Министерство науки и высшего образования Российской Федерации ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ОИВТ РАН)

УДК 662.997+536.2 Рег. № НИОКТР АААА-А19-119111390087-1 Рег. № ИКРБС

 	о.Ф. Погров 2019 г.
	О.Ф. Петров
	академик РАН
Диј	ректор ОИВТ РАН,
	УТВЕРЖДАЮ

ОТЧЕТ О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИЙ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ И ДРУГИХ ВИДОВ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГИИ (промежуточный за 2019)

Руководитель темы,		
канд. техн. наук		Д.А. Алхасова
	(подпись, дата)	

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы,		Д.А. Алхасова
зав. лаб. КОВЭ,		(введение, раздел 2,
канд. техн. наук	подпись, дата	заключение)
Исполнители:		
Ведущий научный сотрудник,		М.И. Ахмедов
канд. техн. наук	подпись, дата	—(раздел 1)
Ведущий научный сотрудник,		Г.Я. Ахмедов
доктор техн. наук	подпись, дата	— (раздел 3)
Ведущий научный сотрудник,	, Д	Д.Н. Кобзаренко
доктор техн. наук	подпись, дата	(раздел 4)
Downwy warmy # 22777	подпись, дата	Г П Гобоор
Ведущий научный сотрудник, доктор техн. наук		Б.Д. Бабаев (раздел 5)
, 1	подпись, дата	
Ведущий научный сотрудник,		М.А. Абдуллаев
доктор физ-мат. наук	подпись, дата	(раздел 6)
Ведущий научный сотрудник,	·	А.А. Абдуллаев
канд. физ-мат. наук		(раздел 7)
	подпись, дата	
Ведущий инженер,		У.М. Гусейнов
канд. биол. наук	подпись, дата	(раздел 1)
		A M. IC
Ведущий инженер		А.М. Камилова —(раздел 4)
	подпись, дата	(Lasker 1)

РЕФЕРАТ

Отчёт содержит 81 с., 28 рис., 14 табл., 77 ист.

ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ, КОМПЛЕКСНОЕ ОСВОЕНИЕ, ПЕТРОТЕРМАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ, ЭКОЛОГИЯ, КОНВЕРСИЯ СЕРОВОДОРОДА, ГЕОТЕРМАЛЬНЫЕ ВОДЫ, ПОПУТНЫЕ ГОРЮЧИЕ ГАЗЫ, АККУМУЛЯТОР ЭНЕРГИИ, ВЕЙВЛЕТ-ПРЕОБРАЗОВАНИЕ

Цель работы - проведение исследований по разработке энергоэффективных технологий комплексного освоения геотермальной и других видов возобновляемой энергии.

В ходе выполнения НИР получены следующие результаты:

- Проведено технико-экономическое обоснование предложенной технологии низкотемпературной каталитической конверсии сероводорода с вариантом внедрения на Астраханском газоперерабатывающем заводе. Проведены маркетинговые исследования по намечаемой к выпуску продукции. Осуществлен выбор основных технологических решений, необходимого оборудования для создания пилотной установки низкотемпературной каталитической конверсии сероводорода.
- Разработаны технологии освоения тепла сухих горных пород различного энергетического потенциала и проведена оценка эффективности предложенных решений. Предложена технология петротермальной циркуляционной системы с горизонтальными скважинами, сочетающая в себе технологию многозабойного бурения. Подсчитаны значения извлекаемой тепловой энергии при различных значениях параметров системы.
- Методом магнетронного распыления на постоянном токе впервые получены пленочные образцы CuIn0,75Ga0,25Se₂ и Ag0,5Cu0,5InSe₂. Определены оптимальные температуры получения и отжига.
- Обозначены перспективные направления создания методов и устройств для аккумулирования тепловой энергии. Приведена методика расчета разработанного аккумулятора теплоты с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом.
- Проведены исследования целесообразности утилизации попутных с геотермальной водой горючих газов месторождений Северного Кавказа. Установлено, что эффективное извлечение метана из растворов геотермальных вод возможно при условиях максимально низкого давления и высокой температуры воды.
- Исследована динамика смены направлений ветра в Северном Дагестане. Показано, что основным периодом изменчивости направления ветра является

периодичность в 1 сутки, доля которой во всех временных рядах за период 2011-2018гг. составляет 36%.

СОДЕРЖАНИЕ

Вв	веде	ние
1	Раз	работка технико-экономического обоснования технологии низкотемпературной
ка	талі	итической конверсии сероводорода с получением водорода9
	1.1	Маркетинговая информация по водороду и сере10
	1.2	Мощность производства и номенклатура намечаемой к выпуску продукции11
	1.3	Аппаратурно-технологическая схема установки НККС11
	1.4	Основные технологические параметры процессов НККС15
	1.5	Расход реагентов, материалов и энергоресурсов
	1.6	Финансово-экономическая оценка эффективности инвестиций в создание
]	про	изводства по переработке
(серо	оводорода18
2	Раз	работка эффективных технологий комплексного освоения петротермальной
ЭН	ергі	ии
,	2.1	Освоение тепла сухих горных пород низкого потенциала
	2.	1.1 Оценка тепломассопереноса в СТО по съему тепла с горной породы24.
	2.	1.2 Технологическая схема тепло- и горячего водоснабжения с отбором тепла
	cy	ухих горных пород низкого потенциала26
,	2.2	Освоение тепла сухих горных пород высокого потенциала27
	2.	2.1 Петротермальная циркуляционная система с горизонтальными скважинами28
3	Pei	гламенты использования попутных с геотермальной водой горючих газов
ДЛ	я по	овышения эффективности работы энергетических систем
4	Ис	следование динамики смены направлений ветра в Северном Дагестане39
4	4.1	Объект и методы исследования, процесс обработки данных

