$.

Ввиду того, что, мы не располагаем экспериментальными данными для $B_{in}$ и $B'(P)_{in}$ при высоких $P$-$T$-параметрах, то рассмотрим случай $P_{ex}$ = 0, т.е. при линейной относительной плотности: $R = r_o/c = 1$. Так как при $P_{ex}$ = 0 ОЦК структура железа сохраняется до 1189 K [13-15], то расчеты были проведены вдоль четырех изотерм: 20 K, 300 K, 700 K, 1100 K. Экспериментальное значение модуля сжатия макрокристалла брали из [14-16]. Величину $B'(P)_{in}$ полагали независящей от температуры [16]: $B'(P)_{in}$ = 5.13.

На рис. 3 показаны рассчитанные изоморфные (при $f$ = 1, т.е. для куба) размерные зависимости $B^*$ из (29) вдоль четырех указанных изотерм. Легко видеть, что модуль упругости убывает при уменьшении размера нанокристалла тем заметнее, чем выше температура. Как видно из вставки на рис. 3 функция: $[\Delta B_{sf} - (ab/6)] / (ab/6)$, много меньше единицы, что позволяет с хорошей точностью использовать для ОЦК железа при $P_{ex}$ = 0 приближение: $\Delta B_{sf} \cong ab/6$.

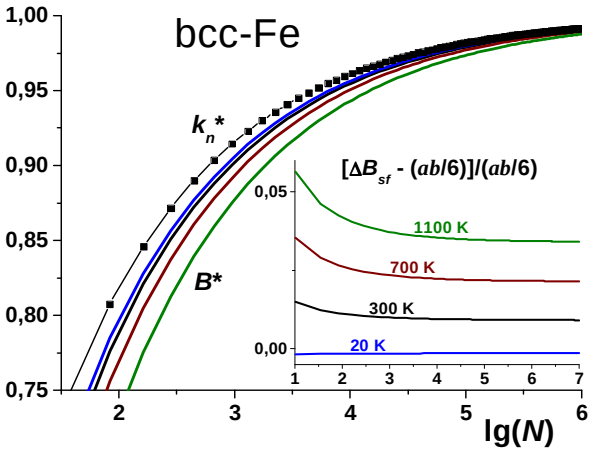



Рис.3. Размерные зависимости $k_n^*$ – верхняя линия с квадратами и $B^*$ – четыре линий: верхняя 20 K, ниже 300 K, потом 700 K, самая нижняя: $T$ = 1100 K. Символы на изоморфе $k_n^*(N)$ указывают положение разрешенных (при $f$ = 1) значений $N$ в нанокристалле кубической формы. На вставке справа показаны изоморфно-изотермические зависимости функции: $[\Delta B_{sf} - (ab/6)] / (ab/6)$.

На рис. 4 показаны изоморфные (при $f$ = 1) зависимости $\Delta c/c$ (в %) от аргумента lg($N$) рассчитанные по (30) для ОЦК-Fe при $R$ = 1. В каждой паре изотерм сплошная кривая рассчитана при использовании в (34) величины $X_s(N,T)$, а пунктирная кривая – при использовании в (30) функции $X_s(N{=}\infty,T)$.

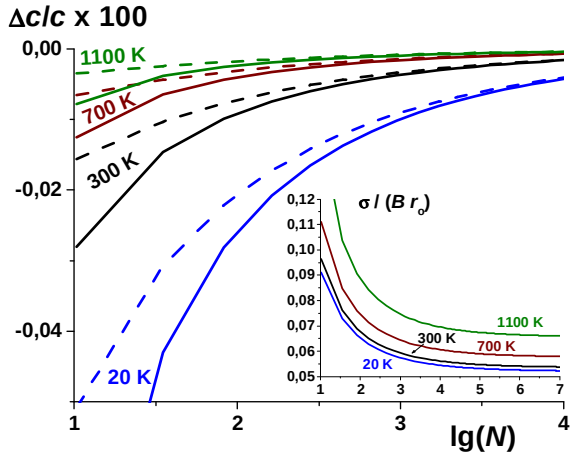



Рис.4. Зависимость относительного изменения параметра решетки (в %) от аргумента lg($N$) для ОЦК-Fe. В каждой паре изотерм сплошная кривая рассчитана при использовании в (30) величины $X_s(N,T)$, а пунктирная кривая – при использовании $X_s(N{=}\infty,T)$. На вставке справа показана размерная зависимость функции $X_s(N,T)$ вдоль тех же самых изотерм.

Легко видеть, что при низких температурах размерное сжатие намного заметнее, чем при высоких, что обусловлено заметным уменьшением поверхностного давления с ростом температуры. Как видно из рис. 4, функция $X_s(N, T)$ для ОЦК железа возрастает с ростом температуры, или при изоморфно-

изотермическом уменьшении размера нанокристалла. Как видно из рис. 4, учет зависимости параметра $X_s$ от размера нанокристалла усиливает эффект размерного сжатия.

Таким образом, при $P_{ex}$ = 0, т.е. при линейной относительной плотности: $R = r_o/c = 1$, учет размерной зависимости функции $X_s(N,T)$ в (30) усиливает размерное сжатие нанокристалла. С ростом плотности до $R_{fr} = (V_0/V)_{fr}^{1/3}$ функция σ уменьшается до нуля (см. рис. 1). Но функции $\Delta B_{sf}\sigma$ из (29) и $(1 - \Delta_p)\sigma$ из $P_{sf}$ и (30) изменяются в точке фрагментации (где $L_E(N, R_{fr}) = 0$) непрерывно. Это приведет к непрерывному росту величин $P_{sf}$ и $-\Delta c/c$ при сжатии до $R_{fr} = (V_0/V)_{fr}^{1/3}$.

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.* О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла // Физика Твердого Тела. 2004. Т. 46. № 5. С. 924 – 937.
2. *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
3. *Магомедов М.Н.* О поверхностных свойствах и барической фрагментации железа // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 5. С.59–71.
4. *Магомедов М.Н.* О самодиффузии и поверхностной энергии при сжатии или растяжении кристалла железа // Журнал Технической Физики. 2013. Т. 83. № 3. С.71–78.
5. *Магомедов М.Н.* Об изменении «поверхностного» давления в нанокристалле с температурой // Теплофизика Высоких Температур. 2005. Т. 43, № 6. С.870–879.
6. *Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б.* Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСИС, 2005. 362 с.
7. *Магомедов М.Н.* О процессе барического экзотермического диспергирования кристаллов как возможном источнике геотермального тепла // Альтернативная энергетика и экология. 2007, № 11(55). С. 179 – 188.
8. *Магомедов М.Н.* О барической фрагментации железа и природе геотермального тепла // Альтернативная энергетика и экология. 2010, № 6 (86). С. 82 – 87.
9. *Комник Ю.Ф.* Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. М.: Атомиздат, 1979. 264 с.
10. *Girifalco L.A.* Statistical Physics of Materials. N.-Y.: J. Wiley and Sons Ltd., 1973.
11. *Магомедов М.Н.* Об определении температуры Дебая из экспериментальных данных // Физика Твердого Тела. 2003. Т. 45. № 1. С. 33 – 36.
12. *Магомедов М.Н.* Об изменении модуля упругости при уменьшении размера нанокристалла // Письма в Журнал Технической Физики. 2013. Т. 39, № 9. С.9–17.
13. *Фунтиков А.И.* Фазовая диаграмма и кривая плавления железа, полученные по данным статических и ударно-волновых измерений // Теплофизика Высоких Температур. 2003. Т. 41. № 6. С. 954 – 969.
14. *Dever D.J.* Temperature Dependence of the Elastic Constants in α-Iron Single Crystals // Journal of Applied Physics. 1972. V. 43. № 8. P. 3293 – 3301.
15. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
16. *Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев: Наукова думка, 1982. 286 с.

# ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ЖИДКОГО 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**. Экстремальные состояния углерода представляют интерес для многих областей физики и техники, включая астрофизику, планетологию, материаловедение, прикладную инженерию (в первую очередь в вопросах энергетики и УТС) 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. При высоких температурах было предсказано существование жидких фаз: от неметаллической при низких давлениях к полуметаллической и металлической при более высоких. 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 порождает ударную волну, ударное давление в которой (в мегабарах) может быть оценено как [2]:

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

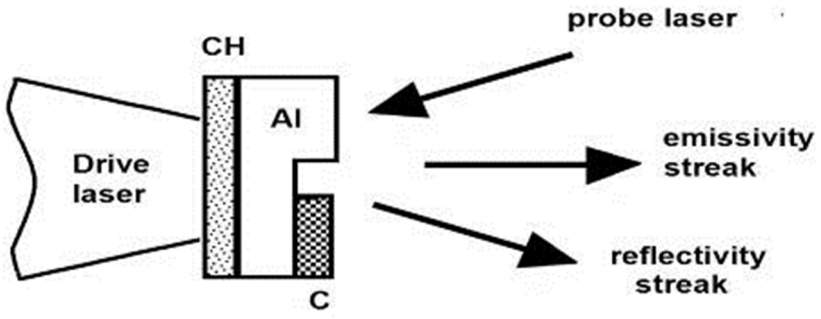
где $I$ – интенсивность лазерного излучения на мишени в Вт/см$^2$, $\lambda$ - длина волны лазерного излучения в микронах, а $A$, $Z$, и $Z^{*}$ соответственно массовое число, атомное число и эффективная степень ионизации материала мишени, $t$ – время в наносекундах. Таким образом, интенсивности лазерного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

Доклад составлен по материалам недавних работ [2-4], выполненных совместно с коллегами из университета Милана-Бикокка (Италия), Центра мощных лазеров и приложений (CELIA) Университета Бордо 1 (Франция), лаборатории LGM Миланского университета (Италия), Института высоких технологий (ITA) Трапани (Италия) и Института лазерной инженерии (ILE) Университета Осаки (Япония). Некоторые упомянутые эксперименты проводились в лабораториях PALS (Чехия) и LULI (Франция).

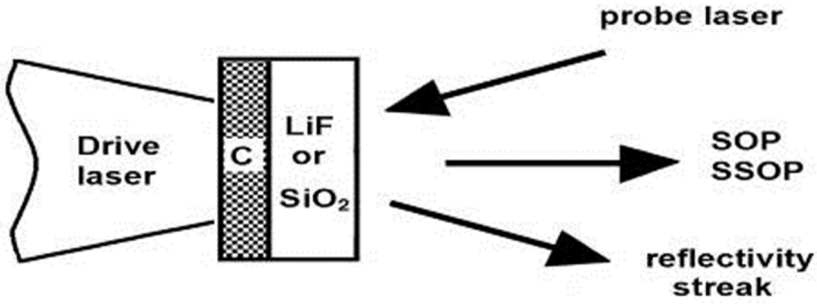
В докладе приводятся:

1) результаты анализа возможной регулярной ошибки в экспериментах по измерению уравнения состояния методом отражений в результате гауссовой формы временного профиля лазерного импульса [2];

2) результаты экспериментального наблюдения скачкообразного изменения отражающей способности углерода при мегабарных давлениях как свидетельство возможной металлизации при использовании схем, представленных на рис.1а [4] и рис.1б [3].




а




б

Рис.1. Схемы экспериментов

**1. Эксперимент.** Обсуждаемые в докладе экспериментальные результаты были получены с использованием лазерных установок LULI [5], PALS [6] и GEKKO/HiPER [7,8]. Общий дизайн мишени и схемы экспериментов показаны на рисунке 1 (a – для экспериментов PALS и LULI, b – для GEKKO/HiPER). Результаты были частично опубликованы в [9] и [4].

В экспериментах, проведенных в LULI и PALS, использовалась многоступенчатая мишень, в которой суммарным (несколько синхронизированных источников) импульсом с интенсивностью порядка $10^{14}$ Вт/см$^2$ возбуждалась ударная волна, распространяющаяся от лицевой стороны к тыльной. Посредством фотохронографа проводилась регистрация разрешенной по времени картины излучения с тыльной стороны, что позволяло рассчитать скорости ударной волны в эталонном (алюминий) и исследуемом (углерод) веществах. Далее, из соотношений Гюгонио-Ранкина, вычислялись все остальные величины: удельная внутренняя энергия $E$, плотность $\rho$, давление $P$ и массовая скорость $u$ (см. метод отражений, [10]).

В ряде экспериментов (не во всех) для увеличения ударного давления использовалась пред-подложка из пенного пластика.

В экспериментах, проведенных в LULI, помимо фотохронографа собственного излучения использовалось интерферометрическая фотохронографическая техника VISAR, позволяющая непосредственно измерить массовую скорость для обоих веществ и одновременно «поймать» всплеск отражательной способности при металлизации. [4] В экспериментах, проведенных в PALS, проводилась только регистрация собственного излучения с тыльной стороны мишени.

В экспериментах, проведенных на установке GEKKO/HiPER (Институт лазерной инженерии Университета Осаки, Япония), был опробован другой дизайн мишени (рис. 1 b). Прозрачная подложка из более тяжелого (плотного) вещества позволила предотвратить возбуждение обратной волны разряжения при выходе ударной волны с тыльной стороны. Для диагностики использовалась

фотохронографическая интерферометрическая техника (VISAR), как и в предыдущем случае, позволившая измерить массовую скорость вещества на границе углерод-подложка и контролировать суммарную отражательную способность. Кроме того для измерения температуры использовались фотохронографический оптический пирометр и фотохронографический спектральный оптический пирометр. Подробное описание всей контрольно-измерительной техники и анализ основных экспериментальных результатов приводится в [3].

Следует особо отметить, что техническая реализация подобных экспериментов представляет собой достаточно непростую задачу, и практически всегда имеют место жесткие ограничения, накладываемые как на технические параметры (которые не всегда могут варьироваться в нужном диапазоне), так и на количество и качество контрольно-измерительных средств. Причем если одни ограничения обусловлены возможностями конкретной лаборатории, то другие носят фундаментальный характер.

**2. Моделирование.** В наших недавних публикациях [2,11,12] мы рассматривали вопросы выявления влияния лучистого транспорта [12] и временного профиля [2] лазерного импульса на возможную регулярную ошибку в расчете скорости ударной волны в экспериментах, схематически представленных на рис. 1a при использовании фотохронографирования собственной интенсивности. Нами был реализован ряд модельных экспериментов с точно заданными экспериментальными параметрами.

Для реализации модельных экспериментов использовался гидрокод MULTI [13]. Использовались уравнения состояния, взятые в SESAME [14, 15] и уравнение состояния для углерода с уменьшенной плотностью, рассчитанное по MPQEOS [16]. В дальнейшем предполагается также использование уточненного мультифазного уравнения состояния [17].

Моделирование посредством гидрокода MULTI применялось также при планировании и обработке результатов эксперимента, схематически представленного на рис. 1b. Оно, во-первых, позволило оптимизировать дизайн мишени и соответствующую конкретной мишени энергию лазерного импульса. Кроме того данные численного моделирования использовались в интерпретации первичных экспериментальных данных.

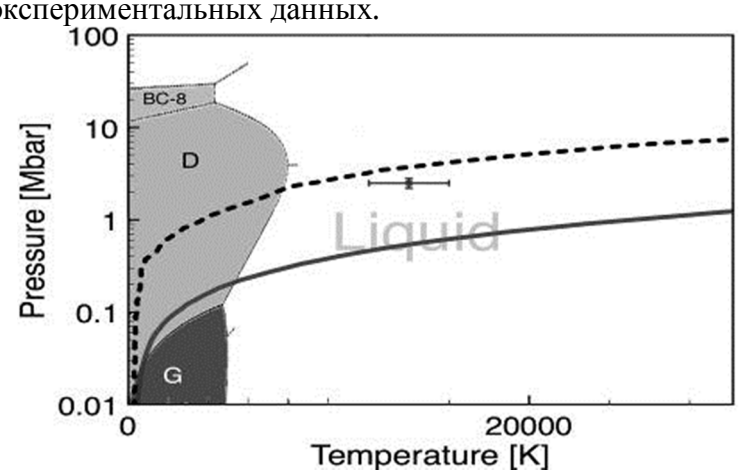



Рис.2. Фазовая диаграмма углерода при высоких давлениях с указанием основных твердых фаз: графит (G), алмаз (D) и проводящая фаза с объемно-центрированной кубической решеткой с 8 атомами в элементарной ячейке (BC-8) [1]. Сплошной и пунктирной кривыми показаны ударные адиабаты Гюгонио для нормального и пористого (0.5 *г/см*$^3$) графита соответственно, и указана экспериментальная точка, в которой обнаружена металлизация в эксперименте на установке GEKKO/HiPER. [4]

**Выводы.** Как уже отмечалось, подробный анализ полученных результатов и дискуссия по обсуждаемым вопросам опубликованы в наших недавних (2013-2014 гг.) работах [2-4]. Ниже приводятся основные выводы.

1. Проведено моделирование процессов, имеющих место в экспериментах по исследованию уравнения состояния вещества методом отражений на предмет анализа влияния нестационарности ударной волны на возможную регулярную ошибку. Получено, что при использовании гауссова временного профиля лазерного импульса при интенсивностях лазерного излучения порядка $10^{14}$ Вт/см$^2$ и геометрии мишени, использованной в ряде недавних работ (толщина ступени мишени от 8 микрон для наименьшей ступени до 11.5+9.5 микрон для ступени «алюминий + углерод»), длительность гауссова импульса (на уровне половины амплитуды) должна быть не более 300 пс, или должен использоваться иной профиль с временем роста не более 150 пс. [2]

2. Проведено исследование отражательной способности углерода при высоких давлениях и температурах, скачек которой может указывать на металлизацию жидкого углерода. Посредством фотохронографической интерферометрической диагностики (VISAR) экспериментально обнаружен всплеск отражательной способности углерода при давлениях порядка нескольких Мб и температурах 10-20 тыс. К, как на мишенях типа «алюминий-углерод», так и на мишенях типа «углерод-прозрачная подложка». [4] Использование пористого углерода с пониженной начальной плотностью дало возможность вариации *PT*-состояния за пределами адиабаты Гюгонио.

3. Проведена оценка возможности использования двухслойных мишеней с прозрачными подложками из $SiO_2$ (низкий порог собственной металлизации не позволил получить положительного результата) и LiF (порог металлизации около 3 Мб дал принципиальную возможность проводить исследования в диапазоне возможной металлизации жидкого углерода). [3]

4. Проведен комплексный (с использованием различных экспериментальных и численных техник) анализ, позволяющий судить об адекватности и точности реализованной экспериментальной методики, использующей двухслойную мишень («углерод-прозрачная подложка») и диагностической техники, состоящей из фотохронографических интерферометров, а также фотохронографического оптического и фотохронографического спектрального оптического пирометров. [3]

5. Зафиксирована металлизация при давлении 2.6±0.4 Мб и температуре 14 ± 2 тысяч К (см. рис 2 [4]).

**Благодарности.** Автор выражает глубокую признательность профессору Д. Батани, сотрудникам группы лазерной плазмы физического факультета университета Милана-Бикокка (Италия) и Центра мощных лазеров и приложений Университета Бордо 1 (Франция) за многолетнюю плодотворную совместную работу. Автор также благодарен ESF (Action SILMI), EU COST (Action MP1208) и РФФИ (12-01-96500, 12-01-96501 и 11-01-00707) за частичную поддержку его исследований.

**Литература:**

1. *Grumbach M.P. & Martin R.M.* Phase diagram of carbon at high pressures and temperatures // Phys. Rev. B 54, 1996, P. 15730-15741.
2. *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, vol. 1(2), 102–104. DOI: 10.1017/hpl.2013.15
3. *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
4. *Paleari S., Batani D., Vinci T., Benocci R., Shigemori K., Hironaka Y., Kadono T., Shiroshita A., & Aliverdiev A.* About Carbon reflectivity in the Mbar regime // Physica Scripta (принято в печать, 2014)
5. *Batani D, Stabile H, Ravasio A, Lucchini G, Strati F, Desai T, Ullschmied J, Krousky E, Skala J, Juha L, Kralikova B, Pfeifer M, Kadlec Ch, Mocek T, Präg A, Nishimura H, & Ochi Y.* Ablation pressure scaling at short laser wavelength // Phys. Rev. E 68, 2003, 067403.
6. *Benuzzi A., Koenig M., Krishnan J., Faral B., Nazarov W., Temporal M., Batani D., Müller L., Torsiello F., Hall T. & Grandjouan N.* Dynamics of laser produced shocks in foam–solid targets // Phys. Plasmas **5**, 1998, 2410.
7. *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.
8. *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
9. *Batani D., Balducci A., Nazarov W., Lower T., Hall T., Koenig M., Faral B., 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.
10. *Зельдович Я.Б. и Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений, Москва, Физматгиз, 1963, 632 с.
11. *Aliverdiev A., Batani D., Dezulian R. & Vinci T.* Porous carbon EOS: numerical analysis // Radiation Effects and Defects in Solids, 165, 2010, P. 566-572.
12. *Aliverdiev A., Batani D., Dezulian R. & Vinci T.* Carbon equation of state at high pressure: the role of the radiative transport in the impedance mismatch diagnostics // Nukleonika 56(2) 2011, P. 165-169.
13. *Ramis R., Schmattz R., & Meyer-ter-Vehn J.* MULTI – a computer code for one-dimension radiation hydrodynamics // Comput. Phys. Commun., 49, 1988, P. 475-505.
14. *Holian K.S.* (ed.), T-4 Handbook of Material Properties Data Bases, Vol. 1**C**: Equations of State, LANL Report No. LA-10160-MS UC-34, 1984.
15. SESAME Report on the Los Alamos Equation-of-State Library, Report No. LALP-83-4, T4 Group LANL, Los Alamos, 1983.
16. *Kemp A. & 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.
17. *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, P. 479-491.

# ОСОБЕННОСТИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ФИЛЬТРАЦИИ С УЧЕТОМ ЭФФЕКТОВ ПАМЯТИ И ПРОСТРАНСТВЕННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ

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*

Развивается новый подход в теории нелокальной и неизотермической фильтрации основанный на применении математического аппарата интегро-дифференцирования дробного порядка.

Принципиальные трудности создания адекватных математических моделей, явлений переноса в сложных системах (многокомпонентные гетерофазные пористые вещества с проявлением фрактальной геометрии, почва, осадочные породы) в рамках традиционных подходов связаны с тем, что актуальным становится учет нелокальности по времени (эффект памяти), по координате (пространственные корреляций), приводящие к проявлению процессов самоорганизации.

Предпринимаются различные попытки обобщения теории фильтрации [1] в сложных системах. Одно из направлений связано с обобщением закона Дарси в рамках традиционных соотношений. Так в [2] при рассмотрении нестационарной радиальной фильтрации в средах с крупномасштабной фрактальной структурой предлагают следующую связь между расходом флюида и градиентом давления

$$G(r,t) = -\rho \frac{K(r)}{\mu} N(r) \frac{\partial p}{\partial r},$$

где $G(r,t)$ – массовый расход флюида через цилиндрическую поверхность радиуса r, $\rho$ и $\mu$ – плотность и вязкость жидкости, $p$ - давление, $N(r) = CDr^{D-1}$- число узлов фрактала в кольцевом элементе, $D$ – размерность фрактала, $K(r)$ – проводимость фрактала, отнесенная к одному узлу. Выражение (1) следует рассматривать как соотношение, определяющее величину $K(r)$ аналогично тому, как закон Дарси в форме

$$v = -\frac{k}{\mu}\frac{\partial p}{\partial r}$$

определяет проницаемость пористой среды $k$.

Принципиально другой подход обобщения закона Дарси ,основанный на использовании производных дробного порядка и получивший широкое распространение предложено в работах [3,4]. Закон Дарси в производных дробного порядка – нелокальный закон Дарси в одномерном случае имеет вид

$$v = -\frac{k}{\mu x_0}\frac{\partial^\alpha P}{\partial x^\alpha} \qquad (1)$$

Оператор дробного порядка, входящий в (1) представляет собой определенное сочетание обычных операторов дифференцирования и интегрирования, и открывает принципиально новый подход «естественного» учета нелокальных свойств. Дробное исчисление открывает новое направление в теории нелокальных дифференциальных уравнений. В прикладном аспекте наличие дополнительных параметров в теории дробного исчисления (показатели производных дробного порядка по времени и координате) открывает принципиально иные возможности интерпретации экспериментальных данных.

В настоящем сообщение приводится некоторые результаты исследования особенностей неизотермической нелокальной теории фильтрации на основе

дробного исчисления.

Традиционные уравнения фильтрации полученные на основе уравнений гидродинамики с использованием закона Дарси

$$v = -\frac{\tilde{\kappa}}{\mu} gradP \ ,$$

где $v$- скорость фильтрации, $\tilde{\kappa}$- проницаемость пористой среды, $\mu$- динамическая вязкость жидкости, P - давление. имеют вид

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} - d_P(x,t)\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} + v_P(x,t)\frac{\partial P(x,t)}{\partial x} = \frac{\tilde{\beta}}{\tilde{\alpha}}\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \quad (2)$$

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} - d_T(x,t)\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} + v_T(x,t)\frac{\partial T(x,t)}{\partial x} = \frac{\tilde{\beta}}{c_P\rho_0}T(x,t)\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} - \frac{\tilde{k}\tilde{\beta}}{\mu\rho_0 c_P}\left(\frac{\partial P(x,t)}{\partial x}\right)^2 \quad (3)$$

Здесь $d_P(x,t) = \frac{\tilde{k}\rho(x,t)}{m\rho_0\mu\tilde{\alpha}}$, $v_P(x,t) = \frac{\tilde{k}}{m\mu}\left(\frac{\partial P(x,t)}{\partial x} - \frac{\tilde{\beta}}{\tilde{\alpha}}\frac{\partial T(x,t)}{\partial x}\right)$, $d_T(x,t) = \chi = \frac{\lambda}{c_P\rho}$, $v_P(x,t) = \frac{\tilde{k}}{\mu}\frac{\partial P(x,t)}{\partial x}$

где $\rho$- плотность, T – температура, $\lambda$- теплопроводность, $\mu$ – вязкость. При этом считаем $\tilde{\kappa}$ и $\mu$ постоянными величинами. Здесь $c_P$- теплоемкость при постоянном давлении, $\chi$- температуропроводность. $\tilde{\alpha}$- коэффициент изотермической сжимаемости, $\tilde{\beta}$- коэффициент теплового расширения. При выводе уравнений (2,3) неизотермической фильтрации использованы следующие разложения для возмущения плотности и энтропии под действием внешней температуры и давления

$$\rho(x,t) = \rho_0\left(1 + \tilde{\beta}T(x,t) + \tilde{\alpha}P(x,t)\right) \quad (4)$$

$$s(x,t) = s_{0+}\frac{c_P}{T}T(x,t) + \frac{\tilde{\beta}}{\rho_0}P(x,t) \quad (5)$$

Система уравнений (2,3) совместно с уравнением состояния $\rho = \rho(P,T)$ лежит в основе классической теории неизотермической фильтрации.