	4.2	Анализ полученных результатов	12
5	Ис	следование и разработка новых фазопереходных и термохимических	
aı	ккум	уляторов энергии4	8
	5.1	Проведение классификации теплоаккумулирующих материалов	0
	5.2	Перспективные направления создания методов и устройств для	
	акку	умулирования тепловой энергии5	2
	5.3	Расчет разработанного аккумулятора энергии с фазовым переходом	58
6	По	лучение тонких пленок твердых растворов CuIn0,75Ga0,25Se ₂ и Ag0,5Cu0,5InSe ₂	
M	етод	ом магнетрона и взрывного испарения	53
7	Раз	работка методики учёта влияния факторов внешнего воздействия на воду	
τ	верез	её водородные связи	57
3	аклю	чение	13
C	писс	к использованных источников	15
C	писс	к публикаций по НИР	31

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Вейвлет- преобразование

Способ преобразования функции (или сигнала) в форму, которая или делает некоторые величины исходного сигнала более поддающимися изучению, или позволяет сжать исходный набор данных. Вейвлетное преобразование сигналов является обобщением спектрального анализа. Термин (англ. wavelet) в переводе с английского означает "маленькая волна". Вейвлеты — это обобщённое название математических функций определенной формы, которые локальны во времени и по частоте и в которых все функции получаются из одной базовой, изменяя её (сдвигая, растягивая).

В настоящем отчете о НИР применяют следующие сокращения и обозначения:

АТ Аккумулятор тепла

БД База данных

ВИЭ Возобновляемые источники энергии

ГеоЭС Геотермальная электростанция

ДЭ Диамагнитный экситон

ДЭА Диэтаноламин

НККС Низкотемпературная каталитическая конверсия сероводорода

ПТА Подземный тепловой аккумулятор

ПЦС Петротермальная циркуляционная система

PB Резонансное взаимодействие СТО Скважинный теплообменник

ТАМ Теплоаккумулирующий материал

ТАС Теплоаккумулирующая система

ТНУ Теплонасосная установка

ТХАТ Термохимический аккумулятор тепла

ФТАМ Фазопереходной теплоаккумулирующий материал

ЭУ Энергетическая установка

ВВЕДЕНИЕ

Использование ВИЭ имеет различные историю и масштабы. В настоящее время используется незначительная доля их огромных запасов. Проблема разработки эффективных технологических решений по комплексному освоению ВИЭ актуальна в наши дни. Благоприятные условия для их эффективного использования имеются во многих регионах России, прежде всего, удаленных от систем центрального энергоснабжения. Разработка эффективных технологических систем энергоснабжения потребителей на основе возобновляемых энергоресурсов с учетом их поступления и нагрузки потребителя, а также решение фундаментальных задач по созданию энергоемких материалов, конструкций и способов аккумулирования энергии является актуальной задачей на сегодняшний день. Высокая экономическая эффективность энергетических ресурсов достигается при комплексном их освоении.

Запасы геотермальной энергии распределены на территории России неравномерно, наиболее значительные ресурсы высокого и среднего потенциала имеется в Северо-Кавказском, Западно-Сибирском и Дальневосточном регионах. В целом по стране имеются хорошие перспективы использования геотермальной энергии, но в настоящее время эти ресурсы задействованы неоправданно слабо. Создание новых технологий освоения гидро- и петрогеотермальных ресурсов позволит отчасти решить данную проблему.

Высокая эффективность геотермальных ресурсов достигается при комплексном их освоении. Большие перспективы по строительству комплексных систем геотермального энергоснабжения имеются на большинстве месторождений термальных вод РФ. Одной из сложных технических проблем, препятствующих широкому использованию геотермальных вод для энергетических нужд, является проблема с твердыми отложениями в теплоэнергетическом оборудовании. Разработка новых энергетических устройств и комплексных технологических решений на основе изучения особенностей защиты оборудования от солеотложения и новых методов эксплуатации геотермальных систем приведет к повышению эффективности использования термальных вод и введению в эксплуатацию многих простаивающих гидротермальных месторождений из-за агрессивности раствора их воды.

Решение проблемы утилизации высокотоксичного сероводорода, основными источниками которого являются геотермальные флюиды, брожение биомассы, добыча и переработка углеводородов позволит одновременно решить и экологическую проблему и получать экологически чистый энергоноситель, водород. Процесс конверсии сероводорода с получением водорода при использовании металлического катализатора можно осуществить при температурах от 0 до 40°C.

Повышение использования мощности энергосистем и создание резервов энергии являются важнейшими проблемами при их проектировании и эксплуатации. Значение аккумулирования возрастает при эксплуатации энергоустановок на основе ВИЭ. Поиск новых способов и материалов аккумулирования позволит разработать конструктивный элемент энергосистемы на основе ВИЭ с аккумулированием энергии.

В рамках Энергетической стратегии России на период до 2030 года все это позволит внести вклад при решении вопросов энерго- и ресурсосбережения, а также экологии в процессе вовлечения в энергетику страны возобновляемых энергоресурсов.

1 Разработка технико-экономического обоснования технологии низкотемпературной каталитической конверсии сероводорода с получением водорода

Основной сероводорода (H_2S) промышленности источник В нефтегазопереработка, газификация углей, переработка биомассы. Сероводород является очень токсичным и вредным веществом. Содержание его в разрабатываемых месторождениях природного газа достигают 25-30 об.%. В перспективе таких месторождений будет больше, поскольку с ростом глубины возрастает его концентрация. По примерным оценкам ресурсы H₂S в разработанных месторождениях РФ составляют более 800 млн. т. Суммарное количество перерабатываемого H₂S в нефтепереработке РФ не менее 60 млн. т/год. И при этом «теряется» не менее 4 млн. т водорода. Причиной потерь является то, что для переработки H₂S используется метод Клауса. Недостатки метода: высокие температура процесса (до 1350° C), капитальные и эксплуатационные затраты, низкая степень конверсии H₂S (95-97%), наличие вредных выбросов в окружающую среду, отсутствие возможности получения водорода [1,2].

Метод Клауса описывается суммарным уравнением химической реакции

$$2H_2S + SO_2 = 3/n S_n + 2H_2O + Q$$
 ккал/моль,

где n =2-8 - количество атомов серы в молекуле, зависящее от температуры реакции. Метод осуществляется в два этапа: на первом поток кислого газа подается в печь, где смешивается с воздухом и сжигается, при этом происходит окисление $1/3~H_2S$ до SO_2 при температуре до 1400^0C :

$$H_2S + 3/2 O_2 = H_2O + SO_2 + (124-138)$$
 ккал

На втором, каталитическом - оставшийся H_2S реагируют с SO_2 при температуре до $350^{0}C$:

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3/n S_n + 22,2$$
 ккал

Степень превращения сероводорода достигает 95%. В этих процессах водород связывается с образованием воды и исключается возможность его получения. Ранее проведенные исследования показали принципиальную техническую возможность НККС с

получением водорода и серы, что позволит увеличить эффективность производства за счет снижения температуры процесса (0-40°C), упрощения технологии, повышения степени превращения, получения дополнительного товарного продукта – водорода.

Учитывая высокое содержание H₂S в газе и наличие действующих установок по гидроочистке углеводородов от сернистых соединений водородом, в качестве объекта для внедрения технологии НККС определен Астраханский комплекс. Гидроочистку жидких углеводородов проводят водородсодержащим газом (ВСГ - смесь углеводородных газов и водорода) с установки каталитического риформинга. Потребность в ВСГ составляет более 2475 тонн в расчете на 100 % водород или 27,72 тыс. м³. При этом образуется около 12,3 тыс. тонн H₂S практически без примесей оксидов, который направляют на переработку методом Клауса. Водород при этом теряется, связывается с кислородом с образованием воды.

По разработанной технологии H_2S направляют в каталитический реактор, где на поверхности катализатора из нержавеющей стали марки 12X18H10T при температуре от 0 до $40^{\circ}C$ протекает реакция конверсии сероводорода по уравнению:

$$2 \text{ H}_2\text{S} = 2 \text{ H}_2 + \text{S}_{2(\text{ra}_3)}$$

1.1 Маркетинговая информация по водороду и сере

Сфера применения водорода чрезвычайно широка (химия и нефтехимия, металлургия, пищевая, стекольная, электронная, электротехническая промышленность). Он используется в ДВС, газовых турбинах и топливных элементах. Его получают физическими, электрохимическими и химическими способами [3,4]. До 86% полученного объема водорода в России приходится на каталитическую конверсию природного газа, около 10% — на электролиз. Объем мирового производства водорода оценивается в 55-58 млн.т. Доля России составляет примерно 8%. За последние годы заметно выросла доля водорода, производимого на нефтеперерабатывающих предприятиях. В отличие от других промышленных газов водород в России практически не является товарным продуктом: чаще всего он вырабатывается и используется на одном и том же предприятии. Около 560 тыс. т (13%) водорода расходуется на получение метанола. Доля потребления водорода в переработке нефти составляет 22%, он используется, в основном, в гидрогенизационных процессах для очистки углеводородов от соединений серы.

Проведенный маркетинговый анализ показал, что стоимость водорода марки А (ГОСТ 3022-80) колеблется в интервале 250 (240-300) руб/м 3 с НДС, марки Б и В (ТУ 2114-016-7 8538315-2008) – 1500-2400 руб/м 3 с НДС. Рекомендованные цены на товарный

водород марки A (ГОСТ 3022-80) с учетом конкурентоспособности на внутреннем рынке могут составить 250 руб/м³ с НДС.

Товарная газовая сера является побочной продукцией Астраханского ГПЗ. Ключевыми потребителями серы в России являются компании, выпускающие фосфорные минеральные удобрения — «Еврохим», «Фосагро», «Уралхим» и серную кислоту [5]. Чистая элементарная сера используется в резиновой, фармацевтической, спичечной промышленности, а также в сельском хозяйстве. Перспективным направлением применения серы является производство инновационных строительных материалов для возведения промышленных объектов, а также для прокладки дорог: серный цемент, серобетон и сероасфальтобетон. Стройматериалы с добавлением серы обладают высокими прочностными характеристиками, повышенной износо-, корозионно- и химической стойкостью, низкой водопроницаемостью, большой устойчивостью к резким перепадам температур и экологически безопасны. Эти выводы сделаны на основе опыта применения этих материалов, начиная еще с 1970-х годов, в США, Канаде, Франции и Польше. Сегодня серобетон и серный цемент активно используются в Японии и Южной Корее.

1.2 Мощность производства и номенклатура намечаемой к выпуску продукции

Указанные мощности по товарной продукции обусловлены принятой производительностью пилотной установки. Режим работы производств — непрерывный. Число рабочих дней в году — 350. При производительности установки по перерабатываемому сероводороду 35 тыс. м³/ год или 53,13 т/год мощность по выпускаемой продукции составляет:

- водород (с учетом общего выхода по водороду 97.5%) 3.05 т/год;
- сера газовая (с учетом выхода по сере $\sim 97.0 \%$) -48.5 т /год.
- серопродукт серосодержащий оксид алюминия (с содержанием 15 % серы) 6,7 т/год.