Новый этап в развитии неизотермической фильтрации связан с применением математического аппарата интегро-дифференцирования дробного порядка – дробного исчисления. Уравнения нелокальной неизотермической фильтрации в дробном исчислении имеют вид

$$\frac{\partial^\alpha P(\xi,\tau)}{\partial\tau^\alpha} - D_P(\xi,\tau)\frac{\partial^\beta P(\xi,\tau)}{\partial\xi^\beta} + V_P(\xi,\tau)\frac{\partial^\gamma P(\xi,\tau)}{\partial\xi^\gamma} = \frac{P(\xi,0)}{\Gamma(1-\alpha)\tau^\alpha} + \frac{\tilde{\beta}}{\tilde{\alpha}}\frac{\partial^\alpha T(\xi,\tau)}{\partial\tau^\alpha} \quad (6)$$

$$\frac{\partial^\alpha T(\xi,\tau)}{\partial\tau^\alpha} - D_T(\xi,\tau)\frac{\partial^\beta T(\xi,\tau)}{\partial\xi^\beta} + V_T(\xi,\tau)\frac{\partial^\gamma T(\xi,\tau)}{\partial\xi^\gamma} = \frac{T(\xi,0)}{\Gamma(1-\alpha)\tau^\alpha} + \frac{\tilde{\beta}}{c_P\rho_0}T(\xi,\tau)\frac{\partial^\alpha P(\xi,\tau)}{\partial\tau^\alpha} - \frac{\tilde{k}\tilde{\beta}}{\mu\rho_0 c_P}\left(\frac{\partial^\alpha P(\xi,\tau)}{\partial\tau^\alpha}\right)^2 \quad (7)$$

Здесь $D_P(\xi,\tau) = \frac{l_0^2}{t_0}\frac{\tilde{k}\rho(\xi,\tau)}{m\rho_0\mu\tilde{\alpha}}$, $V_P(\xi,\tau) = \frac{\tilde{k}l_0}{m\mu}\left(\frac{\partial^\gamma P(\xi,\tau)}{\partial\xi^\gamma} - \frac{\tilde{\beta}}{\tilde{\alpha}}\frac{\partial^\gamma T(\xi,\tau)}{\partial\xi^\gamma}\right)$, $D_T(\xi,\tau) = \chi = \frac{\lambda}{c_P\rho}$ ,$V_T(\xi,\tau) = \frac{l_0\tilde{k}}{\mu}\frac{\partial^\gamma P(\xi,\tau)}{\partial\xi^\gamma}$.

Производные дробного порядка, входящие в уравнениях (5,6) определены следующими выражениями

$$\frac{\partial^\alpha T(\xi,\tau)}{\partial\tau^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)}\frac{\partial}{\partial\tau}\int_0^\tau \frac{T(\xi,z)}{(\tau-z)^\alpha}dz - \frac{T(\xi,0)}{\Gamma(1-\alpha)\tau^\alpha} \ , \quad (8)$$

$$\frac{\partial^{\beta}T(\xi,\tau)}{\partial\xi^{\beta}}=\frac{1}{2\Gamma(2-\beta)\cos\left(\frac{\pi}{2}(2-\beta)\right)}\frac{\partial^{2}}{\partial\xi^{2}}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{T(\xi',\tau)}{|\xi-\xi'|^{\beta-1}}d\xi'. \qquad (9)$$

Здесь $|\xi|<\infty,\tau>0,\ 0<\alpha\le 1,0<\beta\le 2,\tau=t/t_0,\xi=x/x_0$ – безразмерные время и координата, $t_0,x_0$ – характерные время и масштаб. Производная Капуто (8) учитывает память (нелокальность во времени), производная Рисса (9) учитывает пространственные корреляции (пространственная нелокальность), $\Gamma(x)$ - Гамма функция Эйлера. Система уравнений (8,9) совместно с уравнением состояния $\rho=\rho(P,T)$ описывает процессы нелокальной неизотермической фильтрации на основе дробного исчисления.

Для качественного анализа влияния учета нелокальности по времени и пространству на решения задачи неизотермической фильтрации рассмотрим одномерный случай. Рассмотри задачу Коши для неограниченной области. Рассматривая линейное по возмущениям температуры и давления приближении получим следующую систему уравнений

$$\frac{\partial^{\alpha}P(\xi,\tau)}{\partial\tau^{\alpha}}-D_P(\xi,\tau)\frac{\partial^{\beta}P(\xi,\tau)}{\partial\xi^{\beta}}=\frac{P(\xi,0)}{\Gamma(1-\alpha)\tau^{\alpha}}+\frac{\tilde{\beta}}{\tilde{\alpha}}\frac{\partial^{\alpha}T(\xi,\tau)}{\partial\tau^{\alpha}} \qquad (10)$$

$$\frac{\partial^{\alpha}T(\xi,\tau)}{\partial\tau^{\alpha}}-D_T(\xi,\tau)\frac{\partial^{\beta}T(\xi,\tau)}{\partial\xi^{\beta}}=\frac{T(\xi,0)}{\Gamma(1-\alpha)\tau^{\alpha}}+\frac{\tilde{\beta}}{c_P\rho_0}T_0\frac{\partial^{\alpha}P(\xi,\tau)}{\partial\tau^{\alpha}} \qquad (11)$$

После преобразование Лапласа по времени и Фурье по координате, получим следующую систему связанных уравнений

$$(s^{\alpha}+D_P|k|^{\beta})\tilde{\tilde{P}}(k,s)=s^{\alpha-1}\tilde{P}(k,0)+Qs^{\alpha}\tilde{\tilde{T}}(k,s), \qquad (12)$$

$$(s^{\alpha}+D_T|k|^{\beta})\tilde{\tilde{T}}(k,s)=s^{\alpha-1}\tilde{T}(k,0)+\frac{\tilde{\beta}}{c_P\rho_0}T_0s^{\alpha}\tilde{\tilde{P}}(k,s). \qquad (13)$$

Здесь $Q=\tilde{\beta}/\tilde{\alpha}\rho_0$. Решая систему уравнений (12,13) получим

$$\tilde{\tilde{P}}(k,s)=\frac{s^{\alpha-1}(s^{\alpha}+D_T|k^{\beta}|)\tilde{P}(k,o)}{(s^{\alpha}+\tilde{D}_P|k^{\beta}|)(s^{\alpha}+\tilde{D}_T|k^{\beta}|)}+Q\frac{s^{2\alpha-1}\tilde{T}(k,0)}{(s^{\alpha}+\tilde{D}_P|k^{\beta}|)(s^{\alpha}+\tilde{D}_T|k^{\beta}|)},$$

$$\tilde{\tilde{T}}(k,s)=\frac{s^{\alpha-1}(s^{\alpha}+D_P|k^{\beta}|)\tilde{T}(k,0)}{(s^{\alpha}+\tilde{D}_P|k^{\beta}|)(s^{\alpha}+\tilde{D}_T|k^{\beta}|)}+\frac{\tilde{\beta}}{c_P\rho_0}T_0\frac{s^{2\alpha-1}\tilde{P}(k,0)}{(s^{\alpha}+\tilde{D}_P|k^{\beta}|)(s^{\alpha}+\tilde{D}_T|k^{\beta}|)}.$$

Здесь $\tilde{D}_T=D_T\frac{1+D_P\frac{Q\beta}{C_p\rho_0}T_0}{1-\frac{Q\beta}{C_p\rho_0}T_0}$, $\tilde{D}_P=D_P\frac{1-D_T\frac{Q\beta}{C_p\rho_0}T_0}{1-\frac{Q\beta}{C_p\rho_0}T_0}$ - перенормированные коэффициенты температуропроводности и диффузии соответственно.

Совершая обратные преобразования Лапласа и Фурье, получим следующие решения для распределения давления и температуры

$$P(\xi,\tau)=$$
$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}d\xi'\frac{\cos(k(\xi-\xi')}{|k|^{\beta}}P(\xi',0)E_{\alpha,1}\left(-\tilde{D}_p|k|^{\beta}\tau^{\alpha}\right)+$$
$$\frac{1}{\pi}\frac{D_T-\tilde{D}_T}{\tilde{D}_T-\tilde{D}_P}\int_0^{\infty}dk\int_{-\infty}^{\infty}d\xi'\frac{\cos(k(\xi-\xi')}{|k|^{\beta}}P(\xi',0)\left[E_{\alpha,1}\left(-\tilde{D}_P|k|^{\beta}\tau^{\alpha}\right)-\right.$$
$$\left.E_{\alpha,1}\left(-\tilde{D}_T|k|^{\beta}\tau^{\alpha}\right)\right]+\frac{1}{\pi}\frac{1}{\tilde{D}_T-\tilde{D}_P}\int_0^{\infty}dk\int_{-\infty}^{\infty}d\xi'\cos(k(\xi-$$
$$\xi')T(\xi',0)\tau^{-\alpha}\left[E_{\alpha,1-\alpha}\left(-\tilde{D}_P|k|^{\beta}\tau^{\alpha}\right)-E_{\alpha,1}\left(-\tilde{D}_T|k|^{\beta}\tau^{\alpha}\right)\right], \qquad (14)$$

Решение для распределения температуры имеет аналогичный вид.

Поученные решения позволяют исследовать процессы неизотермической фильтрации для различных начальных условий. Первое слагаемое в (14) соответствует распределению давления при изотермической фильтрации с учетом эффектов памяти и пространственных корреляций. Общие свойства решений такого вида были подробно анализированы в работах [5,6] на примере нелокального уравнения теплопроводности в дробном исчислении. Качественное отличие распределения давления при учете нелокальных эффектов заключается в том, что асимптотическое поведение имеет степенной характер в отличие от экспоненциального поведения традиционного распределения давления. В отличие от изотермической в случае неизотермической фильтрации теплофизические характеристики пласта влияют на распределение давления. Кроме того, решение (14) параметрически зависит от показателей производных дробного порядка по времени и координате и приводит к принципиально новым решениям, приводящим к иной интерпретации экспериментальных данных. В частности полученные решения позволяют исследовать процессы влияния гидроразрыва на температурное поле пласта .

**Литература:**

1. *Лейбензон Л.С.* Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. ОГИЗ, Гостехиздат, 1947. 244 с.
2. *Мирзаджанзаде А.Х., Хасанов М.М. , Бахтизин Р.Н.* Этюды о моделировании сложных систем нефтедобычи. Нелинейность, неравновесность, неоднородность. Уфа. Изд-во «Гилем». 1995. 462 с.
3. *Мейланов Р.П.* К теории фильтрации в пористых средах с фрактальной структурой// Письма в ЖТФ, Т.22, вып. 23, 1996. С.40-42.
4. *Мейланов Р.П.* Обобщенные уравнения одномерной фильтрации с дифференцированием дробного порядка // ИФЖ. Т.74, № 2. 2001. С.34-37.
5. *Алхасов А.Б., Р.П. Мейланов, М.Р. Шабанова.* Уравнение теплопроводности в производных дробного порядка // ИФЖ. Т.84, № 2. 2011. С.309-16.
6. *Мейланов Р.П., Шабанова М.Р.* Особенности решения уравнения теплопроводности в производных дробного порядка // ЖТФ. Т.81, вып.7. 2011. С.1-6.

# НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ПОЧВЕННОГО ВОЗДУХА С ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ ВОДА-ПАР

Алишаев М.Г.

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

Рассматриваются обменные процессы атмосферы с почвой. Даются теоретические оценки значений скоростей вертикальной фильтрации почвенного воздуха. Указывается, что в проблему математического описания годовых профилей температур в почвенном слое значительные поправки вносятся воздухообменом атмосферы с почвой и фазовыми переходами в почвенном слое: испарением и конденсацией. Предлагается новая постановка и решение задачи годового и суточного температурного хода внутри почвенного слоя с учётом вертикального потока встречного почвенного воздуха. Используются метеоданные по Кизляру и Южно-Сухокумску.

**Введение.** Обменные процессы почвенного воздуха с атмосферой обусловлены следующими факторами: действием ветра; колебаниями атмосферного давления; испарениями и конденсацией; транспирацией почвенной влаги растениями [3,8,14].

Согласно метеонаблюдениям, среднегодовое значение скорости ветра на аридных Кизлярских пастбищах составляет 5.9 м/с. Ветры 7 м/с и выше дуют 30% времени. Ветер высасывает почвенный воздух, и тем сильнее, чем выше скорость ветра. Кротование и щелевание почв [8] способствует усилению обменных процессов. В кротовинах воздух движется с малой скоростью. Превышение давления в них зависит от скорости ветра. Давление в кротовинах, как и в тупиковых точках торможения, выше на величину $\rho v^2/2$, где $\rho$ – плотность воздуха, $v$ – скорость ветра. Согласно закону Дарси, характерная скорость фильтрации $u$ в почвенном слое над кротовинами найдётся по формуле [11]

$$u = \frac{k}{\mu} \cdot \frac{\rho v^2}{2h}. \qquad (1)$$

Здесь $k$ – проницаемость в почвенном слое, $\mu$ – вязкость воздуха, $h$ – глубина расположения кротовин. Примем: вязкость воздуха $\mu$=17.2 мкПа·с; глубину кротовин $h$=0.8 м; проницаемость рыхлой кротованной почвы по воздуху $k$=10 мкм$^2$; плотность воздуха $\rho$=1.2 кг/м$^3$; скорость ветра $v$=5.9 м/с. По формуле (1) при средней скорости ветра $v$=5.9 м/с скорость фильтрации вверх составит $u$=0.051 мм/с, или 4.3 м/сутки.

При отсутствии кротовин скорость фильтрации со временем снижается обратно пропорционально корню из времени. Снижение давление на поверхности почвы на $\rho v^2/2$ вызовет подъём уровня грунтовых вод на высоту $\rho v^2/2\rho_в g$. При ветре 5.9 м/с это составит около 2 мм ($\rho_в$ – плотность воды). Под действием ветра происходит подъём и опускание уровня грунтовых вод в несколько миллиметров.

**Влияние на воздухообмен колебаний атмосферного давления**. Зададимся колебаниями атмосферного давления в виде гармоник малой амплитуды. На рис. 1 изображено изменение атмосферного давления в летнее время по метеоданным г. Южно-Сухокумск. Средняя амплитуда колебаний около 220 Па, максимальная – 600 Па.

По рис. 1 и подобным ей для других летних сезонов, обнаруживается, что цикл летних колебаний атмосферного давления составляет в среднем неделю, т.е. 7

дней. Это значит, что при определении воздухообмена для аридных пастбищ Дагестана можно принять на поверхности почвы атмосферное давление в виде гармоники

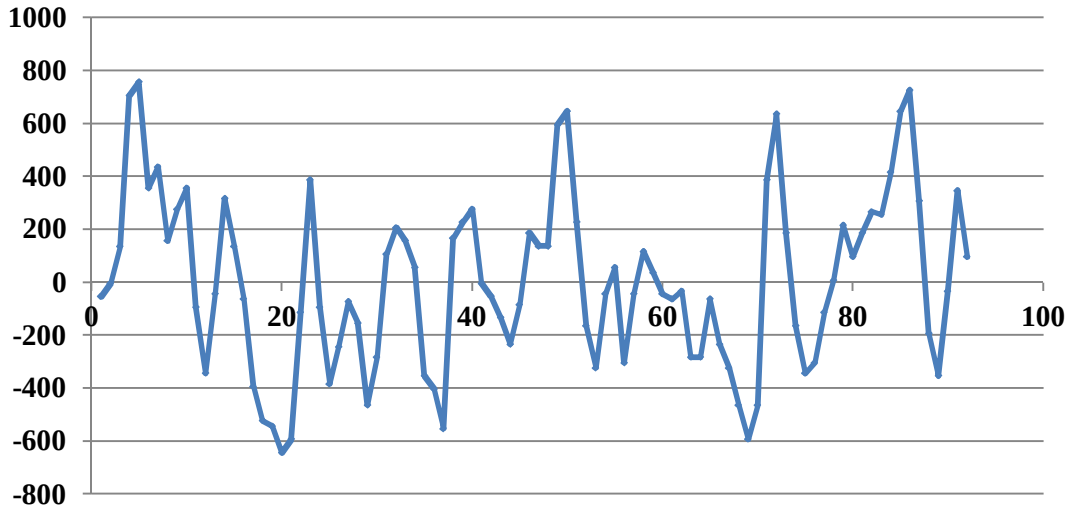



Рис.1. Изменение среднесуточного атмосферного давления в Па за летние месяцы июнь, июль, август и его тренд. Южно-Сухокумск, 1983 год

$$p(0,t) = p_0(1+\varepsilon\cos\omega t);\quad p_0 = 10^5;\quad \varepsilon = 0{,}0022;\quad \omega = 2\pi/(7\cdot 86400). \quad (2)$$

В рамках классической изотермической теории фильтрации давление газовой фазы в порах почвы $p(z,t)$ подчиняется нелинейному уравнению теплопроводности [11]

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{k}{\mu m}\frac{\partial}{\partial z}\left(p\frac{\partial p}{\partial z}\right). \quad (3)$$

В этом уравнении координата $z$ направлена перпендикулярно к поверхности почвы внутрь, параметры проницаемости почвы $k$, пористости $m$ и вязкости для воздуха $\mu$ – постоянные. Вода в почве присутствует в качестве связанной фазы, и не движется.

Решение будем искать в виде бегущих волн [13] с тем же периодом, причем ограничимся лишь первым приближением по малому параметру ε. В результате получим

$$p(z,t) \approx p_0 + \varepsilon p_0 e^{-\frac{z}{\delta}}\cos\left(\omega t + \frac{z}{\delta}\right),\quad \delta = \sqrt{\frac{2kp_0}{\mu\omega m}}. \quad (4)$$

Параметр δ определяет затухание колебаний давления вглубь почвенного слоя, его можно принять за характерную длину затухания. Для упомянутых выше значений: $\mu = 17{,}2\cdot 10^6$ Па·с; $\omega = 2\pi/(7\cdot 86400)$ с$^{-1}$; $m = 0.26$; $k = 10$ мкм$^2$; $p_0 = 10^5$ Па вычисления дают $\delta = 0.67$ м. Для трех характерных длин δ (при $z \approx 2$ м) амплитуда колебаний уменьшается в 20 раз, $e^{-3} \approx 0{,}05$. Глубокое проникновение обусловлено высокой воздухопроницаемостью насыпной почвы [10], которую приняли равной около 10 мкм$^2$. Для плотных почв при проницаемостях ниже 1 мкм$^2$ атмосферные колебания проникают лишь до глубин 0.7 м.

Находим скорости фильтрации у поверхности почвы и объём вытягиваемого за полупериод воздуха. При $z=0$ скорость фильтрации выразится в виде

$$u(0,t) = \frac{\varepsilon k p_0}{\mu\delta}(\cos\omega t + \sin\omega t) = u_0\cos\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right),\quad u_0 = \frac{\varepsilon k p_0}{\mu\delta}. \quad (5)$$

При тех же параметрах, что и выше, для амплитуды скорости фильтрации получаем значение $u_0$=0,192 мм/с или 16.6 м/сутки. Площадь арки синусоиды для (5) позволяет найти среднюю за полупериод скорость фильтрации, она составит $2u_0/\pi$ =10.5 м/сутки.

**Влияние испарения**. Движение воздуха в почвенном слое обеспечивается испарением влаги как с поверхности, так с глубин почвы по щелям, трещинам и поровым каналам. Кротовины, по которым постоянно циркулирует воздух, поддерживают его подачу в почвенный слой, усиливают испарение и воздухообмен.

По наблюдениям автора в г. Махачкале с открытой поверхности мензурки, помещенной в тени, ежесуточно испаряется 1.4 мм. За год это составит 511 мм. Но в открытой местности, под лучами солнца и при наличии ветра, испаряемость выше. Испаряемость с поверхности Каспийского моря детально изучена многими авторами в связи с прогнозированием его уровня, и значения испаряемости названы в 2 раза большими, чем в комнатных условиях –1010 мм за 1972 год [12]. Там же дана и петля испарений по месяцам. В полевых условиях испаряемость с почвы обычно меньше, чем с моря, но может иметь значительные колебания в зависимости от погоды. По данным /big-archive.ru/ в целом по земной поверхности за год испаряется $518.6\cdot10^{12}$ м$^3$, из которых 86% приходится на поверхность океанов и морей ($360\cdot10^{12}$ м$^2$), а 14% - на поверхность суши ($149\cdot10^{12}$ м$^2$). Отсюда следует, что в среднем по Земле испарения с суши составляют 517 мм/год, а с водной поверхности – 1244 мм/год. Статистические данные за полвека для испарений по Белоруссии приведены в [4]. Согласно им, за 1952-2005 гг. с мая по октябрь соответственно в городе Минск месячные испарения составили 82-91-94-67-52-28 мм.

Рассмотрим, каков должен быть фильтрационный поток почвенного воздуха в атмосферу, чтобы обеспечивать ежесуточную испаряемость 1 мм воды из почвенного слоя. Среднее значение испарений с поверхности суши 517 мм/год складывается из трёх составляющих: испарений с водо-насыщенной поверхности суши, а также временно заливаемых водоёмов и луж; транспирации влаги растениями; испарениями с внутренней поверхности пор и трещин почвы. На долю последней составляющей приходится меньшая часть от всех испарений.

Превратившаяся в пар вода занимает объём на три порядка больше, около 1.75 м слоя пара получается со слоя воды в 1 мм. Испарению капиллярно-подвижной воды в порах мешает насыщение почвенного воздуха паром [3,8]. Для насыщения паром 1 м$^3$ воздуха требуется при температурах 10, 20, 30, 40 и 50 ºС соответственно 9. 4, 17.3, 30.4, 51.1 и 83 г воды. Плотность водяного пара почти в 2 раза меньше плотности сухого воздуха. Большее наличие пара в почвенном воздухе из-за испарения и высокая дневная температура поверхностного слоя почвы обуславливает гравитационную сегрегацию: более тяжелый атмосферный воздух проникает в почву по щелям и крупным трещинам, тогда как насыщенный влагой более легкий почвенный воздух движется по порам и трещинам вверх и улетает в атмосферу. Доля массы воды в насыщенном паром воздухе при 30 ºС составляет примерно 1/40 часть. Это значит, что испарившаяся в порах вода должна захватывать с собою в 40 раз больше по массе воздуха. Один мм испарившейся воды с квадратного метра площади почвы означает, что в пар превратился объём воды, равный $0.1\cdot10^4$ см$^3$ , что составляет 1 литр и имеет массу около 1 кг. Для своего уноса из почвы ей потребуется 40 кг свежего воздуха. Вышедший из почвы слой воздуха составит столб высотой примерно 40/1.2≈33 м. Среднесуточная скорость фильтрации почвенного воздуха будет равна при этом

0.382 мм/с.

На испарения с внутренней поверхности пор почвенного слоя приходится меньшая часть от общей суммы 517 мм/год. Если допустить, что с внутренней поверхности пор испаряется третья часть этой суммы, то получим оценку среднесуточной испаряемости около 0.5 мм/сутки, что будет означать необходимость скорости потока почвенного воздуха около 16 м/сутки. Можно считать, что поток почвенного воздуха в атмосферу в летнее время достигает до 10-20 метров в сутки и имеет тенденцию расти с ростом температуры.

Суточные величины испарений зависят не только от температур воздуха и почвы, но и от влажности воздуха, скорости ветра. Фазовые превращения воды играют главную роль в возникновении движения почвенного воздуха. В кротовинах всегда наблюдается наличие влаги, из них в почвенный слой поступает насыщенный влагой воздух, который поддерживает процесс увлажнения корнеобитаемого слоя почвы в ночное время.

**Годовой цикл температуры грунтов и почв.** Для Северо-Дагестанской низменности годовой ход среднесуточной температуры поверхности почвы можно принять синусоидальным: минимальные температуры (-5ºС) характерны для конца января-начала февраля, максимальные температуры поверхности почвы (35ºС) свойственны концу июля и началу августа [1]. Годовая амплитуда колебаний составляет 20ºС при средней температуре поверхности почвы 15ºС. За многолетний годовой ход среднесуточной температуры поверхности почв Кизлярских пастбищ можно принять гармонику (время в годах от 1 февраля)

$$T(0,t) = A - B\cos(\omega t), \quad A = 15, \quad B = 20, \quad \omega = 2\pi, \quad 0 < t < 1. \qquad (6)$$

Возникает вопрос: можно ли по этой поверхностной температуре найти годовой ход температуры внутри почвы? Для однородных сплошных сред (например, непроницаемых горных пород) есть общепризнанное решение, названное бегущими волнами [13]. Оно, при граничном условии (6), записывается в виде

$$T(z,t) = A - B\exp(-\sqrt{\frac{\pi}{a}}z)\cos(2\pi t - \sqrt{\frac{\pi}{a}}z). \qquad (7)$$

Здесь $a$ представляет собой температуропроводность породы – отношение теплопроводности к объёмной теплоёмкости. Распределение температуры по глубине на конец июля получим из (7) при $t$=1/2. Из формулы (20) видно, что амплитуда годовых колебаний убывает с ростом глубины по экспоненциальному закону. Теплофизические параметры почвы: теплопроводность λ=0.44 Вт/(м·К), объёмная теплоёмкость $c$=1.5 МДж/(м$^3$·К), температуропроводность $a$=10.5 м$^2$/год. Для июля и глубин $z$=0.4 получаем $T$=30.7 ºС. Однако, замеры температуры на глубинах 0.41 м показали значения 28.1-28.5ºС [9], т.е. ниже, чем получаются по формуле (7). Решение (7) не оправдывается для почв по ряду причин: оно не учитывает движения почвенного воздуха; не учитывает процессы испарения и конденсации влаги и связанного с ними поглощения-выделения теплоты; и не учитывает сезонное движение капиллярно-подвижной воды от осадков. Успешность введения в дифференциальные уравнения теплопереноса удельной теплоты парообразования и конденсации [14], без учета конвективного переноса тепла почвенным воздухом, зависит от интенсивности этих процессов и скорости движения флюидов в почвенном слое. При описании колебаний температуры почвы необходимо удерживать параметры, связанные с конвективным переносом тепла восходящим и нисходящим потоками почвенного воздуха.

**Влияние восходящего потока почвенного воздуха на температурные профили.** Интуитивно очевидно, что летний восходящий поток воздуха мешает распространению поверхностных изменений температуры вглубь, снося обратно вверх температурные возмущения. В [2] приведены новые экспериментально замеренные данные о профилях температуры в атмосфере и в почве. Ниже оценим влияние восходящего потока почвенного воздуха на гашение бегущих температурных волн в суточном и годовом режимах.

Примем температуру поверхностного слоя в виде (6) с той лишь разницей, что время измеряется в сутках, начало суток совпадает с максимумом температуры поверхности почвы (16 часов). Днем в солнечный летний день на аридных землях почва прогревается до 50 ºС, а к утру перед восходом она охлаждается до 20-24ºС. Вместо граничного условия (6) для суточных волн примем такое же видоизменённое условие

$$T(0,t) = A + B\cos(\omega t), \quad A = 35, \quad B = 15, \quad \omega = 2\pi, \quad 0 < t < 1. \qquad (8)$$

Дифференциальное уравнение теплопроводности в почве записываем с конвективным членом, где температура воздуха и скелета почвы считаются одинаковыми [14,15]

$$c_* \frac{\partial T}{\partial t} - cu\frac{\partial T}{\partial z} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad z > 0, \quad a = \frac{\lambda}{c_*}. \qquad (9)$$

Здесь $c_*$ и $c$ – объёмные теплоёмкости почвы и почвенного воздуха, λ - теплопроводность почвы, ось $z$ – направлена вглубь почвы, время измеряется в сутках.

Определим характерные глубины влияния $h$ конвективного члена в (9) в суточном циклическом процессе тепло и массопереноса. Конвективный член будет превосходить диффузионный член в (9) при условии: $cu > \lambda/h$. Отсюда получаем: $h > \lambda/cu$. Расчет при значениях параметров: теплопроводность рыхлой почвы λ=0.44 Вт/(м·К); объёмная теплоёмкость почвенного воздуха $c$≈1.2 кДж/(м$^3$·К); скорость его фильтрации $u$≈20 м/сутки получаем глубины, большие 0.96 м. Влияние конвективного члена на температурный профиль почв должно проявляться уже в метровом слое и глубже.