1.3 Аппаратурно-технологическая схема установки НККС

Аппаратурно-технологическая схема установки НККС приведена на рисунке 1.1. Сероводород с давлением 2,0 МПа подается в каталитический реактор поз. R1, заполненный катализатором из металлической стружки стали 12X18H10T. Выходящие из реактора газы (смесь сероводорода, водорода и серы) поступают в один из двух адсорберов серы поз. К2, заполненных оксидом алюминия. После адсорбера реакционные газы делятся на два потока:

- основной поток циркуляционным компрессором поз. Кц3 возвращается в каталитический реактор (поз. R1);
- продукционный поток направляется на очистку от сероводорода в абсорбер поз. К4.

Газ, поступающий в абсорбер поз. К4, содержит около 80% водорода и 20% сероводорода. Абсорбер поз. К4 орошается регенерированным раствором ДЭА (с остаточным содержанием H₂S около 1,5% масс. и содержащий до 40% масс. ДЭА). Выходящий из абсорбера газ содержит в основном водород, а также капли ДЭА и проскочившие пары сероводорода и серы. Для очистки от примесей газ последовательно проходит абсорбер поз. К5, орошаемый свежим/регенерированным раствором ДЭА, и один из осущителей поз. Ф6, заполненных силикагелем. Очищенный от примесей серы и сероводорода и осущенный продукционный газ содержит 99,9% водорода. После насыщения сорбента парами серы проводится его регенерация. Для этого адсорбер отключают от технологической линии (работает второй адсорбер) и при сбросе давления продувают аппарат азотом.

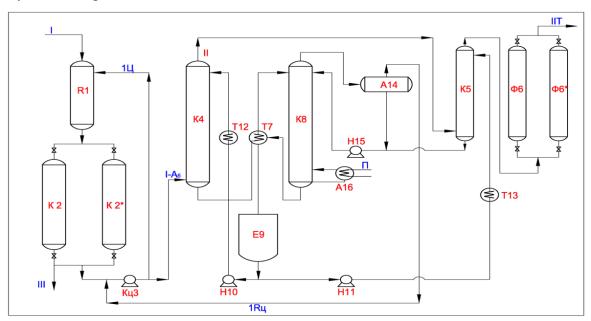


Рисунок 1.1 - Аппаратурно-технологическая схема установки НККС с получением водорода и серы (серосодержащего продукта)

I – сероводород исходный; 1-Цк – смесь сероводорода и водорода на циркуляцию; I-Аб – смесь водорода и сероводорода на абсорбцию; 1-Rц – сероводород на рецикл;

II- водород после очистки от сероводорода; II-T – водород товарный;

III – сера товарная; П - пар. R1- каталитический реактор;

К2- адсорбер газообразной серы; Кц3 – циркуляционный компрессор;

К4 – абсорбер сероводорода; К5 – абсорбер очистки водорода;

Ф6- аппарат для сушки водорода; Т7 – теплообменник; К8- десорбер сероводорода; Е9- емкость накопитель раствора ДЭА; H10,H11, H15 – насосы для перекачки раствора ДЭА;

Т12, Т15 – холодильники; А14 – дефлегматор; А16 – рибойлер

Выделившиеся пары серы улавливают в конденсаторе. Отводимые из абсорберов поз. К4 и К5 насыщенные растворы ДЭА поступают в десорбер поз. К8. Десорбция проводится при атмосферном давлении. Необходимое тепло подается в куб колонны — обогрев глухим паром. Газы, а также пары, капли и брызги ДЭА, отводимые из десорбера поз. К8, поступают в дефлегматор поз. А14. Уловленные капли и брызги, а также сконденсированные пары отводятся в рефлюксную емкость откуда насосом поз. Н15 подаются в виде флегмы в верхнюю часть десорбера поз. К8. Газ после дефлегматора поз. А14 подается в циркуляционный компрессор поз. Кц3. Кубовая жидкость из десорбера, содержащая не более 1,5 % масс. сероводорода, через теплообменник поз. Т7 (для подогрева насыщенного раствора ДЭА) собирается в сборнике поз. Е9. Из сборника поз. Е9 жидкость (раствор ДЭА) насосами поз. Н10 и Н11 через охладители поз. Т12 и Т13 подается на орошение абсорберов поз. К4 и К5. Насыщенный влагой силикагель периодически продувается горячим азотом. Газы регенерации, содержащие в основном азот, направляются на сжигание на факельную установку. В таблице 1.1 приведена характеристика технологического оборудования для пилотной установки.

Таблица 1.1 - Перечень и краткая характеристика технологического оборудования

№	Поз.	Наименование	Кол-	Краткая	Политополито	Macca,
Π/Π	1103.	паименование	во	характеристика	Примечание	ΚΓ
			Ст	андартное оборудован	ие	
1	Кц	Компрессор	2 ед.	$Q=50 \text{ m}^3/\text{y};$		
1	Κц	циркуляционный	2 СД.	Р=2,1 МПа (абс.)		
2	•	Центробежный насос для пере- качки раствора ДЭА	3 ед.	Q=0,8 м ³ /ч; H=10 м	Электродвигатель мощностью 1,0 кВт. Режим работы: непрерывно- циклический	
3		Трубы бесшовные	205 м	Д32		
4		Трубы бесшовные	100 м	Д32	Для обвязки установки с гидроочисткой	
5		Кран шаровый	20.ед.	Д32		
6		Вентили	8 ед.	Д32		