Аналог бегущих волн (7) с учетом конвективного переноса для (9) можно представить в комплексном, удобном для вычислений в пакете Mathcad, виде

$$T(z,t) = A + B\cdot \mathrm{Re}\{\exp(-kz - i\omega t)\}, \quad k = \frac{cu}{2\lambda} + \sqrt{\left(\frac{cu}{2\lambda}\right)^2 + \frac{\omega c_*}{2\lambda}(1-i)^2}. \qquad (10)$$

Затухание суточных колебаний по глубине почвы определяется вещественной частью параметра $k$, который при отсутствии движения воздуха ($u$=0) имел бы вид

$$k_0 = (1-i)\sqrt{\frac{\omega c_*}{2\lambda}}, \quad \mathrm{Re}(k_0) = \sqrt{\frac{\omega c_*}{2\lambda}}. \qquad (11)$$

Чтобы сравнить профили температур при наличии и отсутствии конвективного переноса тепла, введем безразмерный параметр $U$, определяющий влияние конвективного переноса тепла, и выразим отношение вещественных частей $k$ и $k_0$ в виде

$$U = \frac{cu}{\sqrt{2\lambda\omega c_*}}, \quad \frac{\mathrm{Re}(k)}{\mathrm{Re}(k_0)} = \frac{1}{2}\left(U\sqrt{2} + \sqrt{U^2 + \sqrt{U^4 + 16}}\right) = g(U) \qquad (12)$$

При малых значениях параметра $U \ll 1$ отношение показателей затухания можно заменить на $g(U) \approx 1 + 0.707U$, что свидетельствует об усилении

затухания за счет противодействия потока. Для значений $U \gg 2$ асимптотически $g(U) \approx U\sqrt{2}$ .

Подсчитаем $U$ для наиболее правдоподобных значений параметров в случае испарений из почвы 1 мм воды в сутки, когда $u$=33 м/сут., $\lambda$=0.44 Вт/(м·К), $c_*$≈1.5 МДж/(м$^3$·К), $\omega = 2\pi$ сутки$^{-1}$. При этих значениях $U$=0.055, отношение вещественных частей в (12) составляет 1.039, а характерный размер затухания колебаний становится на 4% меньше. Влияние встречного потока воздуха на распространение суточных колебаний температур оказывается достаточно малым и при моделировании, в определённых условиях, им можно и пренебречь [14]. Если же рассматривать годовые за 365 дней температурные колебания, то параметр $U$ станет в $\sqrt{365} \approx 19$ раз больше, встречным потоком почвенного воздуха нельзя пренебречь. При приведённых выше значениях основных величин $U$=1.051. Отношение показателей затухания в формуле (12) теперь равно g(1.051)=1.89, т.е. учет конвективного переноса тепла потоком воздуха уменьшает характерный размер затухания волн почти в 2 в раза по сравнению с решением (7).

Чтобы получить температурный профиль почвы по разрезу с учётом годового цикла колебаний, можно воспользоваться линейностью задачи и применить принцип суперпозиции решений. Удобнее сохранить два исчисления времени: годовое $t_г$ и суточное $t_c$. Следует, прежде всего, видоизменить (10): написать её для годового цикла и добавить колебания от суточного цикла. Автор рекомендует следующее её представление

$$T(z,t_г,t_c) = A_г - B_г \cdot \mathrm{Re}\left[\exp\left(-k_г z - 2\pi i t_г\right)\right] + B_c \cdot \mathrm{Re}\left[\exp\left(-k_c z - 2\pi i t_c\right)\right]$$

$$k_{г,c} = \frac{cu}{2\lambda} + \sqrt{\left(\frac{cu}{2\lambda}\right)^2 + \frac{\pi c_*}{\lambda_{г,c}}(1-i)^2}, \quad A_г = 15, \quad B_г = 20, \quad B_c = 15. \qquad (13)$$

Теплопроводность почвы $\lambda$ в последней формуле приходится брать с учётом единицы измерения времени в годах или сутках. На отношение скорости фильтрации $u$ к $\lambda$ не влияет выбор единицы времени. Индексы в отношении $u/\lambda$ поэтому в (13) опущены.

Ход температур почвенного слоя, сосчитанные на июль (годовое время $t_г$=1/2) по (13) для суточного времени через каждые 2 часа применительно к условиям Северо-Дагестанской низменности ($u$=33 м/сутки, $\lambda$=0.44 Вт/(м·К), с=1.2 кДж/(м$^3$·К), $c_*$≈1.5 МДж/(м$^3$·К),), представлены на рис. 2. Вдоль оси абсцисс отложена глубина в см, вдоль ординаты отложено суточное время, деления соответствуют 4 часам. На рис. 2(TT0) даны те же линии без учёта потока почвенного воздуха в атмосферу. Видно, что встречный поток существенно влияет на глубину проникновения изотерм. На рис. 2(GG) даны линии годового хода температуры почвы, на рис. 2(SS) представлены суточный ход колебаний, и в обоих случаях с учетом вертикального потока почвенного воздуха. По рис. 2 видно, что суточные температурные колебания охватывают слой почвы до 30 см, тогда как годовые колебания доходят до 2 м и более.

**Конденсация атмосферной влаги в кротовинах**. В соответствие с описаниями [1], примем температуру летнего атмосферного воздуха в приземном слое меняющейся по гармоническому закону в течение суток от максимального значения (16 часов дня) до минимального (4 часа утра). Содержание влаги в некотором объёме атмосферного воздуха постоянно, если не выпадает конденсат, и определяется его влажностью и температурой. В обменных процессах происходит изменение температуры движущегося воздуха, которое вызывает и

изменение влажности. Например, дневной тёплый воздух с температурой 32°С, войдя в кротовины, где температура 21°С, остужается до температуры кротовин, т.е. на 11°С. И в зависимости от влажности выпадет то или иное количество конденсата (может и не выпасть, если влажность мала). Подсчет выпавшего конденсата возможен по разности температур и влажности атмосферного воздуха. Как указано в [1], для описания содержания влаги в кубометре атмосферного воздуха в летнее время удобно пользоваться кубическим полиномом в интервале температур от 10 до 50ºС.

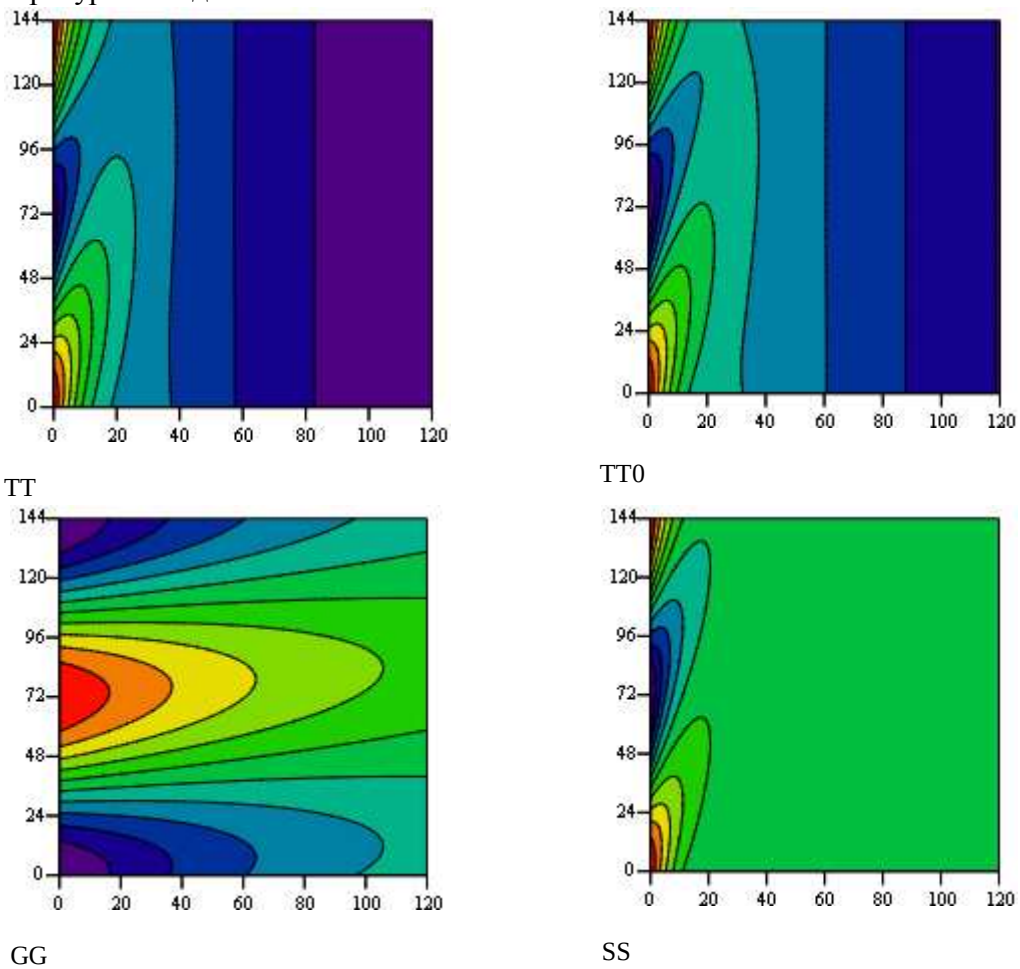



Рис.2. Изображения изменений температуры во времени в суточном и годовом цикле (TT- суточный ход на конец июля с учетом восходящего потока; TT0 – то же при отсутствии восходящего потока; GG - годовой ход температур с восходящим потоком; SS – суточный ход температур с восходящим потоком).

$$f(T) = 0.000574T^3 - 0.00966T^2 + 0.622T + 4.36. \qquad (14)$$

Значение влажности в кротовинах $\varphi_k$ и массу выпавшего с кубометра атмосферного воздуха конденсата $m$ определится формулами

$$\varphi_k = \min\left\{\varphi_a f\left(T_a\right) / f\left(T_k\right), 1\right\}, \quad m = \max\left\{\varphi_a f(T_a) - f(T_k), 0\right\}. \qquad (15)$$

Здесь: $T_a$ –максимальная дневная температура; $\varphi_a$ –влажность в долях при этой температуре; $\varphi_k$ и $T_k$ –влажность и температура в кротовинах. Например, при влажностях 70, 80 и 90% и перепаде температуры от 32 до 21ºС с кубометра атмосферного воздуха конденсируется соответственно 4.75, 8.07 и 11.38 г воды. Если атмосферный воздух поступает в кротовины в количествах, обеспечивающих испарение 1 мм в сутки, т.е. чтобы скорость фильтрации почвенного воздуха составляла 33 м/сутки, то на каждый м$^2$ почвы выпадет 158,

266 и 376 г воды. Но почвенный поток воздуха складывается не только из атмосферного воздуха, проникающего в кротовины. Долю в нём составляет насыщенный влагой воздух с глубин ниже кротовин.

Опишем подробнее метод расчета конденсации влаги в кротовинах. Она происходит в дневное время, когда в кротовины поступает более тёплый воздух. Содержание влаги в атмосферном воздухе в течение дня можно считать примерно постоянным. Ночью же, если температура становится ниже точки росы, конденсация происходит частично в атмосфере и содержание влаги в атмосферном воздухе снижается. Часть конденсата осаждается не в кротовины, а на поверхность почвы. В кротовины поступает воздух с меньшим влагосодержанием после того, как температура воздуха пройдёт точку росы. По снижению температуры атмосферы ночью, которое принимается в виде гармоники, определяем изменение влагосодержания атмосферного воздуха во времени, и соответственно выпадающий конденсат в кротовинах. Формулы определения массы выпавшего в кротовинах конденсата в расчете на 1 м$^2$ слоя можно выписать в виде

$$m_k = u[\varphi f(T_a) - f(T_k)]\left(\frac{1}{2} + t_0\right) + u\int_{t_0}^{1/2}[f(T) - f(T_k)]dt\,, \qquad (16)$$

$$T(t) = T_c + \Delta\cdot\cos(2\pi t), \quad T_a = T_c + \Delta,$$

$$f(T_0) = \varphi_a \cdot f(T_a), \quad t_0 = \frac{1}{2\pi}\arccos\frac{T_0 - T_c}{\Delta}$$

Здесь: $T_a$ –максимальная дневная, $T_c$ –среднесуточная температуры атмосферы, ºС; $\Delta$ -амплитуда колебаний температуры; $\varphi_a$ – влажность воздуха при $T_a$; $T_k$ – температура в кротовинах; $T_0$ –точка росы; $t_0$ –суточное время начала выпадения конденсата, в долях 1.

К примеру, при $T_c$=28, $\Delta$=4 ($T_a$=32) и для $\varphi_a$=0.7; 0,8 и 0,9 получаем соответственно: $f(T_a)$=33.2 г/м$^3$; $T_0$=25.3, 27.8, 30.0ºС; $t_0$=0.367, 0.257, 0.166. Во всех трёх случаях интеграл (16) определён. Вычисления при u=33 м/сутки дают для осаждения в кротовинах значения: 170, 269 и 349 г/м$^2$ воды в сутки. Они мало отличаются от прогнозированных выше по формуле (15) значений.

Выпадение конденсата в кротовинах подтверждается на экспериментальных участках – влажность почвы в них заметно выше, чем в почвенном слое. Преимущество конденсации в кротовинах – она происходит в дневное время и накапливается в почве.

Интересно провести сравнение с конденсацией влаги в пещерах. Согласно [5], с кв. км поверхности пещер наблюдается среднегодовой сток 1.86 л/с, что равносильно среднесуточному выпадению конденсата 161 г/м$^2$ по поверхности пещер. Авторы [5] отмечают, что конденсат в основном выпадает в летние месяцы: май, июнь, июль и август. Согласно нашим результатам, суточный летний ход температуры показывает, что в кротовинах летом может оседать в зависимости от влажности атмосферного воздуха до нескольких сот граммов воды на кв. м. почвы (до 350 г/м$^2$ при влажности 90%).

**Конденсация в корнеобитаемом слое почвы**. В порах и трещинах почв всегда имеется капиллярно связанная вода и с ростом её количества она становится гравитационно-подвижной. Процессы испарения и конденсации также идут на внутрипочвенной поверхности контакта фаз. Восходящий поток воздуха полностью насыщен влагой, при росте температуры вверх по потоку будет происходить испарение, т.к. воздух становится более тёплым и вбирает новое количество влаги. Конденсация влаги на внутреннюю поверхность почвы из

воздушного потока будет происходить при снижении температуры вверх по потоку, охлаждение насыщенного влагой воздуха непременно вызовет выпадение конденсата в порах. Но при этом почвенный воздух вновь остаётся насыщенным при новой температуре. Теория неизотермической фильтрации основывается на безусловном принятии принципа равенства температуры фильтрующейся жидкости или газа температуре скелета пласта [15]. Естественно добавить ещё одну гипотезу о термодинамическом равновесии фаз – воды и воздуха – для установившегося фильтрационного движения в порах. Основанием может служить малая скорость движения почвенного воздуха. Проблема структуры фронтов испарения и конденсации для неустановившейся фильтрации в поровой среде при учёте теплопроводности довольно сложна и рассматривается в [5].

Как показывает рис. 2(ТТ), летом в дневное время профили температуры по глубине почвы монотонно убывают, поднимающийся вверх почвенный воздух нагревается и вбирает влагу, происходит испарение в корнеобитаемом слое, конденсация невозможна. В ночное время профили температуры по глубине почвы сначала растут до некоторой глубины, затем убывают. От кротовин вверх сначала температура растёт, а ближе к поверхности почвы снижается. Испарение сменилась конденсацией влаги. В ночное время массоперенос в почве напоминает тепловую трубу, вода переносится с нижних слоёв на верхние слои почвенным воздухом, через испарение и конденсацию. Насыщенный влагой воздух, идущий снизу от кротовин, охлаждаясь, оставляет влагу в почве.

Как видно из рис.3, приповерхностный слой почвы с конденсацией появляется с момента прохождения точки росы суточным ходом температуры поверхности почвы. Со временем область выпадения конденсата углубляется, достигает максимума глубины в утренние часы, после чего снова начинается процесс роста температуры и снижения конденсации. По профилю температуры определяются участки испарения и конденсации. Обусловленный дневным нагревом почвенной поверхности монотонный рост температурного профиля вверх означает, что по всей толщине почвенного слоя происходит испарение в размерах, определяемых температурным градиентом. Величину суточного испарения можно сосчитать по формулам, аналогичным (16).

Массу выпавшего в почву конденсата находим по значениям функции $f(T)$. Почвенный воздух полностью насыщен влагой и выделившаяся на участке снижения температуры масса воды будет равна разности значений функции $f$, помноженной на прошедший через единицу площади объём почвенного воздуха. Интеграл можно представить в виде

$$m_r = u\int_{t_1}^{t_2}\left[ f(T_m) - f(T_s)\right]dt, \quad 0 < t_1 \le t \le t_2 < 1. \qquad (17)$$

Здесь $T_s$ – температура на поверхности почвы, $T_m$ – максимальная температура по глубине почвы, $t_1$ – момент начала образования возрастающего по глубине почвы профиля температуры, $t_2$ – момент восстановления убывающего по глубине профиля температуры. Максимальная и поверхностная температуры как функции времени вычислялись через каждые 10 минут по исходным данным и профилям почвенной температуры. Интеграл (17) подсчитывался с помощью пакета Mathcad. Конденсация приравнивалась нулю, как только максимальная температура в почве становилась ниже поверхностной (если конденсация и испарение стали возможными в тонком приповерхностном почвенном слое). Вычисления согласно (17) показали, что при вышеприведённых годовых и суточных колебаниях температуры поверхности почвы согласно (13) конденсация составит 106 г/м$^2$. При влажности атмосферного воздуха 70% и выше

конденсируемая в кротовинах вода может частично заменить массоперенос с глубинных слоёв почвы в верхний корнеобитаемый слой солёной воды и заметно уменьшить подъём солей вверх.

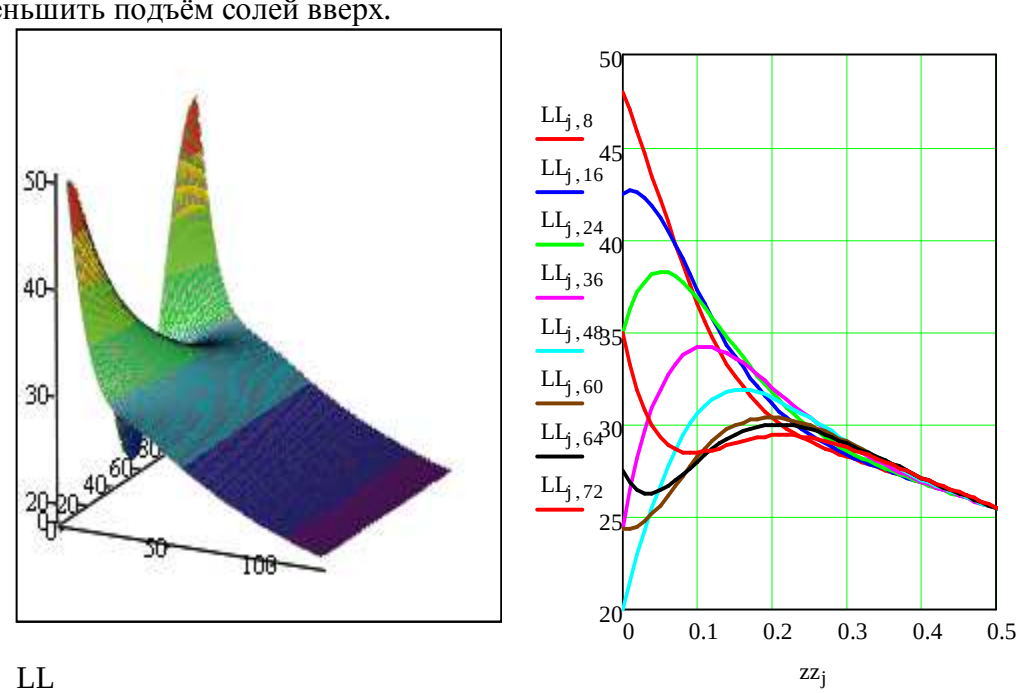



Рис.3. Поверхность суточного температурного хода в летнее время и профили температуры по глубине почвы для моментов времён: 18(верхняя линия), 20, 23, 02, 05, 08 и 11 час дня

**Заключение.** Предложена методика проведения оценок испарения и конденсации влаги в почве по годовым колебаниям поверхностной температуры почвы и значениям скорости вертикальной фильтрации почвенного воздуха.

**Литература:**

1. *Алишаев М.Г.* О конденсации и осаждении влаги в приземном слое атмосферы // Метеорология и гидрология, №8, 2013, С. 17-28.
2. *Бояринцев Е.Л., Гопченко Е.Д., Сербов Н.Г., Завалий Н.В.* Экспериментальные исследования испарения и конденсации в горных регионах многолетнемёрзлых пород // Вісник Одеського державного екологічного університету, 2010, вип. 10. С. 162-168.
3. *Братсерт У.Х.* Испарения в атмосферу. Теория, история, применения. Л., Гидрометеоиздат. 1985. 352 с.
4. *Волчек А.А., Кирвель П.И.* Прогнозирование колебаний испарения с поверхности водоемов Беларуси// Вестник БГУ. Сер. 2. 2008. №2. С. 86-93.
5. *Дублянский В.Н., Дублянский Ю.В.* Проблема конденсации в карстоведении и спелеологии. Пещеры: Межвузовский сборник научных трудов. Пермский университет. Пермь, 2001.
6. *Куликовский А.Г.* О фронтах испарения и конденсации в пористых средах // Изв. РАН. МЖГ. 2002. №5. С. 85-92.
7. *Лебедев А.Ф.* Почвенные и грунтовые воды. М-Л., Изд. АН СССР, 1936, 314 с.
8. *Мирзоев Э.М.-Р.* Рабочий орган кротователя. Авт. св. № 1656064. 1991. – 4 с.
9. *Овсинский И.Е.* Новая система земледелия. Перевод с польского С. Сикорского. Под редакцией Д. Калиниченко. М.: 1909.
10. *Панжин Д.А., Галишев М.А., Сивенков А.Б.* Исследование критических явлений при распространении нефтяных загрязнений по почвенному слою //

Интернет-журнал «Технологии техносферной безопасности». Выпуск 4(38), август, 2011, 8 с.

11. *Полубаринова-Кочина П.Я.* Теория движения грунтовых вод. М., Наука, 1977, 664 с.
12. *Смирнова К.И.* Водный баланс и долгосрочный прогноз уровня Каспийского моря// Тр. Гидрометцентра в СССР, 1972, вып. 94, 123 с.
13. *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. М., Наука, 1986. 736с.
14. *Шлычков В.А.* Численное моделирование тепловлагообмена в системе атмосфера-почва в засушливый период // Вычислительные технологии. Том 9, №1, 2004. С.105-112.
15. *Чекалюк Э.Б.* Термодинамика нефтяного пласта. М.: Недра, 1965. 238с.

# РАСЧЕТ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ХЛАДАГЕНТА R409B НА ОСНОВЕ ФРАКТАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Мейланов Р.П., Магомедов Р.А.

*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 сжимаемости *z* хладагента – фреона *R409B* в интервале давлений от 0,02 до 4,02 *МПа* при температуре от 210 до 370 *К*, используя обобщение термодинамики в производных дробного порядка и параметр α, определяемый из фрактального уравнения состояния.
**Ключевые слова:** хладагент фреон *R409B*, термодинамика, энтропия, сжимаемость, фрактальное уравнение состояния.

**Введение.** В последнее время наблюдаются интенсивные исследования по обобщению как равновесной, так и неравновесной термодинамики и статистической физики [1-3], а также различных программных сред [4] для расчета теплофизических свойств веществ.

Разработка современных технологий освоения возобновляемых источников энергии требует создания новых хладагентов и расчета их теплофизических характеристик. К таким хладагентам относится фреон *R409B*. Эксплуатационные характеристики (совместимость и растворимость с минеральными маслами в охлаждающих установках) фреона *R409B* аналогичны свойствам фреона *R12*, но фреон *R409B* оказывает меньшее влияние на экологию и климат Земли: потенциал расходования озона (*ODP*) – фреона *R409B* - 0,048, фреона *R12* – 1. Влияние галоиуглерода на всеобщее потепление (*HGWP*) – *R409B* – 1.51, фреона *R12* – 3,1.

В данной работе приведен расчет теплофизических параметров (энтропии *S* и сжимаемости *z*) хладагента – фреона *R409B*. на основе фрактального уравнения состояния.

**1. Фрактальное уравнение состояния с учетом второго вириального коэффициента.** Для вывода уравнения состояния используется соотношение из [5]

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

где $F$ – потенциал Гельмгольца.

Производная дробного порядка дается выражением

$$\frac{\partial^{\alpha} F(V)}{\partial V^{\alpha}} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{\partial}{\partial V} \int_0^V \frac{F(v)}{(V-v)^{\alpha}} dv \qquad (2)$$

$0 < \alpha \le 1$ – показатель производной дробного порядка.

Соотношение (1) в случае $\alpha = 1$ лежит в основе традиционного подхода при выводе уравнения состояния, в остальных случаях имеем новый однопараметрический класс уравнений состояния.

Выражение для потенциала Гельмгольца в случае классической статистической физики [6] имеет вид $F = -kT \ln Z$, где $Z$ – статистическая сумма, которая в общем случае дается выражением

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \ldots \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\vec{p}_1 \ldots d\vec{p}_N \, d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_N \qquad (3)$$

где $N$ – число частиц в системе, $\vec{p}$ – импульс частицы, $\vec{r}$ – координата частицы.

Фреон *R409B* состоит их трех компонентов. Для учета многокомпонентности исходим из выражения

$$H = \sum_{n=1}^{N_1} \frac{p_n^2}{2m_1} + \sum_{n=1}^{N_2} \frac{p_n^2}{2m_2} + \sum_{n=1}^{N_3} \frac{p_n^2}{2m_3} + \\ + U\left(r_1, \dots r_{N_1}\, r_{N_1+1}, \dots r_{N_1+N_2}, r_{N_1+N_2+1}, \dots, r_{N_1+N_2+N_3}\right) \quad (4)$$

– суммы кинетической и потенциальной энергий частиц. $N = N_1 + N_2 + N_3$

Подставляя (4) в (3) получим

$$Z = \frac{Q(N,V,T)}{N!\Lambda^{3N}} \quad (5)$$

где $\Lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/m_1^x m_2^y m_3^z kT}$ – тепловая длина частицы,

$Q(N,V,T) = \int \dots \int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dr_1 \dots dr_{N_1+N_2+N_3}$ – конфигурационный интеграл.

Представим (5) в виде

$$Z = \frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}}\left[1 + \frac{1}{V^N}\int\dots\int\left(\exp(-\frac{U}{kT}) - 1\right)d\vec{r}_1\dots d\vec{r}_{N_1+N_2+N_3}\right] \quad (6)$$

Для потенциала Гельмгольца получим

$$F = -kT\ln Z = -kT\times \\ \times\left[\ln\left(\frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}}\right) + \ln\left(1 + \frac{1}{V^N}\int\dots\int\left(\exp(-\frac{U}{kT}) - 1\right)d\vec{r}_1\dots d\vec{r}_{N_1+N_2+N_3}\right)\right] \quad (7)$$

Подставляя (7) в (1) получим следующее уравнения состояния

$$P = kT\frac{\Gamma(2-\alpha)}{V^{1-\alpha}}\times \\ \times\frac{\partial^\alpha}{\partial V^\alpha}\left[\ln\left(\frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}}\right) + \ln\left(1 + \frac{1}{V^N}\int\dots\int\left(\exp(-\frac{U}{kT}) - 1\right)d\vec{r}_1\dots d\vec{r}_{N_1+N_2+N_3}\right)\right] \quad (8)$$

Вычисляя производную дробного порядка, как и в работе [5], получим следующее фрактальное уравнение состояния для трехкомпонентной системы

$$P = \\ \frac{NkT}{V}\times\left\{1 + \frac{N}{V}\sum_{i=1}^{3} x_i^2 B_i + \frac{N}{V}\sum_{i<j=1}^{3} x_i x_j B_{ij} + (1-\alpha)\left(\ln\left(\frac{eV}{N}\left[\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right]^{\frac{3}{2}}\right) + \psi(1) - \right.\right. \\ \left.\left. - \psi(2-\alpha) - \frac{N}{V}\sum_{i=1}^{3} x_i^2 B_i + \frac{N}{V}\sum_{i<j=1}^{3} x_i x_j B_{ij}\right)\right\} \quad (9)$$

где $x_i = \frac{N_i}{N}$ , $B_i, B_{i<j}, i, j = 1,2,3,$ – вириальные коэффициенты для смеси.