7		Фланцы	40 ед.	Д32		
			Нес	стандартное оборудова	ние	
		Каталитический		Д=0,25 м; Н=0,5 м;	Ст 12Х18Н10Т.	
9	P1		1	$V=0,0245 \text{ m}^3,$	Разовая загрузка	20,4
		реактор		Р=2,0 МПа (абс.)	катализатора – 6,5 кг	

Продолжение таблицы 1.1

№	Пол	Harris	Кол-	Краткая	Потоголого	Macca,
п/п	Поз.	Наименование	во	характеристика	Примечание	КГ
					Ст 12Х18Н10Т.	
		Адсорбер		Д=1,0 м; Н= 3,75 м;	Загрузка сорбента –	
10	К2	газообразной	2	$V=2,94 \text{ m}^3,$	1080 кг	998,8
		серы		Р=2,0 МПа (абс.)	(межрегенерационный	
					период 12 часов)	
		1 5 com 5 cm		Д=0,4 м; Н=4 м;	Ст 12Х18Н10Т. Объем	
11	К4	Абсорбер	1	$V=0.5 \text{ m}^3,$	абсорбента – 0,23-0,25	195,0
		сероводорода		Р=2,0 МПа (абс.)	M^3	
		Абсорбер		Д=0,3 м; Н=2 м;		
12	К5	очистки	1	$V=0,14 \text{ m}^3,$	Ст 12Х18Н10Т.	76,6
		водорода		Р=2,0 МПа (абс.)		
13	Ф6	Осушитель	2	Д=0,25 м; Н=2м;	Ст 12Х18Н10Т	156,8
13	Ψ0	водорода	2	V=0,09м ³ ; $P=1,9$ МПа	CI IZAIBIIIUI	130,8
14	Т7	Теплообменник	1	Д ₁ =0,20 м; Д ₂ =0,18 м,	Ст 12Х18Н10Т	45,8
14	1 /	теплоооменник	1	L=1 м;	CI 12A18HI01	43,0
15	К8	Десорбер	1	Д=0,4 м; Н=4 м;	Ст 12Х18Н10Т. Объем	192,0
13	No	сероводорода	1	$V=0,5 \text{ M}^3$	абсорбента $-0,25 \text{ м}^3$	192,0
		Емкость		Д=1,0 м; Н=1,5 м,		
16	E9	накопитель	1	$V=1,17 \text{ m}^3$	Ст 12Х18Н10Т	254,0
		раствора ДЭА		v-1,1/M		
17	T12,13	Холодильник	2	Д ₁ =0,20 м; Д ₂ =0,18 м	Q=500 дм ³ /ч,	94,8

				L=1 м	Ст 12Х18Н10Т	
18	A14	Дефлегматор	1	Д ₁ =0,20 м; L=0,5 м;	Ст 12Х18Н10Т	25,0
19	A16	Рибойлер	1		Ст 12Х18Н10Т	25,0
20	Т8	Теплообменник нагрева азота		Д ₁ =0,50 м; L=1,0 м со змеевиком (Д=0,02 м; L=30 м)	Ст 12Х18Н10Т	63,2

1.4 Основные технологические параметры процессов НККС

Основные технологические параметры процессов приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Основные технологические параметры процессов

			Допустимые пределы
No	Наименование стадии процесса, потоков и	Ед.измере-	изменения
Π/Π	показатели режима	ния	технологических
			параметров
1	2	3	4
1	Каталитическая конверсия сероводорода		
1.1	Содержание кислорода в исходном сырье (сероводороде), не более	% масс.	0,05
1.2	Температура процесса конверсии сероводорода	⁰ C	5 - 30
1.3	Давление процесса конверсии сероводорода	МПа (абс.)	2,0 – 3,0
1.4	Кратность циркуляции	раз.	1000
1.5	Общая степень превращения сероводорода	%	70-80
2	Адсорбция газообразной серы		
2.1	Температура адсорбции серы	⁰ C	5 - 30
2.2	Давление процесса адсорбции серы	МПа (абс.)	2,0 – 3,0
2.3	Содержание серы в насыщенном сорбенте	масс. %	5 - 8
2.4	Содержание серы в регенерированном сорбенте	масс. %	0,3 - 0,6
3	Абсорбция сероводорода из		

			Допустимые пределы
No	Наименование стадии процесса, потоков и	Ед.измере-	изменения
п/п	показатели режима	ния	технологических
			параметров
	водородсодержащей газовой фазы		
	раствором ДЭА		
3.1	Температура процесса абсорбции	⁰ C	10 - 30
3.2	Давление процесса абсорбции	МПа (абс.)	2,0 – 3,0
	Состав исходного раствора		
3.3	ДЭА	Macc. %	38 - 42
3.3	H_2S	Macc. 70	1,4 - 1,5
	H_2O		остальное

Продолжение таблицы 1.2

№ п/п	Наименование стадии процесса, потоков и показатели режима	Ед.измере-	Допустимые пределы изменения технологи- ческих параметров
3.4	Состав насыщенного раствора абсорбента ДЭА H ₂ S H ₂ O	% масс.	34 – 35 13,0 - 13,8 Остальное
4	Очистка и сушка водорода		
4.1	Состав влажного водорода H_2 H_2S H_2O	% масс.	78 - 80 1,6 - 1,9 остальное
4.2	Содержание водорода	% об.	99,9
4.3	Температура процесса очистки (абсорбции) и сушки	⁰ C	10 - 30
4.4	Концентрация ДЭА в поступающем растворе	% масс.	38 - 42
4.5	Соотношение ДЭА/сероводород	кг/кг	1/0,3
4.6	Давление процесса очистки водорода	МПа (абс.)	2,0 – 3,0
4.7	Температура регенерации SiO ₂	$^{0}\mathrm{C}$	200 - 300
5	Десорбция сероводорода из раствора ДЭА		
5.1	Температура процесса десорбции	$^{0}\mathrm{C}$	110 - 120
5.2	Давление процесса десорбции	МПа (абс.)	0,09 - 0,11
5.3	Состав насыщенного раствора ДЭА ДЭА H ₂ S H ₂ O	% масс.	34 - 35 13,0 - 13,8 Остальное
5.4	Состав регенерированного раствора ДЭА ДЭА H_2S H_2O	% масс.	39,0 - 39,7 1,4 - 1,5 остальное

Продолжение таблицы 1.2

№ п/п	Наименование стадии процесса, потоков и показатели режима	Ед.измере- ния	Допустимые пределы изменения технологи- ческих параметров
6	Десорбция серы		
6.1	Содержание серы в адсорбенте (серопродукте)	% масс.	5 - 8
6.2	Остаточное содержание серы в регенерированном сорбенте	% масс.	0,3 - 0,6
6.3	Температура азота, поступающего в десорбер	₀ C	145 - 155

Проведение технологических процессов с соблюдением вышеприведенных требований по интервалу параметров позволит обеспечить степень конверсии сероводорода не ниже 70% и получить товарный водород, серу или серосодержащие продукты.

1.5 Расход реагентов, материалов и энергоресурсов

Суточные и годовые расходные нормы сырья, реагентов и материалов для переработки сероводорода приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Расходные нормы сырья, реагентов и материалов

			Количество, кг			
№ п/ п	Наименование сырья	Ед.	ГОСТ, ТУ	сутки	1-ый год	2-ой и последу ющие годы
1	Сероводород	КГ	Продукт газоочистки (кислые газы)	151,8	53130	53130
2	Катализатор, стружка нержавеющей стали	КГ	ГОСТ 2590-2006	6,5*/1,3**	461,5	455

	12X18H10T					
3	ДЭА	КГ	ТУ 2423-004- 78722668-2010	213*/1,25**	650,5	437,5

Продолжение таблицы 1.3

				Кол		
	Наименование	Ед.				2-ой и
№		ГОСТ, ТУ	CVTVI	1-ый год	после-	
	сырья изм		сутки	1-ыи год	дующие	
						годы
4	Оксид	ICE	Ty 2163-	1080*/16,6**	7139,0	5810
4	алюминия	КГ	002098708430-2008	1080 1000	7139,0	3610
5	Силикагель	КГ	ГОСТ 3956-76	0,8	280,0	280,0
6	Азот	КГ	ГОСТ 9293-74	14,2	4970,0	4970,0

Примечание: * – разовая загрузка, ** – ежесуточная загрузка.

Потребность производства в воде и энергетических средствах на технологические нужды приведена в таблице 1.4.

Таблица 1.4 - Потребность в энергоресурсах и паре

№	Наименование	Ед.	Колич	нество
п/п		измерения	сутки	год
1	Электроэнергия	кВт∙ч	102	35700,0
2	Пар	КГ	295	103250,0
3	Вода	M ³	2,7	945,0

1.6 Финансово-экономическая оценка эффективности инвестиций в создание производства по переработке сероводорода

Методической основой проведения расчетов являются [6,7]. Оценка экономической эффективности проекта выполнена методом расчета чистого денежного потока от вновь создаваемого производства по выпуску водорода, серы и серосодержащего продукта, использующего в качестве сырья сероводород с установок гидроочистки действующего производства на Астраханском ГКМ.

Согласно данным, предоставленным ООО «Газпром добыча Астрахань», годовой объем сероводорода, получаемого при гидроочистке жидких углеводородов, составляет около 42 000 т/год (27 670 тыс. м³/год). Для проведения расчетов мощность пилотной установки по переработке сероводорода принимается 53,13 т/год (35,0 тыс. м³/год). При переработке такого количества сероводорода по предлагаемой технологии может быть

получено 3,05 т/год водорода (технический, марка А, ГОСТ 3022-80), 49,5 т/год товарной серы (техническая, ГОСТ 127.1-93) и 6,7 т/год серопродукта на базе оксида алюминия с содержанием 15% серы. Согласно проведенным результатам маркетинговых исследований стоимость реализации гранулированной/комовой серы производства ОАО «Газпром добыча Астрахань» на внутренний рынок составляет 4,36 руб./кг. Стоимость водорода марки «А» (99,99 % основного вещества) по ГОСТ 3022-80 принята в размере 2300 руб./кг. Стоимость серосодержащего продукта рассчитана затратным методом с учетом 20%-ой рентабельности и составляет 50 руб./кг. В таблице 1.5 приведены прогноз объемов производства и выручки от реализации продукции.

Таблица 1.5 - Прогноз объемов производства и выручки от реализации продукции

№ п/п	Наименование продукции	Ед. изм.	Цена ед. изм., руб.	Годовой объем производства	Выручка, тыс. руб.
1	Водород технический, марка А	КГ	2300,0	3049,3	7013,28
2	Сера техническая	КГ	4,36	49489,8	215,78
3	Серопродукт SxAl ₂ O ₃ , содержание серы 15%	КГ	50,0	6685,0	334,25
	Итого				7563,30
	Итого с НДС				8924,70

Для создания пилотной установки НККС необходимы инвестиционные затраты на приобретение стандартного и изготовление нестандартизированного оборудования, строительство трубопроводов для соединения установки с узлом гидроочистки жидких углеводородов и внутренней обвязки оборудования, монтаж технологического оборудования и прочие работы. В таблице 1.6 приведены совокупные инвестиционные затраты на создание пилотной установки НККС на Астраханском ГКМ.

Таблица 1.6 - Совокупные инвестиционные затраты, тыс. руб.