Для дальнейших расчетов примем, что вириальные коэффициенты равны. В результате уравнение состояния примет вид

$$P = \rho R_{см} T\left\{1 + \frac{\rho B}{M} + (1-\alpha)\times \right. \\ \left.\times\left[\ln\left(\frac{eM}{\rho N_A}\left[\frac{m_1^x m_2^y m_3^z\, k\, T}{2\pi\ \hbar^2}\right]^{\frac{3}{2}}\right) + \psi(1) - \psi(2-\alpha) - \frac{\rho B}{M}\right]\right\} \quad (10)$$

где $R_{см}$=86,009 *Дж/(кг·К)*, $m_1^x$ — массовая доля компоненты *R22* в смеси, $m_2^y$ — массовая доля компоненты *R124*, $m_3^z$ — массовая доля компоненты *R142B*

Фактор сжимаемости для многокомпонентной смеси равен:

$$z = 1 + \frac{\rho B}{M} + (1-\alpha)\cdot\left[\ln\left(\frac{eM}{\rho N_A}\left[\frac{m_1^x m_2^y m_3^z kT}{2\pi\hbar^2}\right]^{3/2}\right) + \psi(1) - \psi(2-\alpha) - \frac{\rho B}{M}\right] \qquad (11)$$

Проведя расчеты, аналогичные выводу уравнения состояния в [5] и расчета энтропии однокомпонентного состава [7], окончательно получим следующее выражение для энтропии смеси

$$S = \frac{R_{см}}{M}\left(\ln\left(\frac{eM}{\rho N_A}\left[\frac{m_1^x m_2^y m_3^z kT}{2\pi\hbar^2}\right]^{3/2}\right) + \frac{3}{2}\left[\frac{1}{(2-\alpha)} + \psi(2) - \psi(3-\alpha)\right]\right) -$$

$$- \frac{R_{см}}{M}\frac{\rho}{M}\left(b - (1-\alpha)\frac{a}{R_{см}T}\right) \qquad (12)$$

**2. Расчет энтропии и теплоемкости фреона R409B.** Для расчета параметра $\alpha$ перепишем уравнение (10) в виде

$$P = \rho R_{см} T\left\{1 + \frac{\rho B}{M} + (1-\alpha)\times\right.$$

$$\left.\times\left[\ln\left(\frac{eM}{\rho N_A}\left[\frac{m_{см} kT}{2\pi\hbar^2}\right]^{\frac{3}{2}}\right) + \psi(1) - \psi(2-\alpha) - \frac{\rho B}{M}\right]\right\} \qquad (13)$$

где $P$ – давление, *Па*; $\rho$ – плотность, *кг/м*$^3$; $M$= 96,67×10$^{-3}$ *кг/моль* – молекулярный вес; $B$= -900·10$^{-6}$ *м*$^3$*/моль* – второй вириальный коэффициент; $T$ – температура, *К*; $\alpha$ – параметр; $e$=2,718281 – экспонента; $N_A$ – постоянная Авогадро; $m_{см} = m_1^x m_2^y m_3^z$; $k$ – постоянная Больцмана; $\hbar$ – постоянная Планка; $\Psi(x)$ – пси-функция от числа $x$.

Соответственно выражения для фактора сжимаемости и энтропии принимают вид:

$$z = 1 + \frac{\rho B}{M} + (1-\alpha)\cdot\left[\ln\left(\frac{eM}{\rho N_A}\left[\frac{m_{см} kT}{2\pi\hbar^2}\right]^{3/2}\right) + \psi(1) - \psi(2-\alpha) - \frac{\rho B}{M}\right] \qquad (14)$$

$$S = \frac{R_{см}}{M}\left(\ln\left(\frac{eM}{\rho N_A}\left[\frac{m_{см} kT}{2\pi\hbar^2}\right]^{3/2}\right) + \frac{3}{2}\left[\frac{1}{(2-\alpha)} + \psi(2) - \psi(3-\alpha)\right] -\right.$$

$$\left. - \frac{\rho}{M}\left(b - (1-\alpha)\frac{a}{R_{см}T}\right)\right) \qquad (15)$$

В таблице 1 приведены значения энтропии $S$[4] для фреона *R409B*(фреон *R409B* – состоит из компонентов *R22/ R124/ R142B* (состав – 65/25/10 (масс. %))), рассчитанные в среде программы *REFPROP* [4] и расчетные значения энтропии $S$ по формуле (15).

Таблица 1. Энтропия $S$ и сжимаемость $z$ фреона *R409B* при $B(T)$=-900×10$^{-6}$ (*м*$^3$*/ моль)*

| T, *K* | P, *МПа* | ρ, *кг/м*$^3$ | S[4], *Дж/(кг ·К)* | S , *Дж/(кг ·К)* | *α* | *z* | *b*,×10$^{-3}$, *м*$^3$*/ кг* | *a*, *(Па·м*$^6$*)/кг*$^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 210 | 0,014480 | 0,80868 | 1,8489 | 1,849 | 0,996593 | 0,991 | -60,5 | 90,07 |
| 220 | 0,027147 | 1,4547 | 1,8204 | 1,82 | 0,993631 | 0,986 | -46,0 | 68.38 |
| 230 | 0,047651 | 2,4595 | 1,7966 | 1,796 | 0,988887 | 0,979 | -34,8 | 49,50 |
| 240 | 0,079073 | 3,9476 | 1,7746 | 1,766 | 0,981685 | 0,97 | -26,3 | 34,62 |
| 250 | 0,12505 | 6,0642 | 1,7598 | 1,76 | 0,971328 | 0,959 | -20,0 | 23,25 |
| 270 | 0,27780 | 12,882 | 1,7335 | 1,733 | 0,938049 | 0,929 | -12,0 | 7,87 |
| 300 | 0,73452 | 33,082 | 1,7053 | 1,705 | 0,846636 | 0,86 | -7,1 | -4,63 |
| 330 | 1,6075 | 74,629 | 1,6815 | 1,681 | 0,697713 | 0,759 | -5,0 | -10,73 |
| 350 | 2,5194 | 126,14 | 1,6613 | 1,661 | 0,598055 | 0,663 | -4,5 | -12,95 |
| 370 | 3,8017 | 229,66 | 1,6238 | 1,624 | 0,409285 | 0,52 | -4,3 | -14,37 |

**Заключение.** Как видно из полученных результатов в таблице 1, предлагаемый метод расчета позволяет достоверно определить значения теплофизических параметров (энтропии *S*) для фреона *R409B*.

Максимальное отклонение значения энтропии *S*, вычисленного по формуле (15), от значения энтропии *S*[4] (рассчитан в среде программы REFPROP) составляет ~0,5%. Предложенный метод позволяет рассчитать и другие термодинамические характеристики фреона *R409B*.

**Литература:**

1. *Рудой Ю.Г.* Обобщенная информационная энтропия и неканоническое распре деление в равновесной статистической механике. // Теоретическая и математическая физика. Т. 135, № 1, 2003. С.3-54.
2. *Башкиров А.Г.* Энтропия Реньи как статистическая энтропия для сложных систем // Теоретическая и математическая физика. Т.149, №2, 2006. С.299-317.
3. *Суханов А.Д.* К квантовому обобщению равновесной статистической термодинамики. // Теоретическая и математическая физика. Т.154, № 1, 2008. С.183-196.
4. программа REFPROP Национального института стандартов и технологий США.
5. *Мейланов Р.П., Магомедов Р.А., Рамазанова А.Э.* Метод дифференциальных уравнений дробного порядка в равновесной термодинамике. // Доклады Адыгской (Черкесской) Международной академии наук. Т. 10, № 1, 2008. С.35-39.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
7. *Магомедов Р.А., Мейланов Р.П.* Расчет энтропии и теплоемкости аргона.//Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов: Материалы VI школы молодых ученых. Махачкала. 2013. С.188-191.

# ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ СИСТЕМ И ИХ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ПРИРОДЫ РАСТВОРЁННЫХ СОЛЕЙ ПРИ ОДИНАКОВЫХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ

Магомедов У.Б., Магомедов М. М-Ш., Алиев М.М.

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

В работе впервые приставлены физико-химические свойства ионных систем и их зависимости от природы растворённых солей при одинаковых температурах, давлениях и концентрациях– % (масс.)

Значения текучести (табл.) водных растворов солей рассчитывались по экспериментальным данным вязкости авторов [1-6] и по обобщённой формуле [7-12] для интервалов температур 333–473 К, давлений 0,1–100 МПа и концентрации 0–20% (масс.) Данные вязкости согласовались с экспериментальными данными авторов [1–6] в пределах 1,3 %.

Коэффициент текучести определяли по формуле $f = 1/\eta$, где $f$ – текучесть ($Па^{-1} \cdot с^{-1}$), а $\eta$ – динамическая вязкость *(мкПа · с)*.

В работе представлены значения текучести водных растворов солей различных одно- (табл., №№ 2–6 и 11–15) и- двухвалентных (табл., №№ 7–9 и 16–18) ионов, соответственно при 473 и 373 К для $P$=100МПа, $c$=20 % (масс.). Значения вязкости проверялись при $T$ =373–473 К.

Таблица 1. Влияние массы солей одновалентных и двухвалентных катионов на вязкость и текучесть водных растворов солей при давлении 100 МПа

| № | Водно-солевые системы | $\eta$, мкПа · с | $\mu$, а.е.м. | $f$, $Па^{-1} \cdot с^{-1}$ | Т, К | $c$,% (масс.) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $H_2O$ | 156 | 18,015 | 6410 | 473 | 0 |
| 2 | $LiCl + H_2O$ | 320 | 42,394 | 3125 | 473 | 20 |
| 3 | $KF + H_2O$ | 269 | 58,10 | 3717 | 473 | 20 |
| 4 | $NaCl + H_2O$ | 253 | 58,443 | 3953 | 473 | 20 |
| 5 | $LiBr + H_2O$ | 230 | 86,845 | 4348 | 473 | 20 |
| 6 | $LiI + H_2O$ | 194 | 133,846 | 5155 | 473 | 20 |
| 7 | $Mg(NO_3)_2 + H_2O$ | 269 | 148,312 | 3717 | 473 | 20 |
| 8 | $Ca(NO_3)_2 + H_2O$ | 248 | 164,087 | 4032 | 473 | 20 |
| 9 | $Sr(NO_3)_2 + H_2O$ | 225 | 211,627 | 4444 | 473 | 20 |
| 10 | $H_2O$ | 309 | 18,015 | 3236 | 373 | 0 |
| 11 | $LiCl + H_2O$ | 656 | 42,394 | 1524 | 373 | 20 |
| 12 | $KF + H_2O$ | 534 | 58,096 | 1873 | 373 | 20 |
| 13 | $NaCl + H_2O$ | 501 | 58,443 | 1995 | 373 | 20 |
| 14 | $LiBr + H_2O$ | 446 | 86,845 | 2242 | 373 | 20 |
| 15 | $LiI + H_2O$ | 374 | 133,846 | 2674 | 373 | 20 |
| 16 | $Mg(NO_3)_2 + H_2O$ | 546 | 148,312 | 1831 | 373 | 20 |
| 17 | $Ca(NO_3)_2 + H_2O$ | 483 | 164,087 | 2070 | 373 | 20 |
| 18 | $Sr(NO_3)_2 + H_2O$ | 433 | 211,627 | 2309 | 373 | 20 |

Установлено, что для водно-солевых систем, содержащих одно- и двухвалентные катионы при одинаковых параметрах состояния, с ростом ионного

радиуса и молекулярной массы соли вязкость падает, и, соответственно, текучесть растёт. При этом растворы солей двухвалентных катионов более чувствительны к росту текучести, чем растворы солей одновалентных катионов (табл.1., рис.1.).

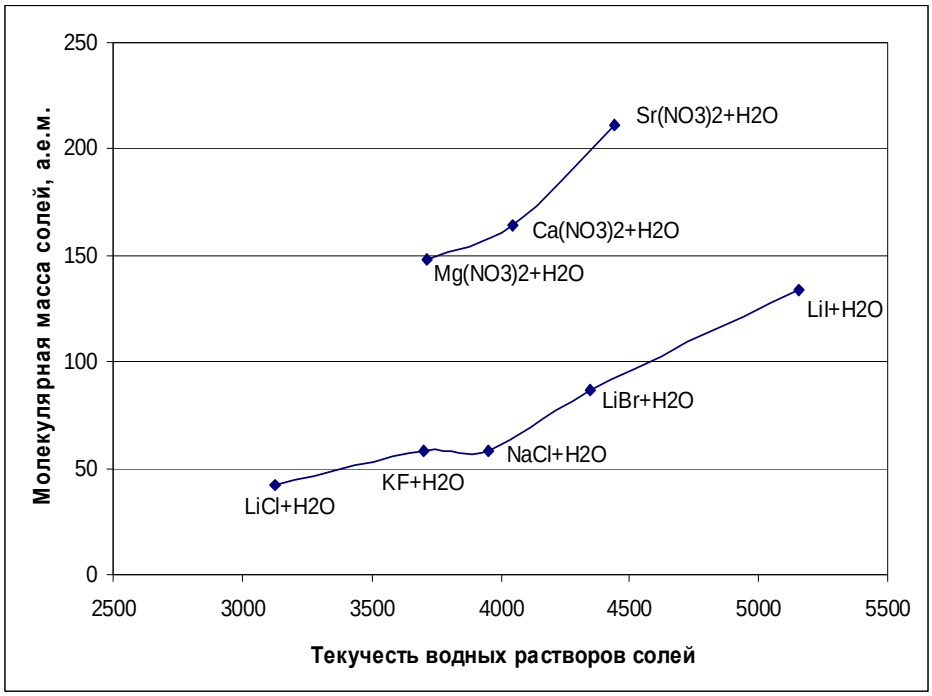



Рис.1. Зависимость текучести раствора от молекулярной массы солей при P=100 МПа, T=473 K и c=20 % масс

Показано, что величина динамической вязкости раствора соли связана и с природой аниона. Так, значения динамической вязкости для исследованных водных растворов галогенидов лития: LiCl – LiBr – LiI, удовлетворительно коррелируют соответственно со значениями ионных радиусов (нм): 0,181 ($Cl^-$), 0,196 ($Br^-$), 0,220 ($I^-$) и величинами электроотрицательности по Полингу указанных галогенов: 3,16 (Cl), 2,96 (Br), 2,66 (I).

Таким образом, нами установлена зависимость текучести водных растворов от природы (молекулярной массы) растворенных солей при одинаковых температурах, давлениях и концентрациях – масс.%: с ростом значения молекулярной массы соли, повышается величина текучести ее водного раствора в сравнимых условиях.

**Литература:**

1. *Abdulagatov I.M., Azizov N.D.* Viscosity of aqueous calcium chloride solution at high temperatures and high pressures // Fluid Phase Equilibria. 2006. 240. P. 204.
2. *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.
3. *Akmedova-Azizova L. A.* Thermal Conductivity and Viscosity of Aqueous $Mg(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$ and $Ba(NO_3)_2$ solutions at High Temperatures and High Pressures // J. Chem. Eng. Data. 2006. 54. 510–517.
4. *Abdulagatov I.M., Akmedova-Azizova L.A. and Azizov N.D.* Thermal Conductivity of Aqueous $Sr(NO_3)_2$ and $LiNO_3$ solutions at High Temperatures and High Pressures // J. Chem. Eng. Data. 2004. 49. 688–703.
5. *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.

6. *Ахундов Т.С., Гусейнов А. Г. и др.* Вязкость водных растворов хлористого натрия // Изв. Вузов. Нефть и газ. 1990. № 7. С. 65–68.
7. *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.
8. *Алхасов А.Б., Магомедов М. М-Ш., Магомедов У.Б.* Динамическая вязкость водных растворов солей лития // Естественные и технические науки. 2010. № 2. С. 51–53.
9. *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.
10. *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.
11. *Магомедов У.Б., Алхасов А.Б.* Динамическая вязкость водных растворов солей при высоких температурах, давлениях и концентрациях // Инженерно– физический журнал. 2007. Том 80, № 6. С. 145–150.
12. *Алхасов А.Б., Магомедов М.М-Ш., Магомедов У.Б.* Вязкость воды и водных растворов солей // Естественные и технические науки. 2009.№ 6.С.59–63.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВОДА–СПИРТ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ПАРАМЕТРОВ

Базаев А.Р., Базаев Э.А., Карабекова Б.К.

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

Методом сжимаемости с использованием пьезометра постоянного объема по изотермам и изохорам получены $p,\rho,T$ - зависимости (около 2650 экспериментальных точек) для водных растворов алифатических спиртов в диапазоне температур 373.15-673.15 К, давлений 2-50 МПа и плотностей 60-675 кг/м$^3$ для значений концентрации 0.2, 0.5 и 0.8 мольных долей спирта. Определены параметры точек фазовых превращений на линии насыщения и критического состояния растворов. Экспериментальные $p,\rho,T,x$ - зависимости в паровой и жидкой фазах и в сверхкритическом состоянии описано единым уравнением состояния - разложение фактора сжимаемости $Z=pV_m/RT$ в ряды по степеням температуры. Плотности и концентрации. Рассчитаны все основные термодинамические свойства исследованных растворов. Предложено использовать данные водные растворы в качестве рабочих веществ (тел) во вторичном контуре ГеоЭС для оптимизации термодинамических циклов и унификации тепломеханического оборудования энергоустановок.

**Ключевые слова:** температура, давление, плотность, концентрация, мольные доли, компонент, фаза, фазовое равновесие, амплитуда, параметр порядка, критические показатели, приведенные параметры, кривая сосуществования, рабочее вещество, теплоноситель, растворитель, экстракция, фактор сжимаемости, скейлинговое уравнение.

**Введение.** Исследования термодинамических свойств водно-спиртовых растворов в различных агрегатных состояниях неразрывно связаны с развитием науки, техники и технологий. Так, например, эффективность паросиловых энергетических установок зависит, кроме прочих факторов, от полноты знания и учета свойств рабочего вещества (тела) в рабочих циклах и конструкции [1]. Поскольку диапазон рабочих температур теплоэлектроустановок ограничен снизу температурой кипения рабочего вещества и сверху его критической температурой, необходимо знать параметры его точек фазовых превращений (переходов) жидкость ⇆ пар. Как известно [2], использование гомогенных растворов, состоящих из низкокипящих и высококипящих жидкостей, в качестве рабочих веществ, существенно расширяет диапазон рабочих параметров энергоустановок, способствует оптимизации термодинамических циклов и унификации их тепломеханического оборудования, что экономически целесообразно. Этим инициировано исследование термодинамических свойств водно-спиртовых растворов в широком диапазоне параметров. А знание свойств этих растворов в сверхкритическом состоянии обусловлено потребностями многих современных технологий типа сверхкритического водного окисления (СКВО) и сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) [3-6]. Вместе с тем, изучение термодинамических свойств растворов, состоящих из ассоциированных жидкостей, какими являются вода и спирты, важно для развития теории растворов, в частности, для построения теории жидкости [7,8].

Начало исследований физико-химических свойств водно-спиртовых растворов восходит к Д.И. Менделееву, посвятившему свою докторскую диссертацию «О соединении спирта с водой» (1864 г.) изучению зависимости плотности воды от содержания в ней этилового спирта $C_2H_5OH$ (этанола). Им было установлено, что при нормальных условиях ($p_н$=101.325 кПа, $T_н$=273.15 К)

наибольшую плотность имеет раствор с концентрацией этанола 0.25 мольной доли (46% масс.). Тогда же был признан оптимальный состав водно-спиртового раствора для употребления (40-градусная водка) с концентрацией этанола 0.164 мольной доли (33.4% масс.).

Анализ известных авторам работ, посвященных экспериментальным исследованиям термодинамических свойств растворов $H_2O–C_{2n+1}OH$ [9–30], показывает, что в основном они выполнены в ограниченных интервалах температуры и состава. Результаты исследований, полученные различными методами, плохо согласуются между собой. Недостаточно исследовано критическое состояние этих растворов [31-33]. Практически отсутствовали экспериментальные данные *о* $p,\rho,T$-зависимостях данных растворов в околокритической и сверхкритической областях.

Ограниченность по температуре исследований объемных свойств водно-спиртовых растворов в выполненных иследованиях можно объяснить термической нестабильностью (деструкцией) алифатических спиртов при температурах выше их критических температур, влияющей на точность эксперимента. При проведении измерений важно знать температуры начала деструкции в системе и факторы, влияющие на степень термического разложения спиртов в их водных растворах (температура опыта и длительность ее выдержки, концентрация спирта и его чистота, конструкция рабочей камеры и ее материал, методы и т.д.). Исследованию термической стабильности алифатических спиртов в их водных растворах посвящены работы [34,35].

Известно, что нет единого уравнения состояния, точно описывающего форму кривой сосуществования (КС) реальных систем, в частности жидких растворов, во всем интервале параметров $p_s,\rho_s,T_s$. Для конкретного класса растворов подобное уравнение может быть получено проведением $p,\rho,T,x$-измерений в диапазоне температуры, включающем однофазную (газовую, жидкую), двухфазную, околокритическую и сверхкритическую области.

Цель данной работы - получение методом определения сжимаемости с помощью безбластного пьезометра постоянного объема (рис.1) достоверных данных о $p,\rho,T$-зависимостях для двойных растворов вода–спирт (метанол $C_1H_3OH$, этанол $C_2H_5OH$, н-пропанол $C_3H_7OH$), определение их параметров фазовых превращений жидкость ⇆ пар I и II родов и критического состояния и получение уравнений состояния, адекватно описывающих экспериментальные данные в субкритической (жидкой и паровой фазах) и сверхкритической области, кривую сосуществования фаз и критические кривые.

**Методика эксперимента.** $p,\rho,T,x$-измерения проведены на пьезометрической установке методом определения сжимаемости по изохорам и изотермам. Основным узлом экспериментальной установки является пьезометр постоянного объема из жаропрочного коррозиестойкого сплава на никелевой основе марки ХН77ТЮР-ВД формы цилиндра с наружным диаметром 100 мм и внутренним 20 мм, конструктивно отличающийся от известных аналогов отсутствием балластных объемов, что очень важно для исследования околокритической и сверхкритической областей параметров.

Суть методики $p,\rho,T,x$-измерений состоит в том, что термостатируемый пьезометр под вакуумом заполняют определенным количеством исследуемого раствора известного состава и получают зависимость давления от температуры в нужном диапазоне. После завершения опыта вещество из пьезометра выпускают в вакуумированную ампулу (пробоотборник) из титанового сплава, охлаждаемую жидким азотом. Точное количество раствора определяют взвешиванием ампулы на

аналитических весах при комнатной температуре. Плотность находят делением количества раствора на рабочий объем пьезометра при температуре Т и давлении р опыта. По *p,ρ,T,x*-зависимостям строят диаграммы состояния в различных сечениях термодинамической поверхности. Описание экспериментальной установки и методики проведения *p,ρ,T,x*-измерений дано в [36].

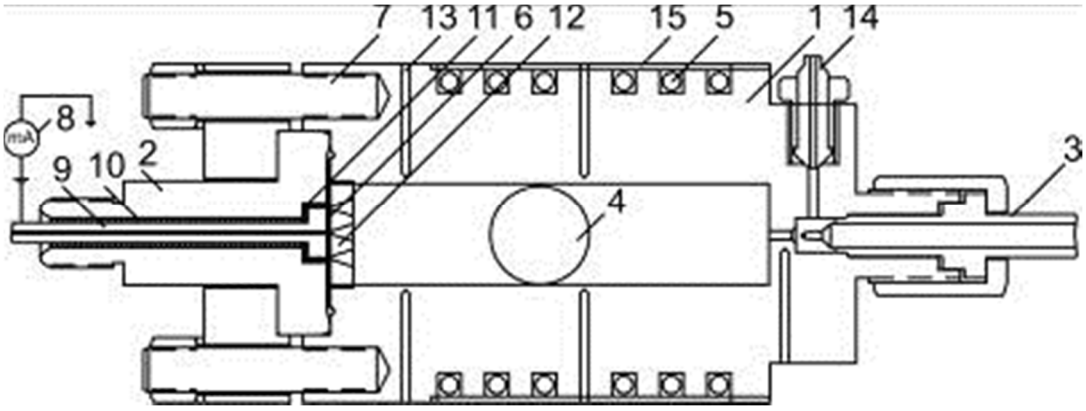



Рис.1. Безбалластный пьезометр постоянного объема: *1*–корпус пьезометра; *2*–корпус дифференциального мембранного разделителя; *3*–запорный вентиль; *4*–шарик; *5*–электронагреватель; *6*–мембрана; *7*–болт; *8*–микроамперметр; *9*–токоввод-контакт; *10*–керамическая трубка; *11*–слюда; *12*–диск с отверстиями; *13*–отверстия (карманы) для термопар и термометров сопротивления; *14*–ниппель; *15*–кожух

**Обсуждение результатов**. Результаты *p,ρ,T,x*-измерений не приведены в данной статье из за большого объема. Их можно найти в [37]. Характер взаимозависимости *p,ρ,T* растворов постоянного состава демонстрируют диаграммы состояния (рис.2,3) в двух сечениях термодинамической поверхности $(p,\rho,T)_x$.

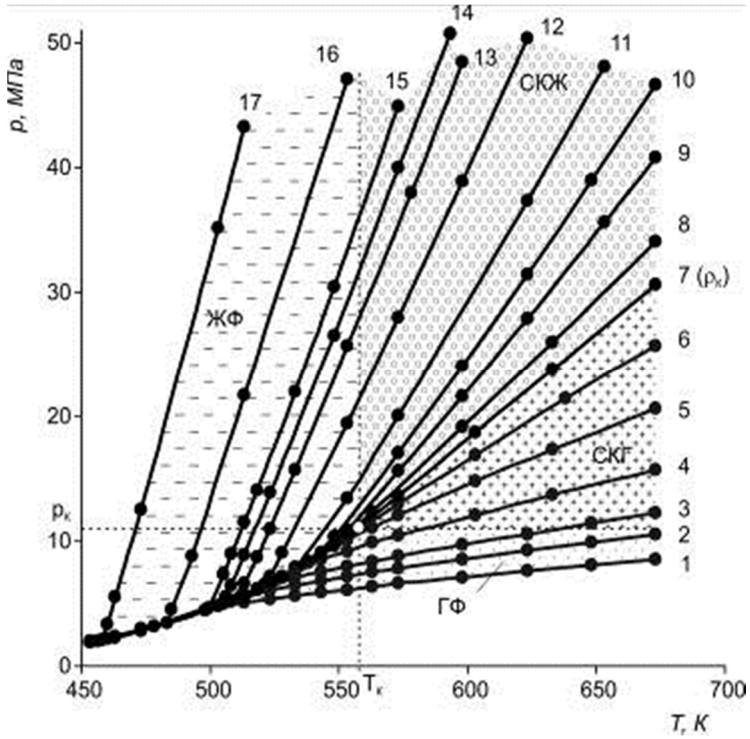



Рис.2. Изохоры зависимости давления пара раствора вода-этанол состава 0.5 мол.доли от температуры для значений плотности, кг/м$^3$: 1 - 55.91, 2 - 69.20, 3 - 84.34, 4 - 117.37, 5 - 171.26, 6 - 234.62, **7** - 293.47, 8 - 327.37, 9 - 385.33, 10 - 421.15, 11 - 463.71, 12 - 521.89, 13 - 556.34, 14 - 570.48, 15 - 583.15, 16 - 617.51, 17 - 663.77

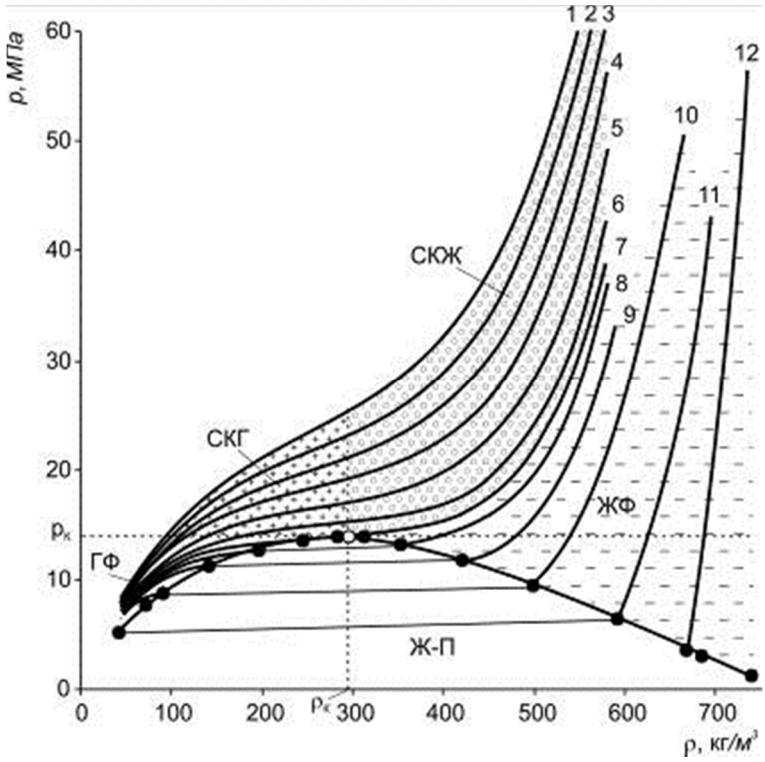



Рис.3. Изотермы (1-12) зависимости давления пара раствора вода-метанол состава 0.5 мол.доли от плотности для значений температуры, К: 1 – 623.15; 2 – 613.15; 3 – 603.15; 4 – 593.15; 5 – 583.15; 6 – 573.15; 7 – 570.75; 8 – 564.15; 9 – 553.15; 10 – 543.15; 11 – 510.15; 12 – 479.15

Экспериментальные значения параметров точек фазовых превращений жидкость ⇆ пар I рода и критических параметров растворов приведены в табл.1,2.

Таблица 1. Экспериментальные значения параметров фазовых превращений

| $T_s$, K | $p_s$, МПа | $\rho_s$, кг/м$^3$ | $T_s$, K | $p_s$, МПа | $\rho_s$, кг/м$^3$ | $T_s$, K | $p_s$, МПа | $\rho_s$, кг/м$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Вода–метанол 0.2 мол.доли | | | Вода–этанол 0.2 мол.доли | | | Вода–н-пропанол 0.2 мол.доли | | |
| 595.15 | 15.46 | 397.96 | 600.95 | 15.99 | 308.31 | 592.15 | 14.06 | 407.39 |
| 598.15 | 15.91 | 388.65 | 601.15 | 16.00 | 307.00 | 597.15 | 14.99 | 337.48 |
| 603.15 | 16.89 | 367.73 | 601.05 | 15.85 | 286.70 | 597.65 | 15.03 | 327.17 |
| 606.15 | 17.47 | 349.36 | 598.15 | 15.09 | 221.72 | 598.05 | 15.05 | 312.33 |
| 608.15 | 17.90 | 336.03 | 588.15 | 13.08 | 138.15 | 598.15 | 15.05 | 307.10 |
| 610.15 | 18.28 | 318.52 | 573.15 | 10.52 | 90.16 | 598.15 | 15.04 | 302.81 |
| 611.15 | 18.50 | 309.07 | 561.15 | 8.82 | 67.68 | 597.85 | 14.84 | 278.00 |
| 610.75 | 18.32 | 305.53 | Вода–этанол 0.5 мол.доли | | | 596.45 | 14.45 | 241.66 |
| 610.15 | 18.13 | 291.63 | 504.45 | 5.02 | 566.25 | 593.15 | 13.76 | 202.34 |
| 607.15 | 17.37 | 272.85 | 508.55 | 5.38 | 553.32 | 580.15 | 11.60 | 136.33 |
| 605.65 | 17.00 | 265.38 | 511.45 | 5.65 | 545.61 | 565.15 | 9.31 | 87.20 |
| 604.65 | 16.73 | 259.01 | 521.65 | 6.63 | 519.24 | 549.15 | 7.16 | 60.35 |
| 598.15 | 15.48 | 232.71 | 536.15 | 8.37 | 460.94 | 520.15 | 4.45 | 35.32 |
| Вода–метанол 0.5 мол.доли | | | 543.25 | 9.35 | 421.85 | Вода–н-пропанол 0.5 мол.доли | | |
| 424.15 | 1.23 | 739.17 | 543.65 | 9.4 | 418.64 | 436.95 | 1.18 | 694.12 |
| 461.15 | 2.64 | 697.29 | 543.95 | 9.43 | 416.96 | 440.65 | 1.26 | 689.84 |
| 479.15 | 3.63 | 668.14 | 549.15 | 10.09 | 382.99 | 458.65 | 1.85 | 660.76 |
| 510.15 | 6.27 | 590.89 | 552.55 | 10.59 | 349.84 | 470.85 | 2.33 | 642.01 |
| 538.15 | 9.50 | 499.05 | 556.15 | 10.9 | 293.99 | 483.95 | 2.95 | 617.32 |
| 553.15 | 11.71 | 419.47 | 556.15 | 10.86 | 281.06 | 494.15 | 3.56 | 597.98 |
| 561.15 | 12.99 | 352.96 | 555.75 | 10.75 | 254.71 | 524.65 | 5.93 | 523.08 |
| 564.15 | 13.37 | 316.89 | 555.15 | 10.55 | 232.91 | 539.15 | 7.44 | 465.30 |
| 565.15 | 13.45 | 296.00 | 552.15 | 9.82 | 170.06 | 551.15 | 8.80 | 390.80 |

Таблица 1 (продолжение)

| $T_s$, K | $p_s$, МПа | $\rho_s$, кг/м$^3$ | $T_s$, K | $p_s$, МПа | $\rho_s$, кг/м$^3$ | $T_s$, K | $p_s$, МПа | $\rho_s$, кг/м$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 565.05 | 13.42 | 282.06 | 543.15 | 8.46 | 116.65 | 555.15 | 9.31 | 342.27 |
| 564.15 | 13.19 | 245.14 | 532.15 | 7.01 | 83.9 | 556.45 | 9.42 | 319.87 |
| 561.15 | 12.56 | 196.54 | 523.15 | 6.03 | 68.86 | 556.85 | 9.45 | 303.77 |
| 555.15 | 11.39 | 148.95 | 513.15 | 5.08 | 55.66 | 557.15 | 9.46 | 291.00 |
| 545.15 | 9.51 | 98.92 | Вода–этанол 0.8 мол.доли | | | 556.85 | 9.40 | 270.46 |
| 533.15 | 7.85 | 72.57 | 493.15 | 3.93 | 53.34 | 555.15 | 9.10 | 224.78 |
| 512.15 | 5.32 | 41.62 | 511.15 | 5.55 | 115.27 | 550.15 | 8.45 | 164.48 |
| Вода–метанол 0.8 мол.доли | | | 523.05 | 6.95 | 188.87 | 540.15 | 7.26 | 111.23 |
| 487.15 | 4.81 | 558.66 | 528.15 | 7.59 | 244.18 | 514.15 | 4.76 | 63.42 |
| 508.15 | 6.81 | 490.61 | 529.15 | 7.74 | 261.02 | Вода–н-пропанол 0.8 мол.доли | | |
| 520.15 | 8.33 | 433.77 | 530.15 | 7.90 | 283.40 | 453.35 | 1.52 | 638.49 |
| 529.15 | 9.58 | 364.86 | 529.65 | 7.87 | 307.49 | 473.65 | 2.16 | 603.48 |
| 531.75 | 10.01 | 328.93 | 529.45 | 7.86 | 312.83 | 481.15 | 2.52 | 585.57 |
| 532.95 | 10.13 | 297.04 | 525.65 | 7.52 | 367.96 | 496.15 | 3.31 | 553.72 |
| 533.15 | 10.15 | 285.34 | 524.15 | 7.35 | 383.33 | 518.65 | 4.69 | 493.28 |
| 532.65 | 10.03 | 255.74 | 521.15 | 7.05 | 406.48 | 533.45 | 5.90 | 413.06 |
| 529.15 | 9.43 | 198.40 | 516.35 | 6.51 | 440.62 | 537.15 | 6.23 | 371.60 |
| 519.15 | 8.04 | 133.99 | 515.15 | 6.41 | 447.03 | 540.25 | 6.44 | 322.33 |
| 506.15 | 6.43 | 87.51 | 514.25 | 6.31 | 452.90 | 540.95 | 6.45 | 294.94 |
| 478.15 | 3.83 | 39.26 | 499.45 | 4.96 | 517.21 | 541.15 | 6.45 | 281.00 |
| Вода–этанол 0.2 мол.доли | | | 486.15 | 4.09 | 555.32 | 541.05 | 6.43 | 276.40 |
| 539.15 | 7.65 | 619.96 | Вода–н-пропанол 0.2 мол.доли | | | 540.65 | 6.36 | 249.56 |
| 565.15 | 10.81 | 548.30 | 507.45 | 4.25 | 671.47 | 538.15 | 6.05 | 196.78 |
| 586.15 | 13.97 | 453.52 | 529.65 | 5.97 | 626.99 | 531.15 | 5.30 | 133.93 |
| 591.15 | 14.74 | 418.77 | 548.15 | 7.84 | 580.63 | 505.15 | 3.49 | 64.92 |
| 598.15 | 15.74 | 350.96 | 562.15 | 9.51 | 541.50 | 483.15 | 2.34 | 40.87 |
| 600.15 | 15.94 | 324.98 | 581.45 | 12.39 | 465.18 | | | |

Таблица 2. Значения критических параметров растворов

| x, мол.доли спирта | $T_к$, K | $p_к$, МПа | $\rho_к$, кг/м$^3$ | $Z_к$ |
|---|---|---|---|---|
| вода–метанол | | | | |
| 0.0 | 647.096 | 22.064 | 321.96 | 0.2295 |
| 0.2 | 612.15 ±0.3 | 18.0 ±0.2 | 310.0 ±0.5 | 0.2375 |
| 0.5 | 569.75 ±0.3 | 13.5 ±0.2 | 296.0 ±0.5 | 0.2408 |
| 0.8 | 533.15 ±0.3 | 9.9 ±0.2 | 285.3 ±0.5 | 0.2277 |
| 0.1 | 512.60 | 8.1035 | 280.0 | 0.2040 |
| вода–этанол | | | | |
| 0.0 | 647.096 | 22.064 | 321.96 | 0.2295 |
| 0.2 | 607.15 ±0.3 | 15.8 ±0.5 | 307.3 ±0.2 | 0.2407 |
| 0.5 | 566.15 ±0.3 | 10.9 ±0.5 | 293.5 ±0.2 | 0.2529 |
| 0.8 | 534.15 ±0.3 | 7.8 ±0.5 | 283.4 ±0.2 | 0.2504 |
| 1.0 | 513.92 | 6.13 | 276.0 | 0.2396 |
| вода–н-пропанол | | | | |
| 0.0 | 647.096 | 22.064 | 321.96 | 0.2295 |
| 0.2 | 598.15 ±0.3 | 15.1 ±0.2 | 307.1 ±0.5 | 0.2613 |
| 0.5 | 557.15 ±0.3 | 9.5 ±0.2 | 291.0 ±0.5 | 0.2752 |
| 0.8 | 541.15 ±0.3 | 6.5 ±0.2 | 280.0 ±0.5 | 0.2654 |
| 1.0 | 536.85 | 4.99 | 275.0 | 0.2443 |

На основе экспериментальных $p,\rho,T,x$-зависимостей данных получено единое трехпараметрическое полиномиальное уравнение состояния в виде

разложения фактора сжимаемости $Z=pV_m/RT=p/\rho_m RT$ в ряды по степеням плотности, температуры и концентрации спирта:

$$Z = p / RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n}\sum_{k=0}^{s} a_{ijk}\omega^i \cdot x^k / \tau^j \text{ откуда}$$

$$p = RT\rho_m\left[1 + \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n}\sum_{k=0}^{s} a_{ijk}\omega^i \cdot x^k / \tau^j\right] \quad (1)$$

В (1): $\rho_m$ – молярная плотность (моль/м$^3$); $\omega=\rho/\rho_к$, $\tau=T/T_к$ - приведенная плотность и приведенная температура соответственно; $\rho_к$, $T_к$ - критическая плотность и критическая температура; $R=8.314$ Дж/(моль·К) - универсальная (молярная) газовая постоянная; $m,n,s$ - степени разложения.

Коэффициенты уравнения (1) $a_{ijk}$ получены обобщенным методом наименьших квадратов [38,39] отдельно для жидкой, паровой фаз и сверхкритического состояния. Средняя относительная погрешность рассчитанных значений давления по уравнению (1) от экспериментальных составляет для сверхкритической области -0.5%, для жидкой фазы -2%, а для газовой фазы -0.7%.

Несмотря на то, что уравнение (1) удовлетворительно описывает экспериментальные $p,\rho,T$ - зависимости отдельно в жидкой и паровой фазах, а также в сверхкритическом состоянии, использование его для расчета термодинамических свойств затруднено, т.к. оно не описывает состояние на границе раздела фаз и сверхкритического состояния. В связи с этим, для расчета термодинамических свойств растворов использовано полиномиальное уравнение [38,39]

$$Z = p / RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} a_{ij}\omega^i / \tau^j \text{, откуда}$$

$$p = RT\rho_m\left[1 + \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} a_{ij}\omega^j / \tau^j\right], \quad (2)$$

описывающее экспериментальные $p,\rho,T,x$ - зависимости растворов с погрешностью 2.3% [40].

По уравнению (2) и термодинамическим соотношениям [41,42] рассчитаны все основные термодинамические функции. Ниже приведены некоторые из них.

Изотермическое изменение энтальпии $H$ определяется формулой:

$$H - H_0 = -\int_{\rho_0}^{\rho}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho - \rho\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T\right]\frac{d\rho}{\rho^2},$$

которое для уравнения (2) имеет вид:

$$H(\rho,T) = RT\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} a_{ij}\frac{T_{\hat{e}\partial}^{\,j}\cdot\rho^i\cdot(i+j)}{\rho_{\hat{e}\partial}^{\,i}\cdot T^j\cdot i} + H_0(T) \quad (3)$$

Значение $H_0$ в (3) определялось по выражению $H_0(T) = H_0(T_0) + \int_{T_0}^{T} C_p^0(T)dT$, где $C_p^0(T)$ - изобарная теплоемкость в идеально газовом состоянии при $T$ [41]; $H_0(T_0)$ - энтальпия в идеально газовом состоянии при $T_0$ [43,44].

Изменение энтропии $S$ по уравнению (2) имеет вид:

$$S(\rho,T) = -R\left[\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=0}^{S_i} a_{ij}\frac{T_k^{\,j}\cdot\rho^i(1-j)}{\rho_k^i\cdot T^j\cdot i} + ln\frac{\rho}{\rho_0}\right] + S_0(T) \quad (4)$$

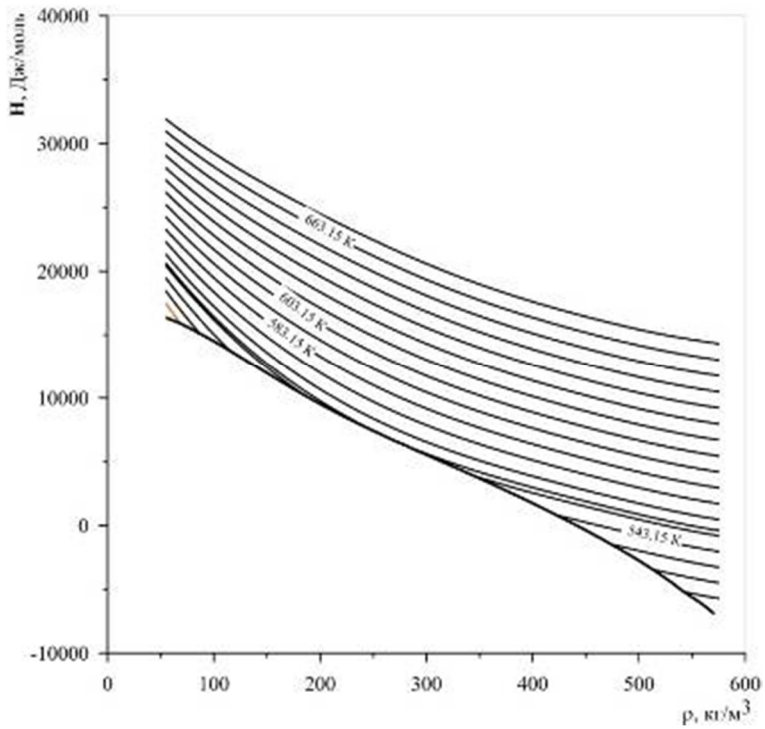



Рис.4. Изотермы зависимости величины *H* от ρ системы вода–этанол состава x=0.5

Значение $S_0$, определялось по соотношению $S_0(T) = S_0(T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p^0(T)}{T} dT$, а в качестве $S_0(T_0)$ бралась энтальпия в стандартном состоянии при $T_0$=298 *K*.

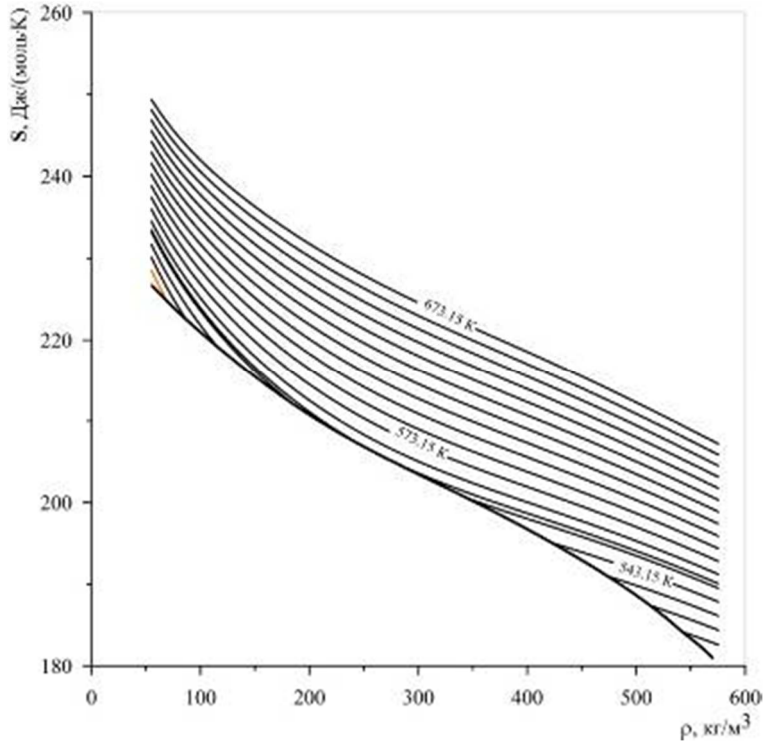



Рис.5. Изотермы зависимости величины *S* от ρ системы вода–этанол состава x=0.5

Свободная энергия Гиббса *G*

$$G(\rho,T) = H(\rho,T) - T \cdot S(\rho,T) \qquad (5)$$

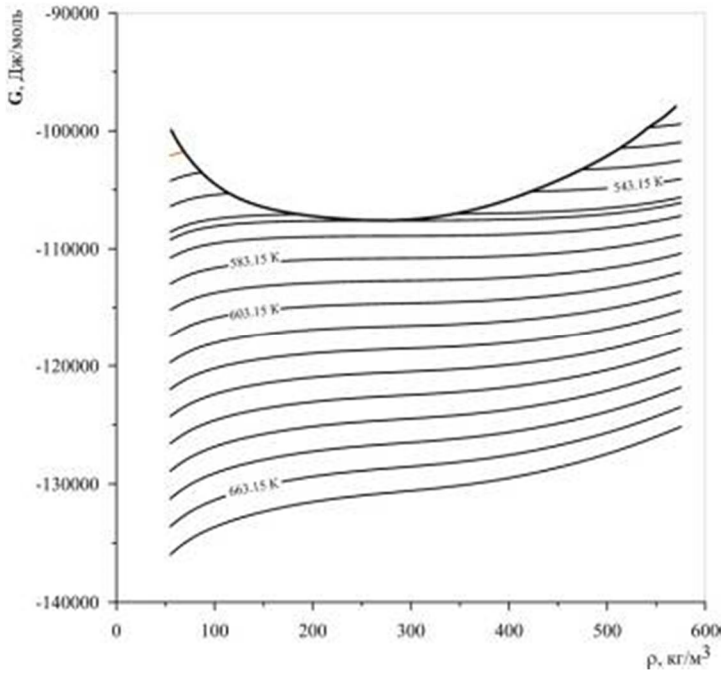



Рис.6. Изотермы зависимости величины *G* от ρ системы вода–этанол состава x=0.5

Диаграммы состояния (рис.2,3) в двух сечениях термодинамической поверхности $(p,\rho,T)_x$ демонстрируют области состояния (однофазная, двухфазная, околокритическая и сверхкритическая), охваченные $p,\rho,T,x$-измерениями растворов вода-этанол и вода-метанол состава 0.5 мол. доли спирта. Как видно из рис.2, при фазовом превращении пар→жидкость, когда количество раствора в пьезометре превышает количество, необходимое для реализации в эксперименте критического состояния, т.е. при $\rho_s > \rho_к$, изохоры 8-17 при определенных значениях температуры $T_s^{\text{ж}}$ и давления $p_s^{\text{ж}}$ расходятся от кривой давления насыщенного пара в область жидкого состояния. По мере $\rho_s \to \rho_к$ величина производной $(dp/dT)_\rho$ уменьшается. Когда $\rho_s < \rho_к$, при значениях температуры $T_s^{\text{п}}$ и давления $p_s^{\text{п}}$, изохоры 1-6 расходятся от кривой давления насыщенного пара в область газообразного состояния. Причем, по мере $\rho_s \to \rho_к$ величина производной $(dp/dT)_\rho$ в этом случае растет. Только при $\rho_s = \rho_к$ и $T_s \to T_к$ изохора (7) непрерывно переходит из двухфазной области в область сверхкритического состояния и в точке перехода (критической точке) имеет общую касательную с кривой давления насыщенного пара (правило Гипса–Планка):

$$(dp/dT)_{T=T_к} = (\partial p/\partial T)_{T=T_к,\rho=\rho_к} \qquad (6)$$

На проекции пространственной кривой сосуществования на $p,\rho$-плоскость (рис.3) условие (1) означает:

$$(\partial p/\partial \rho)_T^к = 0, \quad (\partial^2 p/\partial \rho^2)_T^к = 0 \qquad (7)$$

Как известно, выражения (6) и (7) являются необходимыми и достаточными условиями критического состояния чистой жидкости.

Условия (6) и (7) в сочетании с дополнительным условием

$$(\partial \mu/\partial x)_{p,T}^к = (\partial^2 \mu/\partial x^2)_{p,T}^к = 0, \qquad (8)$$

где $\mu$–химический потенциал спирта при $p_к$ и $T_к$, являются критериями критического состояния гомогенных жидких растворов, рассмотренного ниже.

В отличие от индивидуальных жидкостей величина давления насыщенного пара $p_s$ вдоль кривой сосуществования фаз зависит от плотности.

При $T_s$=const величина давления насыщения со стороны паровой фазы $p_s^{п}$ меньше величины давления насыщения со стороны жидкой фазы $p_s^{ж}$. С этим связан наклон изотерм зависимости $p_s$ от $\rho_s$. По мере $T_s \to T_к$ и $\rho_s \to \rho_к$ этот наклон уменьшается и при $T_s = T_к$ и $\rho_s = \rho_к$ в критической точке касательная к изотерме горизонтальна. Сказанное иллюстрируют проекции кривой сосуществования фаз на координатные плоскости $p_s,\rho_s$ и $p_s,T_s$ (рис.7).

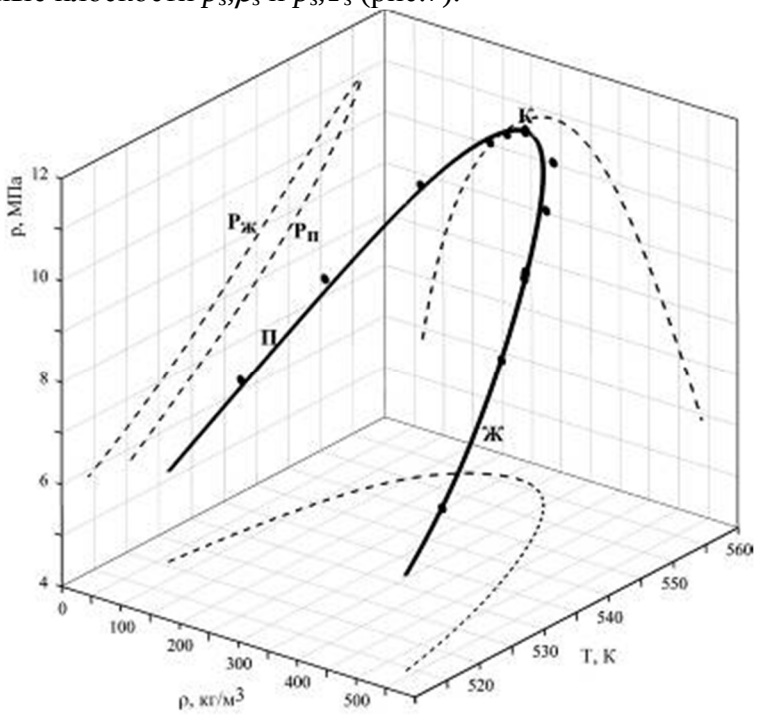



Рис. 7. Пространственная кривая сосуществования $p_s,\rho_s,T_s$ и ее ортогональные проекции на координатные плоскости для раствора вода-этанол состава 0.5 мол.доли

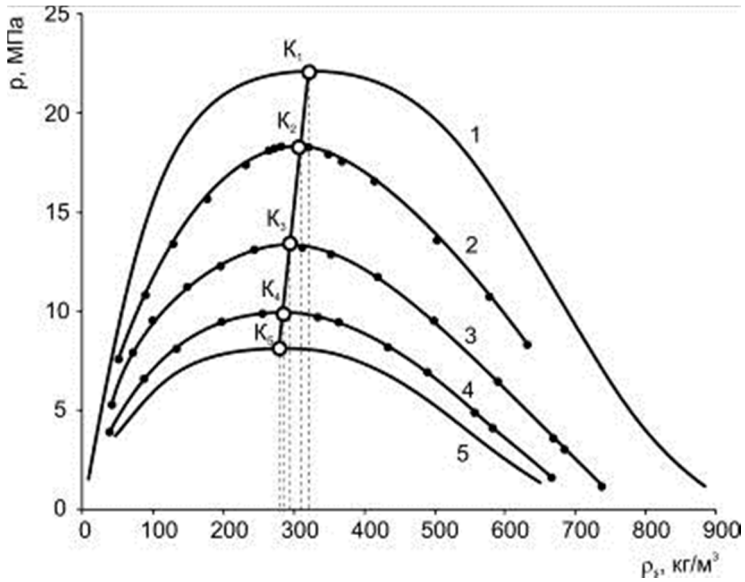



Рис.8. Проекции кривых сосуществования на $p,\rho$-плоскость растворов вода-метанол состава $x$, мол.доли метанола: 1 – 0.0; 2 – 0.2; 3 – 0.5; 4 – 0.8; 5 – 1.0

Для критической изохоры $\rho_s = \rho_к$ характер зависимости $p_s$ от $T_s$ растворов такой же, как для индивидуальных жидкостей.

На рис.8 представлена зависимость давления насыщенного пара растворов вода-метанол состава 0.2, 0.5, 0.8 мол.долей метанола от плотности

вдоль кривых сосуществования фаз. Как видно, кривые сосуществования растворов всех составов ассиметричны относительно своих критических точек. Это затрудняет описание одним уравнением паровой и жидкой ветвей кривой сосуществования даже для раствора постоянного состава.