Статьи затрат	Капитальные вложения	Оборотный капитал	Всего
Строительные работы	813,14		
Монтажные работы	578,66		
Оборудование	1740,14		
Прочее	406,56		
Итого без НДС	3538,49	506,76	4045,26
в т.ч. возвратные суммы	6,22		6,22
НДС	636,93		636,93
Итого с НДС	4175,42	506,76	4682,19

Расчет амортизационных отчислений по группам основных средств приведен в таблице 1.7.

Таблица 1.7 - Амортизационные отчисления, тыс. руб.

	Наименование		Балансовая	Срок		
No	групп	Код ОКОФ	стоимость	-	Коэффициент	Амортизация,
п/п	основных	код ОкОФ	основных	службы,	отчислений	тыс. руб./год
	средств		средств	лет		
1	Пилотная	1429111170	2824,82	10	0,1	282,48
1	установка	1127111170	2021,02	10	0,1	202,10
2	Оборудование	142911160	283,08	10	0,1	28,31
2	энергетическое	142911100	203,00	10	0,1	20,31
3	Технологические	142949134	424,62	10	0,1	42,46
	трубопроводы	1127 17134	12 1,02	10	J.,1	12,40
	Итого		3532,52			353,25

Потребность и затраты на приобретение сырья и материалов для производства товарной продукции приведены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 - Потребность и затраты на сырье и материалы

No	Наименование	Еп	Цена ед. Ед. изм.,	Потребное количество		Сумма, тыс. руб.	
п/п	показателей	изм.	руб. без НДС	без 1-ый 2-ой и последующие		1-ый год	2-ой и последующие годы
1	Сероводород (продукт гидроочистки)	КГ	0,17	53130	53130	9,03	9,03
2	Катализатор - стружка нержавеющей стали 12X18H10T, ГОСТ 2590-2006	КГ	185,0	461,5	455	85,38	84,18
3	ДЭА, ТУ 2423-004- 78722668-2010	КГ	59,7	650,5	437,5	38,83	26,12
4	Оксид алюминия, ТУ 2163-002098708430- 2008	КГ	67,0	7139	5810	478,31	389,27
5	Силикагель, ГОСТ 3956-76	КГ	52,0	280	280	14,56	14,56
6	Азот, ГОСТ 9293-74	КГ	48,0	4970	4970	238,56	238,56
7	Транспортные расходы, 10 %					85,6	75,3
	Итого					950,2	837,0

Потребность и затраты на энергетические и водные ресурсы для производства товарной продукции составляют около 280-300 тыс. руб. в год. Итоговые затраты по труду составляют 4750 тыс.руб. в год.

Для расчета коммерческой эффективности проекта учитывались: налог на имущество (2,2 % от среднегодовой стоимости); налог на прибыль - 20 %; налог на добавленную стоимость - 18 % от выручки. Норма дисконта принята в размере 10% (0,1). Сводные показатели экономической эффективности инвестиций в реализацию проекта создания пилотной установки НККС на ГПЗ приведены в таблице 1.9.

Таблица 1.9 - Сводные технико-экономические показатели проекта

Наименование показателей	Ед. изм.	Значение показателей
1. Мощность производства		
- водород	кг/год	3049,3
- cepa	кг/год	49489,8
- серопродукт	кг/год	6685,0
2. Выручка	тыс. руб/год	7563,3
- водород	//	7013,3
- cepa	//	215,8
- серопродукт	//	334,3
3. Общая численность работающих	чел.	6
4. Инвестиции (с НДС)	тыс. руб.	4682,2
5. Стоимость основных производственных фондов	млн. руб.	3532,5
6. Продолжительность строительства	лет	1
7. Период эксплуатации	лет	10
8. Производственные затраты	тыс.руб./год	6266,3
9. Чистая прибыль - среднегодовая	тыс. руб.	714,4
- за расчетный период	//	7144,2
10. Чистый дисконтированный доход	//	2600,6
11. Срок окупаемости капитальных вложений		
- от момента начала строительства	лет	4,9
- с учетом дисконта (10%)	//	6,3
12. Индекс доходности инвестиций	отн. ед.	2,5
- с учетом дисконта	//	1,6
13. Внутренняя норма доходности	%	22,2

Проект характеризуется достаточно высокими показателями экономической эффективности. Чистый дисконтированный доход за 10 лет может составить около 2,6 млн. руб. при инвестиционных затратах 4,68 млн. руб.

2 Разработка эффективных технологий комплексного освоения петротермальной энергии

Запасы геотермальной энергии распределены на территории России неравномерно, наиболее значительные ресурсы высокого и среднего потенциала имеется в Северо-Кавказском, Западно-Сибирском и Дальневосточном регионах [8]. В целом по стране имеются хорошие перспективы использования геотермальной энергии, но в настоящее время эти ресурсы задействованы неоправданно слабо. Создание новых эффективных технологий позволит отчасти решить данную проблему.

До 99% из всех пригодных для использования геотермальных ресурсов приходится на петротермальные ресурсы [9]. Петротермальной энергией принято называть тепло, сосредоточенное в скелетах водовмещающих горных пород и в практически непроницаемых горных породах [10]. Для освоения этих ресурсов необходимы энергоэффективные технологические решения. В мировой практике в основном используется энергия гидрогеотермальных ресурсов – для получения электроэнергии на геотермальных электростанциях, В системах теплоснабжения И производственных процессах [11-17]. Дальнейшее эффективное освоение ресурсов геотермальной энергии связано с освоением петротермальных ресурсов. Приведенные далее разработанные технологии освоения тепла сухих горных пород различного потенциала будут способствовать более масштабному и эффективному освоению геотермальной энергии.