На рис.9-11 приведены проекции линий критических точек термодинамической поверхности растворов в $p_c,T_c$-плоскости. Общим для водных растворов метанола и этанола является то, что их критические точки как функция состава находятся между критическими точками чистых компонентов, и их критические линии представляют собой гладкие вогнутые кривые (рис.9,10). У растворов вода-1-пропанол, наоборот, критические точки образуют выпуклую кривую (рис.11).

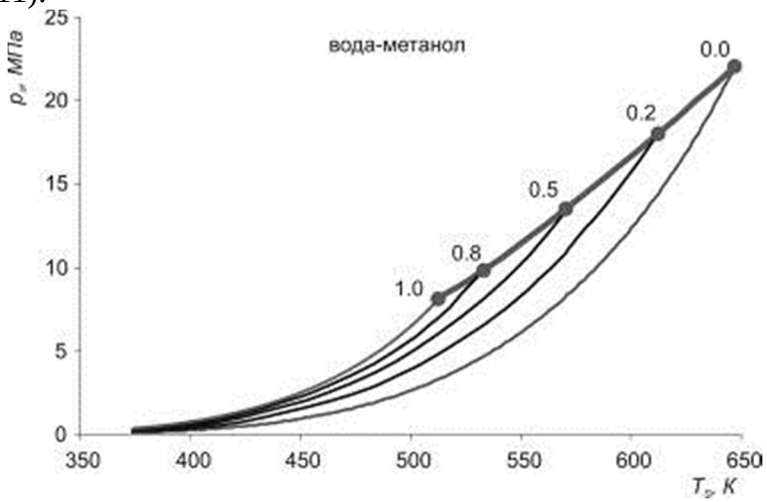



Рис.9. Проекция линии критических точек термодинамической поверхности в $p,T$-плоскости раствора вода-метанол для значений концентрации метанола $x$, мол.доли: 0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0

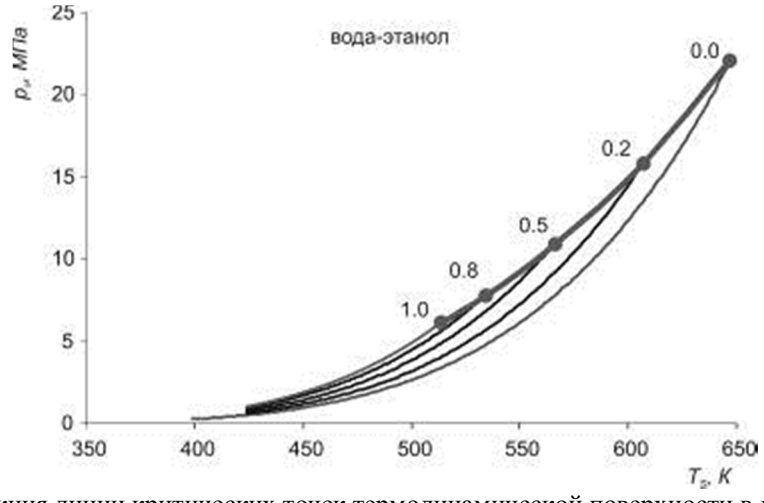



Рис.10. Проекция линии критических точек термодинамической поверхности в $p,T$-плоскости раствора вода-этанол для значений концентрации этанола $x$, мол.доли: 0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0

Важным параметром критического состояния является также безразмерная величина $Z_c=p_cV_{mc}/RT_c$ - фактор сжимаемости ($V_{mc}$ - молярный объем, $R$=8314 *Дж/кмоль·К* - универсальная газовая постоянная), которую можно рассматривать как уравнение состояния. Характер зависимости $Z_c$ от состава для водных растворов метанола, этанола и 1-пропанола иллюстрирует рис.12. Общим для этих зависимостей является то, что вначале с ростом концентрации спирта $Z_c$ растет, достигая максимального значения при составе около 0.5, и уменьшается при дальнейшем росте концентрации.

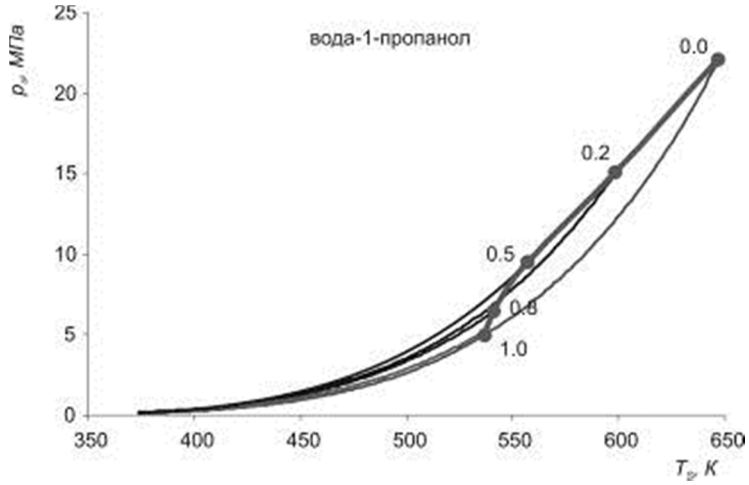



Рис.11. Проекция линии критических точек термодинамической поверхности в $p,T$-плоскости раствора вода-1-пропанол для значений концентрации 1-пропанола $x$, мол.доли: 0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0.

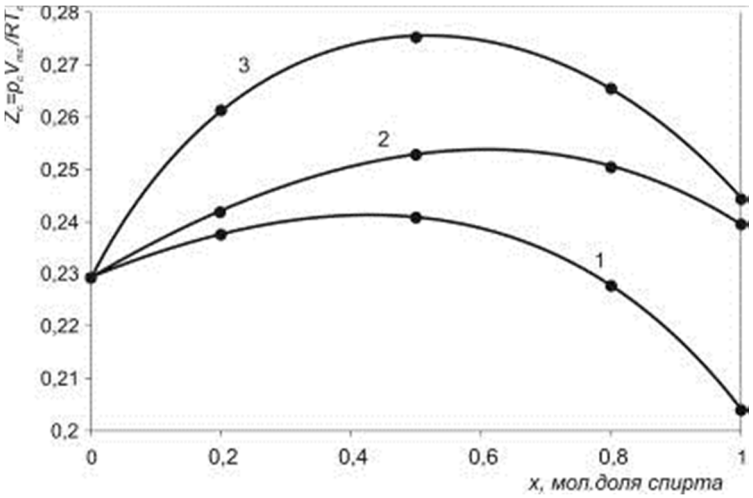



Рис.12. Зависимость фактора сжимаемости $Z_c$ растворов вода-спирт от состава в критическом состоянии: 1 - вода-метанол, 2- вода-этанол, 3 - вода-1-пропанол

**Заключение.** Уравнение (1) удовлетворительно описывает экспериментальные $p,\rho,T,x$ - зависимости водных растворов алифатических спиртов в жидком, паровом и сверхкритическом состоянии во всем диапазоне состава и может быть использовано для обобщения термических свойств данного класса растворов. Уравнение (2) может быть использовано для расчета термодинамических свойств данных растворов в широком диапазоне параметров.

Водно-спиртовые растворы могут быть использованы в качестве рабочих веществ (тел) во вторичном контуре ГеоЭС для оптимизации термодинамических циклов и унификации тепломеханического оборудования энергоустановок.

**Литература:**

1. *Новиков И.И.* О возможности построения единого уравнения состояния системы жидкость-газ на основе закономерностей теории критических явлений // Докл. АН СССР, Т.335. 1994. №3. С.308.
2. *Васильев В.*А., *Крайнов А.В.*, *Геворков И.Г.* Расчет параметров унифицированной геотермальной энергоустановки на водоаммиачной смеси // Теплоэнергетика. 1996. № 5. С.27-32.
3. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч.1. М.: Мир. 1989. 304 с.

4. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч.2. М.: Мир. 1989. 360 с.
5. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумеров Г.И.* Суб - и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: Фэн. 2007. 336 с.
6. *Kalinichev A.G.* High Pressure Research. 1991. No.7. P.378.
7. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. –Л.: Химия, 1987. -336 с.
8. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. –Л.: Химия, 1983. -264 с.
9. *Калафати Д.Д., Рассказов Д.С., Петров Е.К.* Экспериментальное исследование p,v,T-зависимости этилового спирта. // Теплоэнергетика. 1967. Т.14. С.77-81.
10. *Мамедов И.А., Алиев А.А.* Исследование уравнения состояния водных растворов спиртов. // ТВТ. 1984. № 7.С. 54-58.
11. *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.
12. *Козлов А.Д.* Метанол: Уравнения для расчета теплофизических свойств.// Российский центр стандартизации, информатизации и сертификации материалов. Москва. 2002.
13. *Зубарев В.Н., Прусаков П.Г., Сергеев Л.В.* Теплофизические свойства метилового спирта. ГСССД. Москва. 1973.
14. *Bich E., Ramsdorf M., Opel G.* Zweite Virialkoeffizienten von Ethanol. Z.phys.Chemie, Leipzig. 1984. V.265. № 2. S. 401-404.
15. *Lydersen A.L., Tsochev V.* Critical Temperatures and Pressures and High Temperature Vapor Pressures of Seven Alcohols. // Chem. Eng. Technol. 1990. V. 13. P. 125-130.
16. *K.M. de Reuck, Craven R.J.B.* Methanol. International Thermodynamic Tables of the Fluid State-12. Blackwell Scientific. Oxford. 1993.
17. *Aliev M.M, Magee J.W., Abdulagatov I.M.* Int. J. Thermophys. 2003. V.24. P. 1527-1551.
18. *Straty G.C., Palavra A.M.F., Bruno T.J.* Int. J.Thermophys. 1986.V.7.P.1077-1089.
19. *Попов В.Н., Малов Б.А.*, труды МЭИ, Москва, 1972. С. 129-133.
20. *Osada O., Sato M., Uematsu M.* Thermodynamic properties of {x$CH_3OH$+(1-x)$H_2O$} with x=(1.0000 and 0.4993) in the temperature range from 320 K to 420 K at pressures up to 200 MPa. J. Chem. Thermodynamics 1999. V31. P. 451-464.
21. *Агаев Н.А., Пашаев А.А., Керимов А.М.* Экспериментальное определение плотности водных растворов этилового спиртва при высоких давлениях и различных температурах // ЖФХ. 1974. № 48. С. 1616.
22. *Xiao C., Bianchi H., Tremaine P.R.* Excess molar volumes and densities of (methanol + water) at temperatures between 323 K and 573 K and pressures of 7.0 MPa and 13.5 MPa // J. Chem. Thermodyn. 1997. V.29. P. 261-286.
23. *Сафаров Дж.Т., Шахвердиев А.Н.* Исследование теплофизических свойств растворов этиловый спирт-вода. ТВТ. 2001. Том 39. № 3. С. 424-429.
24. *Shahverdiyev A.N., Safarov J.T.* P-ρ-T and $P_s$-$\rho_s$-$T_s$ properties of methanol-water and n-propanol-water solutions in wide range of state parameters. Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V 4. P. 979.
25. *Barr-David F., Dodge B.F.* J. Chem. Eng. Data. 1959. V.4. P. 107-121
26. *Niesen V., Palavra A.M.F., Kidney A.J.* An apparatus for vapor-liquid equilibrium at elevated temperatures and pressures and selected results for the water-ethanol and methanol- ethanol systems. Fluid Phase Equilibria. 1986. V.31. P.283-298.

27. *Griswold J., Haney J.D., Klein V.A.* Ind. Eng. Chem. 1943. V.35. P. 666-672.
28. *Marshal W.L., Jones E.V.* J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. P. 2319-2323
29. *Wormald C.J., Yerlett T.K.* Molar enthalpy increments for (0.5 $H_2O$+0.5 $CH_3OH$) at temperatures up to 573.2 K and pressures up to 13.0 MPa.J. Chem. Thermodyn. 2000. V.32. P. 97-105.
30. *Hyncica P., Hnedkovsky L., Cibulka I.* Partial molar volumes of organic solutes in water. Methanol(aq), ethanol (aq),1-propanol(aq), and 2- propanol(aq) at 298.15 K to 573.15 K and at pressures up to 30 MPa. // J. Chem. Thermodyn. 2004. V.36. № 12. P. 1095-1103.
31. *Никитин Е.Д.* Критические свойства термонестабильных веществ: методы измерений, некоторые результаты, корреляции // ТВТ. 1998. Т.36.№2. С.332.
32. *Абдулагатов А.М., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М.* Критические свойства водных растворов. Часть 1. Экспериментальные данные. Теплоэнергетика. 2008. №8. С.72.
33. *Абдулагатов А.М., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М.* Критические свойства водных растворов. Часть 2. Теплоэнергетика. 2008. №9. С.70.
34. *Джаппаров Т.А., Базаев А.Р.* Исследование термической деструкции чистых и растворенных в воде алифатических спиртов // Вестник «МИТХТ им. М.В. Ломоносова», 2013. №6.
35. *Джаппаров Т.А., Базаев А.Р.* Исследование термической стабильности водных растворов алифатических спиртов // Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т.19. № 6. С.793-798.
36. *Базаев А.Р.* p,v,T,x-измерения и термодинамические свойства водных растворов углеводородов в сверхкритических условиях. Дис.… докт.тех.наук. Махачкала: Институт проблем геотермии ДНЦ РАН. 1997. 264 с.
37. *Абдурашидова А.А. p,ρ,T,x* - измерения и термодинамические свойства водных растворов алифатических спиртов. Дис. … канд. техн. наук. Махачкала: Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, 2010. 200 с.
38. *Сычев В.В., Вассерман А.А. и др.* Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов. 1977. 352 с.
39. *Вукалович М.П., Алтунин В.В., Спиридонов Г.А.* ТВТ. 1967. Т.5. №2. С.265.
40. *Карабекова Б.К., Базаев А.Р.* / Материалы 6-й школы молодых ученных «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов». 23-26 сентября 2013. Махачкала. С.300-307.
41. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. под. ред. Б.И.Соколова. Л.: Химия, 1982. 592 с.
42. *Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М.* Основы теории теплофизических свойств веществ. М.: Энергия. 1977. 248с.
43. *Jing Chao, Rtnneth R. Hall, Rtnneth N. March, and Randolph C. Wilhoit.* J. Phys. Him. Ref. Data. 1986. Vol.15. No.4. p.1369-1436.
44. *J.R.Cooper.* International Journal of Therrnophysics. 1982. Vol.3. No.1. p.35-43.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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 разложения (деструкции) алифатических спиртов (метанол, этанол, 1-пропанол и 1-бутанол) в 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 изотермические изменения термических коэффициентов (изотермический коэффициент сжимаемости $\kappa_T$, коэффициент объемного расширения $\alpha$ и термический коэффициент давления $\beta$) растворов вода–этанол (x=0.5 моль доли) в диапазоне температур 583.15-663.15 К в процессе деструкции спирта.
**Ключевые слова**: температура, давление, растворы, концентрация, термическое разложение, скорость деструкции, термические коэффициенты.

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, x 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.

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.

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 |

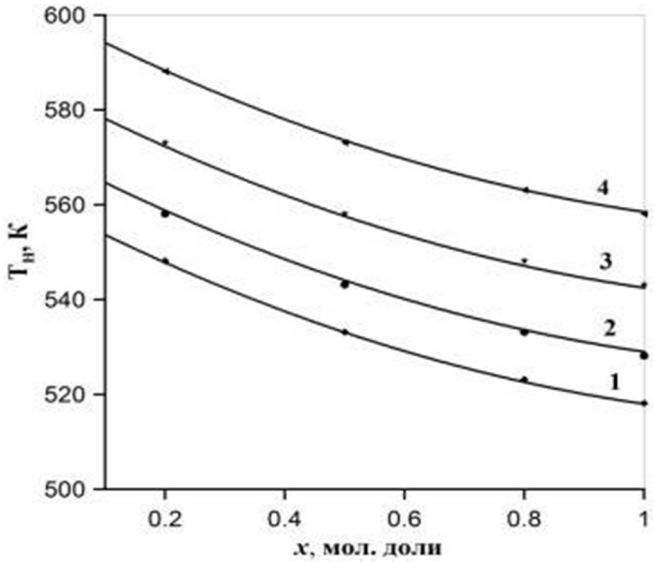



Рис.1. Зависимость температуры начала термического разложения молекул спиртов в их водных растворах от концентрации спирта x: 1 – вода – метанол, 2 – вода – этанол, 3 – вода – 1-пропанол, 4 – вода – 1-бутанол

Следовательно, зависимость температур начала термического разложения молекул спиртов в их водных растворах от концентрации и числа атомов углерода может быть рассчитана следующим полиномом:

$$T(x, N) = 23.622x^2 - 65.617x + 6.378 \cdot 10^{-3} N^2 + 28.826 \cdot 10^{-2} N + 544.258 \qquad (3)$$

В процессе термического разложения вещества изменяются его состав и свойства, в частности, термические коэффициенты. Ниже показано изотермическое изменение термических коэффициентов $\kappa_T$, $\alpha$ и $\beta$ раствора вода–этанол ($x$=0.5) с учетом термического разложения относительно стандартного состояния (P=0.1 МПа и T=583.15-663.15 K).

Для расчета изменений термических коэффициентов раствора вода–этанол ($x$=0.5) экспериментальные зависимости изменения давления $p$ от времени $\tau$ и температуры $T$, полученные для околокритических изохор (табл.3), описаны уравнением Редлиха-Квонга [9]:

$$\mathrm{P} = \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{V} - \mathrm{b}} - \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{T}^{0.5}\mathrm{V}(\mathrm{V} + \mathrm{b})} \qquad (4)$$

В (4): $V$- мольный объем раствора постоянного состава $x$ при температуре $T$ и давлении $p$, равный $(1\text{-}x)V_1 + xV_2$, м$^3$/моль, где $V_1$, $V_2$ - мольные объемы воды и спирта соответственно при $T$ и $p$; $R$=8.314 Дж/(моль·К) - универсальная (молярная) газовая постоянная; $a$-коэффициент, учитывающий действие межмолекулярных сил притяжения ($10^{-6}$·Н⊙м$^4$·К$^{0.5}$/моль$^2$); $b$-коэффициент, учитывающий действие межмолекулярных сил отталкивания или так называемый

эффективный молекулярный объем, который согласно теоретическим расчетам Ван-дер-Ваальса, должен в четыре раза превышать действительный объем молекул ($м^3$/моль) [10].

Таблица 3. Значения изменений давления системы вода-этанол (x=0.5) во времени для различных температур

| Время τ. мин | Вода-этанол (*x*=0.5) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Температура, К | | | | |
| | T=583.15 К | T=603.15 К | T=623.15 К | T=643.15 К | T=663.15 К |
| 0 | 15.112 | 18.554 | 21.64841 | 24.851 | 27.664 |
| 60 | 15.138 | 18.622 | 21.823 | 25.286 | 28.836 |
| 120 | 15.164 | 18.69 | 21.99759 | 25.721 | 30.008 |
| 180 | 15.19 | 18.758 | 22.17218 | 26.156 | 31.18 |
| 240 | 15.216 | 18.826 | 22.34677 | 26.591 | 32.352 |
| 300 | 15.242 | 18.894 | 22.52136 | 27.026 | 33.524 |

Значения коэффициентов уравнения (4) для раствора вода–этанол (*x*=0.5), рассчитанные методом наименьших квадратов, приведены в табл.4.

Таблица 4. Значения коэффициентов уравнения (4) для раствора вода–этанол (*x*=0.5)

| Время τ, мин | a, $10^{-6}$·Н·$м^4$· $К^{0.5}$/$моль^2$ | b, $см^3$/моль |
|---|---|---|
| Вода-этанол (x=0.5) | | |
| 0 | 22825570.3284062 | 42.8737923304172 |
| 60 | 26005270.3844025 | 48.0275750640752 |
| 120 | 29218043.5993477 | 52.488828154846 |
| 180 | 32457643.4428107 | 56.3883497371562 |
| 240 | 35719303.2619532 | 59.8259503600274 |
| 300 | 38999322.5270819 | 62.8791164592727 |

Для расчета величин коэффициентов $\kappa_T$, $\alpha$ и $\beta$ исследованных растворов по формулам (5) [11]:

изотермический коэффициент сжимаемости (1/МПа)

$$\kappa_T = -1/V \cdot (\partial V / \partial p)_T = (1/\rho)(\partial p / \partial \rho)_T^{-1},$$

коэффициент объемного расширения (1/К) (5)

$$\alpha = 1/V \cdot (\partial V / \partial T)_p = (1/\rho)(\partial p / \partial T)(\partial p / \partial \rho)_T^{-1},$$

термический коэффициент давления (МПа/К)

$$\beta = (\partial p / \partial T)_\rho,$$

использовано уравнение (4) (рис.2-4).

Как видно из рис. 2-4, величины термических коэффициентов $\kappa_T$, $\alpha$ и $\beta$ раствора вода–этанол (x=0.5) уменьшаются с ростом температуры, причём характер зависимости $\kappa_T$ и $\alpha$ от $T$ идентичен, а величина $\beta$ с ростом температуры незначительно уменьшается. Изотермическое изменение (уменьшение) величин $\kappa_T$ и $\alpha$ от длительности поддержания температуры опыта $\tau$ также почти одинаково (рис.2,3), а величина $\beta$, наоборот, увеличивается во времени (рис.4). Аналогичный характер зависимости наблюдается и для других растворов вода–спирт.

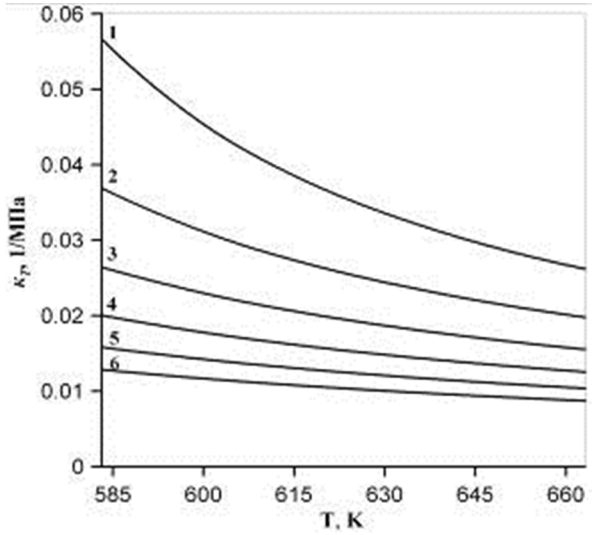



Рис.2. Зависимость величины $\kappa_T$ от $T$ раствора вода–этанол состава $x$=0,5 для промежутков времени $\tau$ : 1-в начале отчета ; 2-6 - через 1, 2, 3, 4, 5 часов соответственно

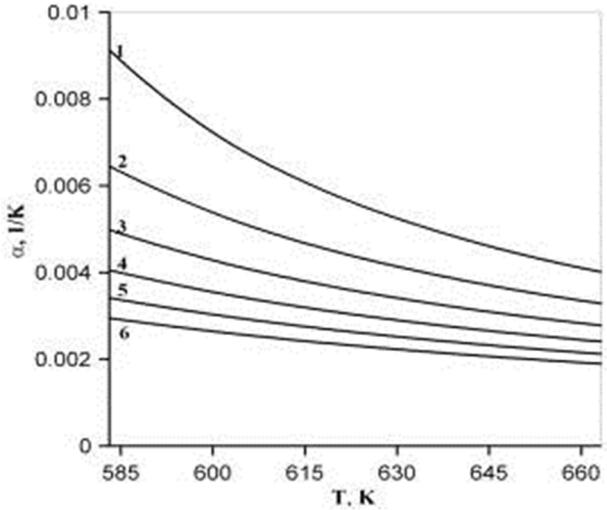



Рис.3. Зависимость величины $\alpha$ от $T$ раствора вода–этанол состава $x$=0.5 для промежутков времени $\tau$, : 1-в начале отчета ; 2-6 - через 1, 2, 3, 4, 5 часов соответственно

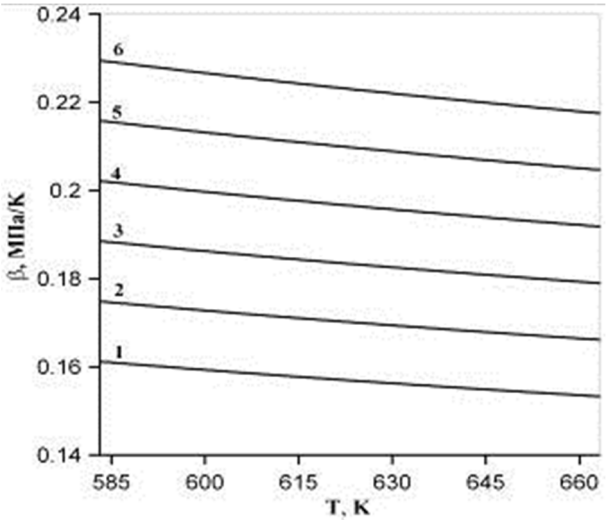



Рис.4. Зависимость величины $\beta$ от $T$ раствора вода–этанол состава $x$=0.5 для промежутков времени $\tau$, : 1-в начале отчета ; 2-6 - через 1, 2, 3, 4, 5 часов соответственно

**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.
3. Изотермическое изменение значений термических коэффициентов растворов вода–спирт во времени связано с термическим разложением спирта.

**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. *Лавренчик В.Н.* Постановка физического эксперимента и статистическая обработка его результатов: Учебное пособие для вузов. – М;. 1986. – 272 с.
10. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. 1 том. М.1989. С.304.
11. *Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М.* Основы теории теплофизических свойств веществ. М.:Энергия. 1977. 248 с.

# ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МОНТМОРИЛЛОНИТОВ С ИХ ГЕНЕТИЧЕСКИМИ ОСОБЕННОСТЯМИ И С КИНЕТИКОЙ ДЕГИДРОКСИЛАЦИИ, ДЕГИДРАТАЦИИ И ВЫДЕЛЕНИЯ МЕЖСЛОЕВОЙ ВОДЫ

Гусейнов А.А., Алхасов А.Б.

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

По результатам исследования ионной электропроводности глинистого минерала монтмориллонитов в интервале 100-1000 °С показано, что спектр значений энергии активации электропроводности полностью отражает различные температурные стадии выделения воды из неэквивалентных кристаллографических позиций в минерале при тепловой активации. Установлено, что характерные особенности температурной зависимости электропроводности отражают характер постседиментационных преобразований монтмориллонитов.

Перспективы широкого применения геотермальных ресурсов для нужд человечества обусловливают рассмотрение геотермии в широком понимании – от фундаментальных проблем образования, эволюции и термической истории планет, свойств вещества земных недр и протекающих в них физико-химических процессов, до использования тепла земных недр на практике [1, 2, 3, 4, 5]. Лабораторные исследования электрических свойств минералов и горных пород при различных термодинамических условиях представляют интерес в связи с широким применением электрических методов исследования в геотермии, геофизике и геологии. 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. Такие факторы, как наличие взаимосвязи между электрическими и тепловыми полями земной коры [6], влияние электрического поля на фильтрационные характеристики горных пород, на дебит скважин [7, 8], возможность участия вакансионного механизма теплопроводности в формировании зон повышенных тепловых потоков в зонах разломов в земной коре [9], а также тот факт, что скорость взаимодействий в системе порода - вода при формировании геотермальных флюидов, как и ионная электропроводность минералов и горных пород, проявляет сильную зависимость от дефектов кристаллической структуры в силикатных породах [10] свидетельствуют об актуальности применения геоэлектрических исследований для геотермии.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования удельной электропроводности $\sigma$ монтмориллонитов в зависимости от температуры Т. Монтмориллонит широко распространён в осадочных породах, встречается в морских осадках и в глинах различного происхождения. Этот минерал имеет широкое практическое применение; также он является объектом исследования для широкого круга ученых, на основе анализа научной литературы с 1931 г. установлено, что монтмориллонит является наиболее изучаемым глинистым минералом [11]. Тем не менее, электропроводность монтмориллонитов практически не исследована.

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 [12], 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[11] 58% от общего числа 3844 видов) связано главным образом с наличием гидросферы, кислородсодержащей атмосферы и живых организмов [13].

Глинистый минерал монтмориллонит относится к слоистым силикатам, содержащим в своей структуре гидроксильную группу, широко распространен в осадочных породах как аутигенный и терригенный минерал. 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. Состав монтмориллонита отображается формулой: $(Al, Mg)_2[Si_4O_{10}](OH)_2nH_2O$.

Для проблем геотермии монтмориллонит представляет интерес во-первых, как один из главных источников происхождения подземных вод, так как 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 [2, 15], и, во-вторых, как индикаторный минерал, способный отражать изменения термодинамических обстановок земных недр [16]

Исследованные нами монтмориллониты представлены образцами с различных месторождений осадочных пород Дагестана. Электропроводность образцов минералов измерялась на постоянном токе, установка и методика исследования описана ранее в работе [14].

Результаты исследования удельной электропроводности $\sigma$ монтмориллонитов в зависимости от абсолютной температуры T в интервале 100-1000 °C в виде зависимостей $\lg \sigma = f(1/T)$ представлены на рис. 1. 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

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_0 / kT), \qquad (1)$$

где $\sigma_0$ – предэкспоненциальный множитель, $E_0$ – энергия активации электропроводности, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. По зависимостям $\lg \sigma = f(1/T)$ исследованных образцов определены важные кинетические параметры $E_0$ и $\lg \sigma_0$ в широком интервале температур.

Как видно из графиков рис. 1, наблюдается спектр значений энергии

активации электропроводности в монтмориллонитах в исследуемом интервале температур. Прежде всего, отметим, что для всех исследованных образцов минерала прослеживаются общие закономерности в изменении зависимости lg σ = f(1/ T), а именно наличие трех основных температурных областей I, II и III, характерных, для ионной проводимости кристаллов. Линия 4 на рис. 1 представляет схематическую зависимость такой проводимости [17]. Области III и II в общем составляют различные стадии примесной проводимости, а I – это область собственной проводимости. Как видно, наблюдается симбатный ход наших экспериментальных зависимостей и линии 4. Отмеченные закономерности являются результатом проявления фундаментального характера различных механизмов взаимодействия элементарных дефектов кристаллической решётки, индуцированных катионными вакансиями; анализ этих механизмов в монтмориллонитах является предметом отдельного рассмотрения.

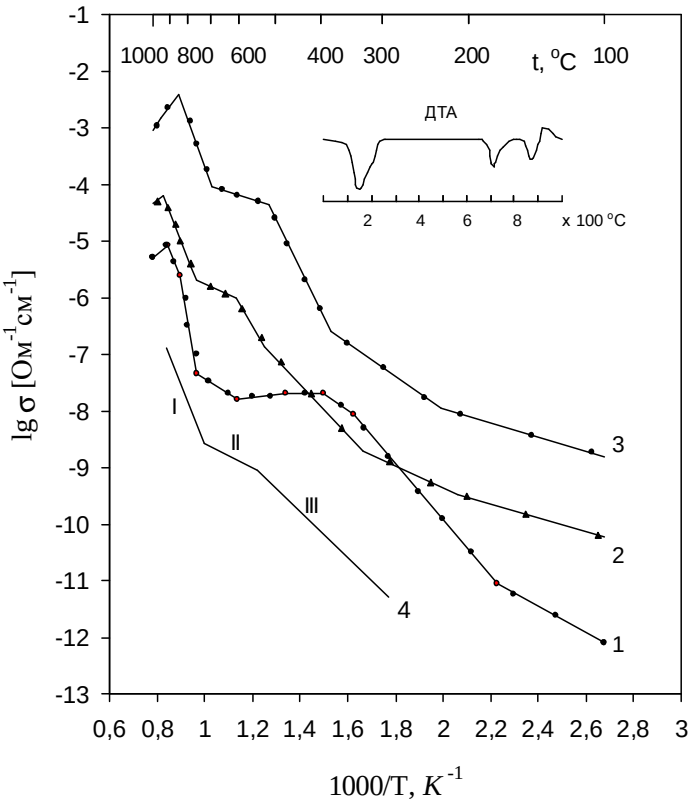



Рис. 1. Зависимость электропроводности монтмориллонитов от температуры:
1 – Леваши -2; 2 Леваши -1; 3 – Уллу-Чай; 4 – общая схема. ДТА – термограмма (дифференциальный термический анализ) образца Уллу-Чай

Проанализируем изменение зависимости lg σ = f(1/T) для монтмориллонитов последовательно по мере повышения температуры на примере образца монтмориллонита № 2 (Леваши-1). 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 [18, 19], 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 °С начинается выделение воды из второго состояния, на этом участке осуществляется проводимость с $E_0$ = 0,50 эВ.

На рис. 1 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 [20], имеют следующие характеристики: 1) с максимумом при 150 °С (поэтапное выделение слабосвязанной межпакетной воды), 2) при 730 °С (выделение гидроксильной воды), 3) при 870 °С (окончательное разложение безводного монтмориллонита), и 4) экзотермический эффект при 920°С, соответствующий температуре кристаллизации шпинели.

На термограмме ДТА монтмориллонита (рис. 1) 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 [19], 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 [18] 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 [19], 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-1 следует небольшой излом, который, скорее всего, связан с преобразованиями в минерале, обусловленными, согласно [18], 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 [21], 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 [21], чего не наблюдается для монтмориллонитов. Как известно, процесс дегидроксилации протонов ОН-групп в гидроксилсодержащих слоистых силикатах взаимосвязан с окислением двухвалентного железа [22]. Однако мёссбауэровское и химическое исследования показали, что характерной особенностью монтмориллонитов является присутствие в них железа главным образом в форме $Fe^{3+}$ [23], что, в принципе, и подтверждается для исследованных

нами монтмориллонитов. Вследствие этого в монтмориллонитах не наблюдается дегидроксилация как выход водорода при рассматриваемых температурах.

Излом, наблюдаемый при температуре около 800 °С, сопряжен с окончательным выходом из структуры оставшихся групп ОН (менее 10%), причем происходит их диссоциация на кислород и водород. При этом координация октаэдрических катионов понижается до пятикратной [18]. Также установлено, что процесс разрушения гидроксилов включает миграцию протонов в вакантные положения октаэдрической сетки и образование в них молекул $H_2O$ с последующим их выходом из структуры [18].

Все отмеченные выше особенности изменения электропроводности происходят и в образцах остальных исследованных монтмориллонитов, 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 [16].

Полученные нами результаты позволяют оценивать как кинетические параметры выделения ОН-групп и воды $H_2O$ из различных энергетически неэквивалентных позиций в кристаллической решетке монтмориллонитов, а также сделать вывод, что зафиксированное нами по данным электропроводности выделение воды из этих минералов в температурной области 200-300 °С в могут происходить в достаточно широком диапазоне геотермических градиентов. Высокотемпературные стадии выделения воды могут иметь место 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 [2, 15].

Как видно из рис. 1, в монтмориллоните Леваши-2 интервале 350-600 °С, в отличие от других образцов, наблюдается аномальное изменение температурной зависимости электропроводности, не соответствующее экспоненциальной зависимости вида (1), и заключающееся в нарушении линейного хода зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$, когда при возрастании температуры увеличение электропроводности замедляется и далее наблюдается некоторое её снижение. Первоначально этот аномальный эффект электропроводности нами был ассоциирован с аналогичным явлением, наблюдаемым в мусковитах [24], так как предполагалась возможность наличия остатка первичного, не разложившегося в процессе выветривания мусковита.

Однако дальнейший анализ результатов исследования и научной литературы показал, что мусковит не может быть здесь объектом обсуждения, так как залежи монтмориллонитовых глин Дагестана образовались из продуктов преобразования пирокластического материала, осаждающегося в маастрихтском седиментационном бассейне [25]. Поступление пирокластического материала в

виде вулканического пепла происходило транспортировкой его воздушным путём и водными потоками из вулканических очагов Малого и Большого Кавказа [26]. Дальнейшие эпигенетические и катагенетические преобразования образовавшегося монтмориллонита на больших глубинах, высоких температурах и давлениях приводят, в результате частичного выщелачивания катионов $Mg^{2+}$ или $Ca^{2+}$ из межслоевых промежутков и заселения этих позиций катионами K+, к появлению гидромусковитовой компоненты [27, 28].

В работе [29] нами было показано, что в гидромусковитах наблюдается аномальное изменение электропроводности, которое аналогично рассматриваемому в данной работе. Как нами установлено, в основе механизма такого поведения электропроводности лежат термохимические процессы с участием наноразмерных ансамблей атомов алюминия в октаэдрическом слое минерала с участием гидроксила OH. Обобщение полученных результатов позволяет сделать вывод, что установленный нами аномальный характер изменения электропроводности в монтмориллонитах отражает условия постседиментационного преобразования монтмориллонита, то есть электропроводность является в данном случае типоморфным свойством.

**Литература:**

1. *Магомедов К.М.* Теоретические основы геотермии. М.: Наука, 2001. 277с.
2. *Алхасов А.Б.* Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 376с.
3. *Любимова Е.А.* Термика Земли и Луны. М.: Наука, 1968. 278с.
4. *Череменский Г.А.* Геотермия. Л.: Недра, 1972. 265с.
5. *Жарков В.Н., Трубицин В.П.* Физика планетных недр. М.: Наука, 1980. 448с.
6. *Фейнберг Э.Б.* Региональные аномалии теплового, электромагнитного и гравитационного полей Земли // Изв. АН СССР, Физика Земли, №3, 1979. С.28-36.
7. *Ростовский Н.С., Селяков В.И.* Изменение дебита скважины при пропускании через неё электрического тока // Физ.- техн. проблемы разраб.пол. ископ. № 4, 1989. С. 37-43.
8. *Нюссик Я.М., Комов И.Л.* Электрохимия в геологии. Л.: Недра, 1981. 240с.
9. *Зиновьев В.Е., Машаров С.И.* Вакансионный механизм переноса тепла в кристаллах // Теплофизические свойства твердых веществ. М.: Наука, 1973. С.49-51.
10. *Hobbs B.E.* Point defect chemistry of minerals under a hydrothermal environment // J. Geophys. Res., V. B89, № 6, 1984. P.4026-4038.
11. *Флейшер М.* Словарь минеральных видов. М.: Мир, 1990. 204с.
12. *Юшкин Н.П., Шафроновский И.И. , Янулов К.П.* Законы симметрии в минералогии. Л.: Наука, 1987. 335с.
13. *Чесноков Б.В.* Моноклинность минерального мира литосферы Земли – следствие наличия в его составе «водных» минералов // Доклады АН, Т. 370., № 6, 2000. С. 801-802.
14. *Гусейнов А.А., Гаргацев И.О., Габитова Р.У.* Исследование электропроводности флогопитов при высоких температурах // Физика Земли, № 8, 2005. С. 79-88.
15. *Карцев А.А.* Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М.: Недра, 1972. 280с.
16. *Хитаров Н.И., Пугин В.А.* Монтмориллонит в условиях повышенных температур и давлений // Геохимия, № 7, 1966. С.790-795.

17. *Лидьярд А.* Ионная проводимость кристаллов. М.: Изд-во иностр. Литературы, 1962. 220с.
18. *Malhotra V. M., Ogloza A.A.* FTIR spectra of hydroxyls and dehydroxylation kinetics mechanism in montmorillonite // Phys. and Chem. Miner., V. 16, № 4, 1989. P.386- 393.
19. *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.
20. *Лазаренко Е.К.* Курс минералогии. М.: Высшая школа, 1963. 560с.
21. *Гусейнов А.А.* Взаимосвязь термических процессов окисления железа и дегидроксилации с ионной проводимостью в железо-магнезиальных слюдах // Геохимия. № 1, 1999. С.95-98.
22. *Ismail F.T.* Oxidation redaction mechanism of octahedral iron in mica type structures // Soil. Sci., V. 110, № 3, 1970. P.167-171.
23. *Davey R., Curtis C.D.* Mössbauer and chemical investigation of mudrocks // Clay Miner., V. 24, № 1, 1989. P.53-65.
24. *Гусейнов А.А., Гаргацев И.О.* Исследование электропроводности мусковитов в условиях температурного воздействия // Физика Земли, № 1, 2003. С.88-96.
25. *Керимов Г.К., Эфендиев И.Э.* О составе и генезисе монтмориллонитовых глин Хала - Горкского месторождения в Дагестане // Материалы по геологии и геохимии минерального сырья в Дагестане. Вып. 15, Махачкала, 1978. С. 36-39.
26. *Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза.. М.: Изд-во АН СССР, Т 2, 1960. 547с.
27. *Грим Р.Е.* Минералогия глин. М.: ИЛ, 1959. 451 с.
28. *Дриц В.А. , Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М.: Наука, 1990. 214с.
29. *Гусейнов А.А., Гаргацев И.О., Батырмурзаев А.С.* Исследование электропроводности серицита и гидромусковита при высоких температурах // Докл. РАН, Т. 384, № 4, 2002. С.519-522.

# ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГРАНИТА И ГЛИНЫ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Эмиров С.Н., Рамазанова А.Э.

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

Исследовано влияние давления до 400 МПа и температуры 275–523 К на теплопроводность горных пород – гранита и глины. Обсуждаются закономерности изменения теплопроводности насыщенных (газ, масло) пород в зависимости от давления и температуры.

**Введение.** В связи с быстрым развитием техники и геофизики все большее значение приобретают инженерные расчеты процессов теплообмена в земной коре. Так, для решения ряда фундаментальных проблем геотермии, связанных с изучением процессов теплопереноса и прогнозированием глубинных температур, требуются достоверные данные о теплофизических свойствах. Особое значение придается экспериментальным работам, среди которых определение теплофизических характеристик горных пород при термодинамических условиях залегания различных слоев Земли имеет определенную актуальность и значимость. Знание тепловых характеристик горных пород необходимо при решении практических задач, связанных с использованием собственного тепла Земли или тепла термальных вод.

При отсутствии в настоящее время достаточно надежных средств измерений тепловых свойств в скважинах изучение тепловых свойств сводится к массовым измерениям при нормальных термобарических условиях с последующим изучением влияния пластовых давлений и температур на отдельных образцах. В связи с этим актуальной задачей геотермических и петротепловых исследований является повышение уровня экспериментальных теплофизических исследований осадочных пород на керне лабораторными методами при нормальных условиях.

**Результаты эксперимента.** В данной работе приведены результаты экспериментальных измерений эффективной теплопроводности осадочных горных пород – гранита и глины (гранит - Сухокумское газоконденсатное м/р Р Д, скв. «Юбилейная-413», плотность $\rho=3.21\cdot10^{-3}$ кг·м$^{-3}$, гл./зал. 3020–3095 м, пористость $k$=1.0%; глина - Сухокумское газоконденсатное м/р, гл/зал. 1120-1125 м, пористость k=12%).

Таблица 1. Теплопроводность (Вт·м$^{-1}$К$^{-1}$) гранита в зависимости от температуры и давления

| *T, K* | *P*, МПа | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,1 | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 |
| 273 | 3,61 | 3,82 | 3,93 | 3,99 | 4,02 | 4,06 | 4,14 | 4,16 | 4,18 |
| 323 | 3,2 | 3,4 | 3,53 | 3,59 | 3,66 | 3,71 | 3,78 | 3,81 | 3,83 |
| 373 | 2,88 | 3,09 | 3,18 | 3,25 | 3,38 | 3,44 | 3,51 | 3,53 | 3,56 |
| 423 | 2,63 | 2,83 | 2,97 | 2,99 | 3,15 | 3,21 | 3,28 | 3,3 | 3,33 |
| 473 | 2,43 | 2,62 | 2,77 | 2,82 | 2,92 | 3,03 | 3,09 | 3,12 | 3,12 |
| 523 | 2,26 | 2,45 | 2,6 | 2,73 | 2,8 | 2,87 | 2,93 | 2,96 | 2,96 |
| *n* | 0.72 | 0.68 | 0.63 | 0.58 | 0.56 | 0.53 | 0.53 | 0.52 | 0.51 |
| *C* | 176.4 | 138.8 | 125.4 | 91.09 | 80.97 | 81.74 | 78.41 | 6.48 | 75.28 |

Для измерения теплопроводности был использован один из вариантов абсолютного компенсационного метода плоских пластин в стационарном

тепловом режиме [1].

На рис.1 показаны зависимости теплопроводности гранита от температуры. Рост температуры приводит к уменьшению теплопроводности гранита по закону $\lambda \sim T^{-0.72}$. Согласно литературным данным [2] температурная зависимость фононной (решёточной) теплопроводности идеальных диэлектриков и полупроводников подчиняется закону $\lambda \sim T^{-n}$, где $n = 1$. В реальных кристаллах $1.3 \geq n \geq 0.5$. Наблюдаемое отклонение от данного закона можно объяснить сильной разупорядоченностью структуры гранита.

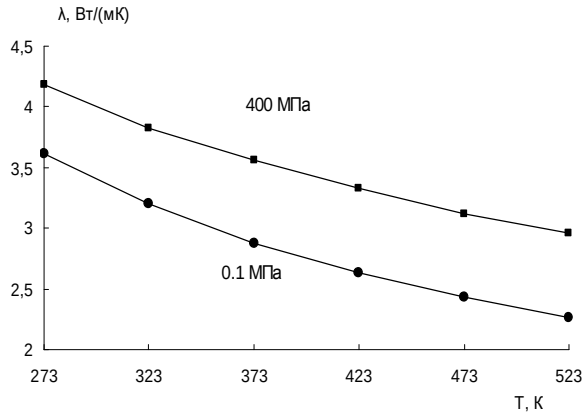



Рис.1. Зависимость теплопроводности гранита от температуры при атмосферном давлении и P=400 МПа

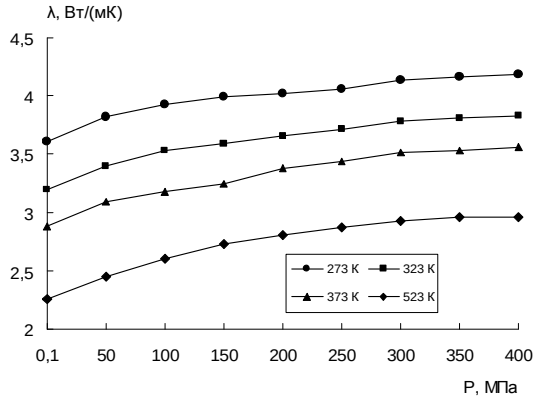



Рис.2. Зависимость теплопроводности гранита от давления при разных температурах

Давление приводит к росту величины теплопроводности гранита (рис. 2) и существенно влияет на характер ее температурной зависимости. Так, если при атмосферном давлении $\lambda \sim T^{-0.72}$, то при $P = 400$ МПа $\lambda \sim T^{-0.51}$ (табл.1). Учитывая, что давление, уменьшая межатомные расстояния и амплитуду колебания, может приводить к росту частоты акустических и оптических колебаний атомов, наблюдаемое ослабление температурной зависимости теплопроводности гранита может быть обусловлено вкладом оптических колебаний в процесс переноса тепла [3-5].

Далее представлены экспериментальные данные по влиянию гидростатического давления до 250 МПа в области температур 273-523 К на теплопроводность образцов глины (таблица 2, рис. 3-6)

Глины относятся к полезным ископаемым, имеющим большое практическое значение, и добываются в больших количествах. Глины являются одним из наиболее распространенных типов горных пород, слагающих до 11% всего объема земной коры. Они обладают высокой адсорбционной способностью,

и их успешно применяют для очистки масел, красок, отбеливания тканей, а также как естественные экологические барьеры для борьбы с распространением техногенных загрязнений. Несмотря на столь широкое использование, все еще существует много вопросов, связанных с особенностями поведения глинистых пород.

Таблица 2. Зависимость теплопроводности ($Вт \cdot м^{-1}К^{-1}$) глины от температуры и давления

| Т, К | Р, МПа | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,1 | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 |
| *газонасыщенный* | | | | | | |
| 273 | 1.93 | 2.40 | 2.54 | 2.59 | 2.60 | 2.62 |
| 323 | 2.06 | 2.51 | 2.60 | 2.63 | 2.64 | 2.66 |
| 373 | 2.20 | 2.61 | 2.68 | 2.71 | 2.72 | 2.73 |
| 423 | 2.34 | 2.64 | 2.70 | 2.73 | 2.74 | 2.76 |
| 473 | 2.48 | 2.70 | 2.75 | 2.77 | 2.78 | 2.79 |
| 523 | 2.62 | 2.76 | 2.79 | 2.80 | 2.81 | 2.82 |
| n | -0.47 | -0.22 | -0.13 | -0.12 | -0.12 | -0.11 |
| C | 0.14 | 0.72 | 1.27 | 1.32 | 1.33 | 1.39 |
| *маслонасыщенный* | | | | | | |
| 273 | 2.42 | 2.61 | 2.81 | 2.94 | 2.98 | 3.05 |
| 323 | 2.54 | 2.73 | 2.9 | 3.04 | 3.08 | 3.13 |
| 373 | 2.65 | 2.84 | 2.99 | 3.13 | 3.17 | 3.21 |
| 423 | 2.75 | 2.94 | 3.06 | 3.21 | 3.25 | 3.28 |
| 473 | 2.84 | 3.03 | 3.13 | 3.28 | 3.32 | 3.35 |
| 523 | 2.93 | 3.12 | 3.2 | 3.35 | 3.39 | 3.41 |
| n | -0.294 | -0.274 | -0.199 | -0.208 | -0.198 | -0.171 |
| C | 0.4647 | 0.5595 | 0.9195 | 0.953 | 0.9798 | 1.1646 |

Рост температуры от 273 до 523 К приводит к линейному увеличению λ на 32% при атмосферном давлении (рис.3), что указывает на содержание в исследованных образцах вещества в аморфном состоянии.

Влагонасыщенный образец не удалось измерить из-за его набухаемости и изменения размеров в течение всего периода эксперимента.

Маслонасыщение образцов глины приводит к увеличению теплопроводности на 8% (рис.5,6).

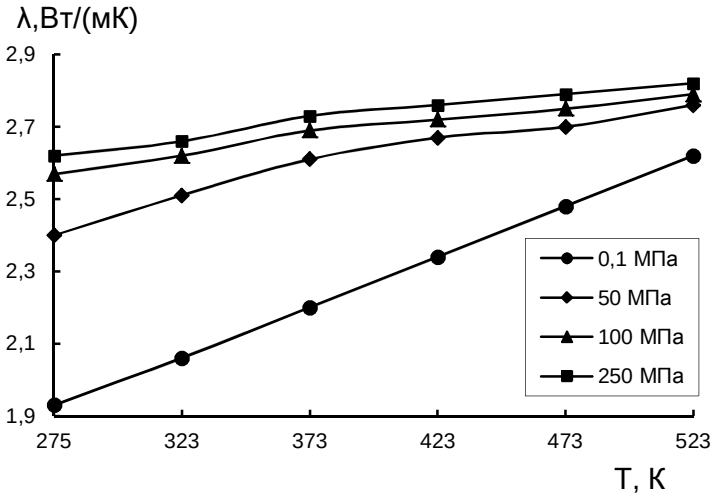



Рис.3. Зависимость теплопроводности глины от температуры при различных давлениях

Полученное низкое значение n=0.47 (табл.2) указывает на наличие в образце соединений с разной степенью кристаллизации и на содержание в исследованных образцах большого количества вещества в аморфном состоянии [6]. Это приводит к разным механизмам теплопереноса (волновому и активационному). А также низкое значение n=0.47 говорит о том, что в данной горной породе тепловые волны испытывают сильное дополнительное сопротивление на дефектах и структурных неоднородностях.

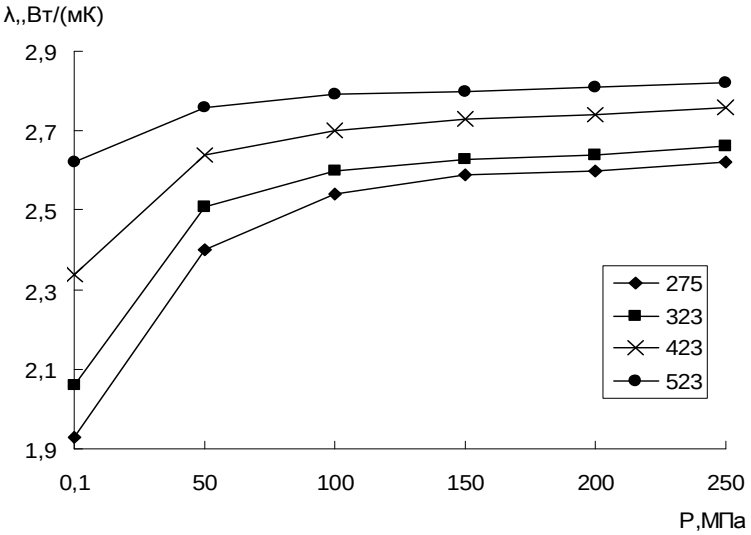



Рис.4. Зависимость теплопроводности глины от давления при различных температурах

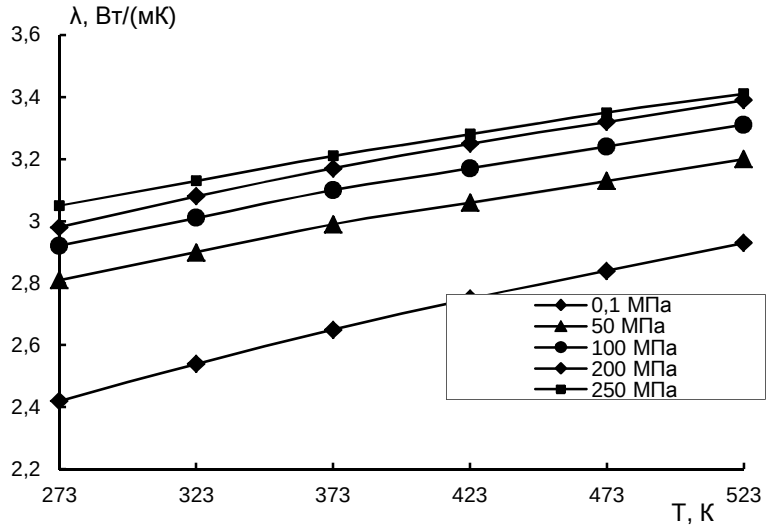



Рис.5. Зависимость теплопроводности маслонасыщенной глины от температуры при различных давлениях

Под действием гидростатического давления происходит нелинейный рост теплопроводности образцов глины, а именно, в начале наблюдается интенсивный рост, а далее слабое линейное увеличение и плавный переход на насыщение, причем максимальный рост теплопроводности наблюдается до давлений P=100 МПа. Вместе с тем давление значительно ослабляет температурную зависимость теплопроводности глины и влияет на величину n и C, о чем свидетельствует уменьшение значения n в газонасыщенном образце от 0.47 при атмосферном давлении до 0.11 при P=250 МПа и в маслонасыщенном образце от 0.29 при атмосферном давлении до 0.17 при P=250 МПа (табл.2).

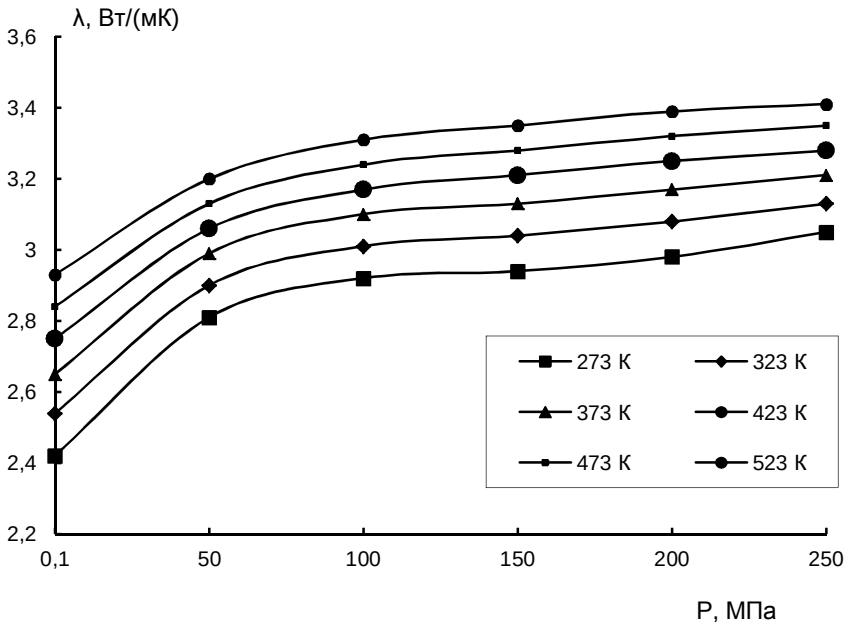



Рис.6. Зависимость теплопроводности маслонасыщенной глины от давления при различных температурах

Из работ [7,8] следует, что такое уменьшение значения показателя степени n может указывать на то, что под давлением возникают процессы дополнительного рассеяния тепловых волн.

**Вывод.** Полученные экспериментальные данные показывают, что рост температуры приводит к уменьшению теплопроводности образцов гранита при атмосферном давлении на 60%, при 400 МПа на 41%. У глины, наоборот, теплопроводность увеличивается с температурой при атмосферном давлении на 36%, а при 250 МПа на 7%. Маслонасыщение приводит к ослаблению температурной зависимости теплопроводности на 12%.

Важным свойством глинистых пород является их набухаемость, которую необходимо учитывать при проведении экспериментальных работ. Процесс набухания сопровождается увеличением влажности, объема породы и возникновением давления набухания. Подобные изменения микроструктуры обусловливают высокую пористость набухших глин, которая в конце процесса набухания может достигать 85-90%.

Учитывая сказанное выше, влияние давления и температуры на эффективную теплопроводность образцов гранита и глины можно описать уравнением

$$\lambda_{эф}(P,T)=C(P)T^{\pm n(P)},$$

где значения C(P) и n(P) указаны в таблице.

**Литература:**

1. *Амирханов Х.И., Магомедов Я.Б., Эмиров С.Н.* Влияние всестороннего давления на теплопроводность теллура // ФТТ. Т.5. В.5. 1973. С.1512-1515.
2. *Займан Дж.* Электроны и фононы. М.: И.Л., 1962. 1124 с
3. *Hughes D.S., Savin F. //* Phys.Rev. V. 161. № 3. 1967. P. 861.
4. *Sigalas I., Hakanson B., Anderson J.* // Inter. Journal of Thermophysics. № 6. 1985. P.177.
5. *Липаев А.А.* Теплофизические исследования в петрофизике. Изд-во Казанского университета. 1993. 146 с.
6. *Могилевский Б.М., Чудновский А.Ф.* Теплопроводность полупроводников. М.:

7. Наука, 1972. 535 с.
8. *Лебедев Т.С., Шаповал В.И., Правдивый А.А.* Теплофизические измерения минерального вещества при высоких давлениях и температурах // Геофиз. журнал. 1. N2. 1979. С.17-26.
9. *Масленников А.И., Ганиев Ю.А.* Влияние давления и температуры на теплопроводность горных пород // Проблемы горной теплофизики. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. 1973. С.38-40.

# ВКЛАД ИЗОТОПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВОДЫ В ИЗУЧЕНИЕ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Магомедов Ш.А., Маммаев О.А., Магомедов А.Ш.

*ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр-т И.Шамиля, 39а.*

Проведен анализ изотопного состава (δ D, δ $^{18}$O) пластовых вод осадочной толщи геотермальных месторождений Дагестана. По результатам проведенных исследований четко прослеживается вертикальная изотопно-геохимическая зональность вод различных водоносных комплексов и структурно-гидрогеологических этажей осадочной толщи.

Подземные термальные, минеральные и промышленные воды представляют собой сложные многокомпонентные физико-химические системы, включающие минеральные и органические вещества, газы, микроорганизмы формирующиеся в определенных структурно-тектонических, литолого-стратиграфических и термодинамических условиях. Воды эти сформированы преимущественно за счет поверхностных (атмосферных и морских) и глубинных (магматических, вулканогенных и метаморфических) растворов, претерпевших различные преобразования в земной коре в периоды геологической истории.

В районах развития современных гидротермальных систем поверхностная вода, проникшая на большую глубину, может потерять кислородную «метку» за счет взаимодействия с нагретыми до высокой температуры магматическими породами, но полностью сохранить при этом изотопное отношение D/H. Эта консервативность изотопии водорода, проявляющаяся при взаимодействии воды с вмещающими породами, и позволяет устанавливать её генетическую принадлежность. Общеизвестно, что минералы пород содержат мало водорода, кроме того, отношения вода/порода в геотермальных системах редко бывают так малы, чтобы водород минералов пород мог значительно повлиять на изотопию водорода воды. По этой причине водородного сдвига метеорной воды в гидротермальных растворах практически нет

Величина изотопного сдвига по кислороду зависит от начальных концентраций его изотопов в воде и породе, минералогии пород, температуры, отношения вода/порода и времени контакта. Наибольший сдвиг отмечается для воды из систем, содержащих карбонатные породы, начальные значения $\delta^{18}O$ для которых лежат в пределах +20÷ +30‰. Этот сдвиг достигает максимальных значений при малых отношениях вода/порода, высокой температуре и продолжительном времени контакта.

Для оценки формирования и генезиса геотермальных вод в настоящее время широко используются изотопные методы и, в частности, определение содержания изотопов водорода и кислорода. Кислород имеет три стабильных изотопа $^{16}$O=99,63%, $^{17}$O=0,0375% и $^{18}$O=0,1995%, а водород два –H=99,9852% и D=0,0148%. Наибольшую роль в геохимических исследованиях природных вод играют отношения стабильных изотопов водорода (D/H=1/6700) и кислорода ($^{18}$O/$^{16}$O=1/500). Стабильные изотопы легких элементов (H, O, C и S) характеризуются большими величинами относительных изотопных вариаций, поэтому нашли широкое применение в различных областях геохимических исследований.

Широкий диапазон изменений изотопных вариаций водорода (δD=0÷-150‰) и кислорода ($\delta^{18}O$=-20÷+22‰) и высокая степень точности измерения на масс-спектрометрах позволяет с высокой точностью определять величины естественных изотопных вариаций водорода и кислорода.

Фракционирование изотопов происходит в результате различного рода химических реакций и физических процессов:

1. Реакций изотопного обмена, приводящих к перераспределению изотопов некоторого элемента между различными молекулами, содержащими этот элемент. Например, реакции изотопного обмена кислорода между флюидами и карбонатными минералами по типу реакции $CaCO_3 + H_2{}^{16}O \leftrightarrow CaC^{16}O_3 + H_2{}^{18}O$. В случае дегидратации глинистых минералов, выделяющиеся подземные воды тоже обогащаются тяжелым изотопом $^{18}O$.
2. Однонаправленных реакций, скорость которых зависит от изотопного состава участвующих в реакции веществ.
3. Физических процессов, в которых разница в массах играет роль, например, испарения и конденсации, плавления и кристаллизации, адсорбции и десорбции, а также диффузии ионов или молекул, обусловленной наличием градиентов концентрации и температуры.

Изотопный состав кислорода и водорода в образце выражается с помощью величин $\delta^{18}O$ и δD, характеризующих разность отношений $^{18}O/^{16}O$ и D/H в образце и в стандарте SMOW. Эти величины измеряются в промилле:

$$\delta^{18}O=\{ [ (^{18}O/^{16}O)_{обр}-(^{18}O/^{16}O)_{ст}]/(^{18}O/^{16}O)_{ст}\}*10^3 \quad (1)$$

$$\delta D= \{[(Д/H)_{обр}-(Д/H)_{ст}]/(Д/H)_{ст}\}*10^3$$

Для международного стандарта CMOW (среднеакеаническая вода)

$Д/H= (155,75 \pm 0,05)*10^{-6}$ и $O^{18}/O^{16}= (2005,20\pm 0,45)*10^{-6}$

Таким образом, положительные значения $\delta^{18}O$ и δD свидетельствуют об обогащении образца $^{18}O$ и D относительно стандарта SMOW, тогда как отрицательные значения этих величин – об обеднении образца этими изотопами по сравнению со стандартом [1,3].

При испарении воды происходит преимущественное поступление $^{16}O$ и H в фазу пара, а $^{18}O$ и D концентрируются в жидкой фазе. Коэффициент фракционирования выражается через $\alpha=R_в /R_п$ ,(где $R_в$ и $R_п$ – изотопные отношения $^{18}O/^{16}O$ и D/H для воды и пара соответственно) и зависит от температуры. Так при испарении воды в равновесных условиях при 25°C значения коэффициентов разделения изотопов равны [2]:

$$\alpha_{18}=(^{18}O/^{16}O)_в/(^{18}O/^{16}O)_п=1,0092$$

$$\alpha_д=(D/H)_в/(D/H)_п=1,074$$

Применяя изотопные методы, успешно решают вопросы, связанные с выяснением генезиса термальной воды и возобновлением её запасов. Выявляют области питания подземных горизонтов, определяют температуру флюидов в глубинных резервуарах. Кроме того, с помощью изотопных методов контролируют процессы фазового разделения флюидов при подземном кипении и решают много других задач, связанных с поиском, разведкой и эксплуатацией высокотемпературных месторождений термальных вод.

Поверхностные и грунтовые воды горно-складчатых районов сильно облегчены по изотопному составу и близки к типичным для атмосферных осадков. Легкий изотопный состав основных речных вод Дагестана можно объяснить тем, что основным источником питания рек являются высокогорные ледники (р.Сулак δD= -98,5‰, $\delta^{18}O$= -9,6‰, р.Терек δD=-83,2‰, $\delta^{18}O$= -8,71‰, р.Самур δD= -92,0‰ , $\delta^{18}O$ = -8,82‰).

В таблице 1 ниже приведены наши экспериментальные данные изотопного состава вод геотермальных месторождений Восточного Предкавказья.

Усредненные значения экспериментальных данных вариаций изотопных составов водорода и кислорода геотермальных вод для отложений различных геологических периодов приведены в таблице 2.

Таблица 1. Экспериментальные данные изотопного состава вод геотермальных месторождений Восточного Предкавказья

| Месторождение, №скв. | Интервал перфорации, м | Возраст отлож. | δD, ‰ SMOW | $\delta^{18}O$, ‰ SMOW |
|---|---|---|---|---|
| Русский Хутор, №95 | 1710-1716 | $N_1$ | -84,3 | -6,4 |
| СКВ.№96 | 1505-1511 | $N^1$ | -87,5 | -6,5 |
| Сквв№103 | 1739-1741 | $N^1$ | -83,5 | -4,3 |
| Сухокумское, СКВ.№69 | 3772-3978 | $T_2$ | -45,2 | +4,2 |
| СКВ.№35 | 3277-3279 | $K_2$ | -41,3 | +6,1 |
| Юбилейное, СКВ.№29 | 4439-4443 | $J_1$ | -41,0 | +7,6 |
| СКВ.№13 | 4412-4413 | $T_1$ | -50,0 | +7,8 |
| СКВ.№9 | 4576-4586 | $T_1$ | -43,5 | +6,4 |
| Солнечная СКВ.№1 | 4484-4498 | $T_1$ | -34,0 | +7,8 |
| СКВ.№2 | 4356-4364 | $T_2$ | -40,5 | +5,5 |
| СКВ.№3 | 4480-4487 | $T_2$ | -35,2 | +8,2 |
| СКВ.№38 | 4374-4383 | $T_1$ | -36,3 | +5,6 |
| СКВ.№56 | 4364-4380 | $T_1$ | -47,0 | +6,2 |
| Солончаковая СКВ.№2 | 4498-4505 | $T_1$ | -33,0 | +8,5 |
| СКВ.№12 | 3936-3956 | $K_1$ | -34,8 | +5,4 |
| СКВ.№15 | 4324-4350 | $J_1$ | -35,6 | +6,1 |
| СКВ.№38 | 4374-4383 | $T_1$ | -37,2 | +5,4 |
| Рифовая, СКВ.№4 | 4256-4275 | $T_2$ | -42,5 | +5,3 |
| Центральная, СКВ.№3 | 3978-3997 | $K_1$ | -38,4 | +6,2 |
| Таловая, СКВ.№6 | 4324-4356 | $T_1$ | -43,7 | +5,1 |
| Кумухская, СКВ.№4 | 4247-4289 | $T_1$ | -45,6 | +6,4 |

Таблица 2.

| **Периоды геологические** | | **δD, ‰ (SMOW)** | **$\delta^{18}O$, ‰ ( SMOW)** |
|---|---|---|---|
| Плиоцен-четвертичные отложения. | | -104±7,6 | -10,9±1,25 |
| Миоценовые отложения | | -85,1±2,4 | -5,73±0,95 |
| Мезозойские отложения | Мел | -48,8±2,1 | +5,75±0,35 |
| | Юра | -45,4±3,5 | +6,85±0,75 |
| | триас | -44,2±3,2 | +6,82±1,45 |

К плиоцен-четвертичным отложениям приурочены холодные и слаботермальные (до 55-60°С) пресные подземные воды, которые по своему химическому составу являются типичными инфильтрационными водами и характеризуются сильно облегченным изотопным составом, как по водороду, так и по кислороду.

Воды миоценового комплекса слабоминерализованные (от 3-10 до 30 г/л) термальные воды с температурой 65-120°С. Химический и изотопный состав этих вод свидетельствует об их смешанном генезисе, наряду с седиментационными, в их составе большая доля инфильтрационных вод.

Геотермальные бассейны мезозойских отложений генетически представляют собой захороненные морские седиментационные воды с примесью

древней инфильтрационной воды (до 20-30%) и воды, выделяемой при дегидратации глинистых минералов при высоких РТ условиях. В Терско-Кумском бассейне воды мезозойского комплекса по изотопному составу водорода и кислорода сильно не отличаются. Так, в водах меловых отложений $\delta^{18}O$ составляет +(5,75±0,35), юрских-+(6,85±0,75), триасовых-+(6,82±1,45)‰, а изотопный состав водорода в этих водах характеризуется довольно узким интервалом значений δD=-(44,27÷48,61)‰.

Итак, наряду с другими формами проявления зональностей (по площади и глубине, по химическому и газовому составу, по особенностям динамики и распределения температур и т. д.) в геотермальных системах наблюдается явно выраженная зональность изменения изотопного состава воды в зависимости от глубины и возраста отложений. С ростом глубины и возраста отложений вода обогащается тяжёлыми изотопами D и $^{18}O$.

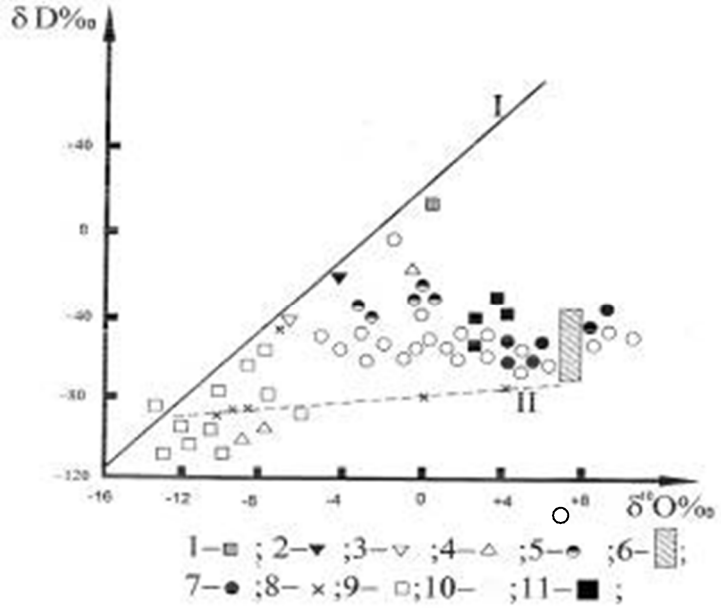



Рис 1. Вариации изотопного состава водорода и кислорода в природных водах Восточного Предкавказья.(Воды: 1 – океанические, 2 – Каспийского и Черного морей, 3 – дождевые, 4 – речные, 5 – соляных озер, 6 – ювенильные, 7 – юрских рассолов, 8 – миоценовых рассолов, 9 – плиоцен-четвертичных отложений и источников зоны активного водообмена, 10 – меловые и 11 – пермо-триасовые рассолы

Если нанести экспериментальные данные на график в системе координат δD и $\delta^{18}O$ (рис 1), то все точки ложатся ниже и справа линии Крейга, которая характеризуется уравнением $\delta D=8\delta^{18}O + 10$. Точки, соответствующие водам миоценовых и мезозойских отложений смещены вправо и ниже, что говорит об изменении исходного изотопного состава воды за длительное геологическое время при высоких РТ условиях в пласте. Наблюдается значительное смещение вправо изотопного состава по кислороду $^{18}O$. Вода обогащается тяжелым изотопом кислорода $^{18}O$ за счет изотопно-обменных процессов с растворенными и окружающими породами и минералами, которые богаты $^{18}O$.

Обобщая экспериментальные данные различных геотермальных месторождений можно построить график зависимости δD и $\delta^{18}O$ для вод различных генетических типов.

Обобщенный график приведен на рис.2. По изотопному составу воды неисследованного геологического месторождения по графику на рис.2 можно получить много полезной информации о геотермальном источнике: определить глубину залегания и возраст пласта, установить генетический тип воды и оценить

вазобновляемость её запасов, выявить область питания подземного горизонта, определить температуру флюидов в глубинных резервуарах и т.д.

В последние годы в глубоких горизонтах седиментационных бассейнов обнаружено широкое развитие опресненных вод. Суждения о генезисе этих вод остаются пока дискуссионными. Некоторые исследователи считают, что в данном случае изотопная диагностика может существенно помочь, так как уже сейчас она позволяет различать воды современной и древней инфильтрации, дегидратационные воды глинистых минералов, конденсатогенные воды, приуроченные к залежам углеводородов, и флюиды ювенильного происхождения.

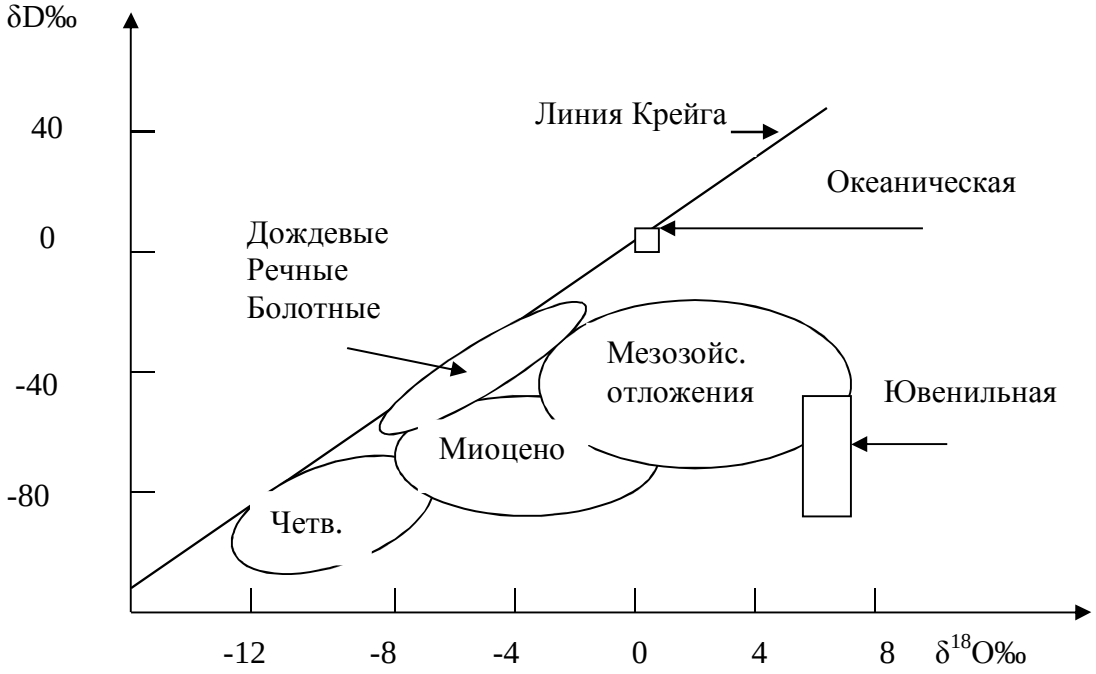



Рис. 2. Вариация изотопного состава вод различных геологических периодов

**Выводы:**

1. Геотермальные бассейны мезозойских отложений генетически представляют собой захороненные морские седиментационные воды с примесью древней инфильтрационной воды (до 20-30%) и воды , выделяемой при дегидратации минералов при высоких РТ- условиях. Определенная доля ювенильной воды может образоваться и за счет восходящих флюидов в форме летучих компонентов, мигрирующих субвертикально вдоль глубинных разломов в фундаменте. По изотопному составу мезозойские воды характеризуются сильным изотопным сдвигом по кислороду ($\delta^{18}O$) вправо- в сторону утяжеления; $\delta^{18}O$ меняется в пределах от +1,0 до +9‰. Примесные воды как инфильтрационные, магматические, дегидратационные и ювенильные, попадая в пластовые воды морского генезиса, вызывают облегчение изотопного состава по водороду и утяжеление по кислороду.
2. Термальные воды среднемиоценовых отложений являются преимущественно инфильтрационными. При одинаковых физико-химических условиях в пласте, приуроченные к карбонатным коллекторам воды характеризуются относительно высокими значениями $\delta^{18}O$ по сравнению с водами терригенных коллекторов.
3. Подземные воды, зоны активного водообмена плиоцен-четвертичных отложений, по значениям $\delta D$ и $\delta^{18}O$ полностью соответствуют питанию атмосферными и поверхностными источниками.

**Литература:**

1. *Есиков А.Д.* Изотопная гидрология геотермальных систем.М. «Наука». 1989. 195с.
2. *Есиков А.Д.* Масс-спектрометрический анализ природных вод. М. Наука,1980.204с.
3. *Курбанов М.К.* Геотермальные и гидроминеральные ресурсы Восточного Кавказа и Предкавказья.М. «Наука». 2001. 257с.
4. Методы изучения и оценка ресурсов глубоких подземных вод. Под редакцией *С.С.Бондаренко, А.С.Вартаняна*- М. «Недра». 1986. 509с.
5. *Магомедов Ш.А., Мамаев О.А., Расулов Г.С.* «Изотопный состав и генетические особенности вод геотермальных месторождений Восточного Предкавказья». Водные ресурсы. 2000. том.27.№2. С.148-151.
6. *Магомедов Ш. А., Мамаев О.А.* «Применение изотопного геотермометра углерода «$CO_2$-$CH_4$» для определения призабойных температур геотермальных скважин». //Вестник ДНЦ РАН, 2002,№12.
7. *Магомедов Ш.А., Батырмурзаев А.С.* Изотопный состав вод геотермальных месторождений Восточного Предкавказья. //Докл. РАН, 2004, т.396, №5, С.667-669.

# СОДЕРЖАНИЕ

*Алхасов А.Б.*
ТЕХНОЛОГИИ ОСВОЕНИЯ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ РАЗНОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА…….. 4

*Алхасова Д.А.*
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ЭФФЕКТИВНОГО ОСВОЕНИЯ ПЕТРОТЕРМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ…….. 12

*Алхасов А.Б., Рамазанов М.М.*
РАДИАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАРА ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЛАСТА…….. 18

*Дибиров Я.А., Искендеров Э.Г., Зейналов М.Ш.*
ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ НА ГЕЛИОБИОГАЗОВОЙ УСТАНОВКЕ С ТЕПЛОВЫМ АККУМУЛЯТОРОМ…….... 29

*Дибиров М.Г., Дибирова М.М.*
СОСТОЯНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ В ДАГЕСТАНЕ……... 35

*Кобзаренко Д.Н.*
АВТОМАТИЗАЦИЯ ВЫБОРКИ ДАННЫХ ВЕТРОМОНИТОРИНГА С СЕРВЕРА «ПОГОДА РОССИИ»…….. 42

*Рабаданов Г.А., Исмаилов Э.Ш., Алхасов Б.А., Гашимова Э.Д., Адамова З.Г.*
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОТЕХНОЛОГИИ В НЕФТЕОТДАЧЕ…… 51

*Рамазанов А.Ш., Рамазанов О.М., Атаев Д.Р., Каспарова М.А., Сараева И.В.*
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ КОНЦЕНТРАТА ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ ВОДЫ НА КАРБОНАТ ЛИТИЯ…….. 56

*Свешникова Д.А., Кунжуева К.Г.*
АДСОРБЦИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ИОНОВ ЦЕЗИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ ОКМ-2……... 63

*Каймаразов А.Г., Шабанова З.Э., Камалутдинова И.А., Апандиев Р.Б.*
ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ АРТЕЗИАНСКИХ ВОД ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ ОТ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ……. 70

*Вердиев М.Г.*
РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОДЫ МЕТОДОМ ВЫПАРИВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ КОНДЕНСАЦИИ……. 77

*Магомедов М.Н.*
О РАЗМЕРНОМ СЖАТИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ ЖЕЛЕЗА……... 83

*Аливердиев А.А.*
ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ЖИДКОГО УГЛЕРОДА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ МЕГАБАРНОГО ДИАПАЗОНА…….. 91

*Мейланов Р.П., Шабанова М.Р.*
ОСОБЕННОСТИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ФИЛЬТРАЦИИ С УЧЕТОМ ЭФФЕКТОВ ПАМЯТИ И ПРОСТРАНСТВЕННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ…….. 96

*Алишаев М.Г.*
НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ПОЧВЕННОГО ВОЗДУХА С ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ ВОДА-ПАР…… 100

*Мейланов Р.П., Магомедов Р.А.*
РАСЧЕТ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ХЛАДАГЕНТА R409B НА ОСНОВЕ ФРАКТАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ……. 111

*Магомедов У.Б., Магомедов М. М-Ш., Алиев М.М.*
ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ СИСТЕМ И ИХ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ПРИРОДЫ РАСТВОРЁННЫХ СОЛЕЙ ПРИ ОДИНАКОВЫХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ……... 115

*Базаев А.Р., Базаев Э.А., Карабекова Б.К.*
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВОДА–СПИРТ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ПАРАМЕТРОВ……... 118

*Джаппаров Т.А., Базаев А.Р.*
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ……. 131

*Гусейнов А.А., Алхасов А.Б.*
ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МОНТМОРИЛЛОНИТОВ С ИХ ГЕНЕТИЧЕСКИМИ ОСОБЕННОСТЯМИ И С КИНЕТИКОЙ ДЕГИДРОКСИЛАЦИИ, ДЕГИДРАТАЦИИ И ВЫДЕЛЕНИЯ МЕЖСЛОЕВОЙ ВОДЫ……. 136

*Эмиров С.Н., Рамазанова А.Э.*
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГРАНИТА И ГЛИНЫ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ……... 143

*Магомедов Ш.А., Маммаев О.А., Магомедов А.Ш.*
ВКЛАД ИЗОТОПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВОДЫ В ИЗУЧЕНИЕ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ……. 149

# ВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА:

# ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

**(Выпуск 3)**

**материалы**
**Научной сессии Института проблем геотермии,**
**посвященной Дню российской науки**

Редактор А.Б. Алхасов
Технический редактор Д.Н.Кобзаренко

Формат 60х84 1/8 . Бумага офсетная № 1. Гарнитура "Таймс".
Печать офсетная. Усл. п.л. 9,5. Тираж 300 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