2.1 Освоение тепла сухих горных пород низкого потенциала

Полное и экономически эффективное использование низкопотенциального геотермального тепла в системах теплоснабжения практически не осуществимо без применения теплонасосных установок [18]. Эффективность применения теплового насоса проявляется в сравнительном анализе с традиционными системами теплоснабжения. Сравнительная оценка вредных выбросов от различных источников тепла в течение отопительного периода показывает, что переход на теплонасосное теплоснабжение позволяет резко (в 3-8 раз) сократить вредные выбросы [19]. При отсутствии на небольших глубинах грунтовой или слаботермальной воды в ТНУ малой мощности можно использовать теплоту грунта земли. Этот экологически чистый источник тепла достаточно широко применяется во многих странах мира. Для отбора такого тепла служат грунтовые теплообменники. Использование ТНУ, в которых в качестве источника

теплоты используется тепло сухих горных пород низкого потенциала, позволит обеспечить децентрализованных потребителей малой мощности необходимой тепловой энергией. В мире более половины общей мощности геотермальных тепловых систем приходится на системы с использованием низкопотенциальной геотермальной воды или верхних слоев земной коры. Для широкой реализации теплонасосных систем теплоснабжения с СТО необходимо разработать оптимальные конструкции теплообменников, исследовать вопросы взаимного влияния теплового насоса и грунтового теплообменника и оптимизировать режимы эксплуатации всей установки.

2.1.1 Оценка тепломассопереноса в СТО по съему тепла с горной породы

Для оценки тепломассопереноса в СТО, разработана математическая модель, позволяющая определить профили температуры теплоносителя по его высоте. После некоторых математических выкладок получены выражения для профилей температуры теплоносителя в круговом и кольцевом зазорах теплообменника. Проведение оптимизационных расчетов с использованием разработанной математической модели и программного обеспечения дало возможность количественной оценки теплосъема при различных параметрах системы. Основные этапы проведенного исследования можно отобразить с помощью блок-схемы, представленной на рисунке 2.1.

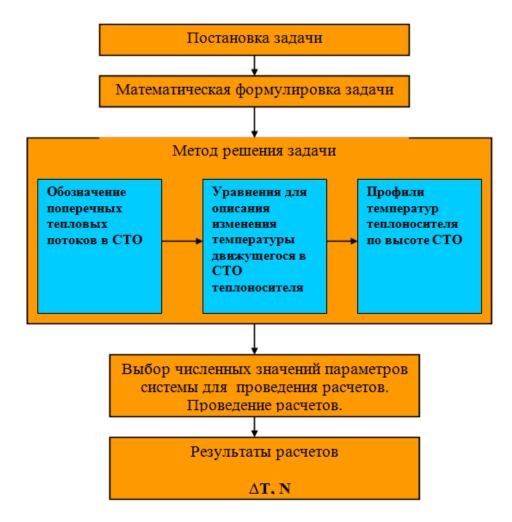
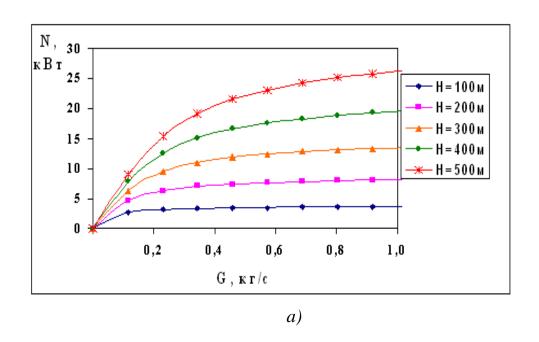


Рисунок 2.1 - Блок-схема теплового расчета СТО

На рисунке 2.2~(a,b) приведены зависимости извлекаемой тепловой мощности N от массового расхода теплоносителя G для различных глубин H теплообменника.



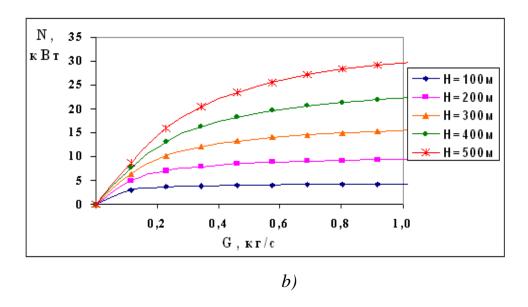


Рисунок 2.2 - Зависимости теплосъема от расхода теплоносителя при различных значениях глубины скважинного теплообменника

a)
$$R_1^i = 51,5$$
 mm; $R_1^e = 57$ mm; $R_2^i = 18$ mm; $R_2^e = 21$ mm
b) $R_1^i = 100,5$ mm; $R_1^e = 109,5$ mm; $R_2^i = 39,5$ mm; $R_2^e = 44,5$ mm

Для извлечения тепла сухих горных пород низкого потенциала необходимо обеспечивать малые расходы теплоносителя. Так для глубин теплообменника H=100, 200 м наиболее оптимальным является расход воды G=0,5-0,6 кг/с, дальнейшее увеличение расхода не приводит к существенному росту извлекаемой тепловой энергии. Увеличение глубины теплообменника приводит и к увеличению значения оптимального расхода, так при H=400 м значение оптимального расхода может колебаться в пределах G=0,7-0,9 кг/с. Окончательный выбор эксплуатационных характеристик системы по съему низкопотенциального тепла сухих горных пород зависит от технико-экономического обоснования с учетом капитальных и эксплуатационных затрат.

2.1.2 Технологическая схема тепло- и горячего водоснабжения с отбором тепла сухих горных пород низкого потенциала

На рисунке 2.3 представлена разработанная схема тепло- и горячего водоснабжения с отбором тепла сухих горных пород.

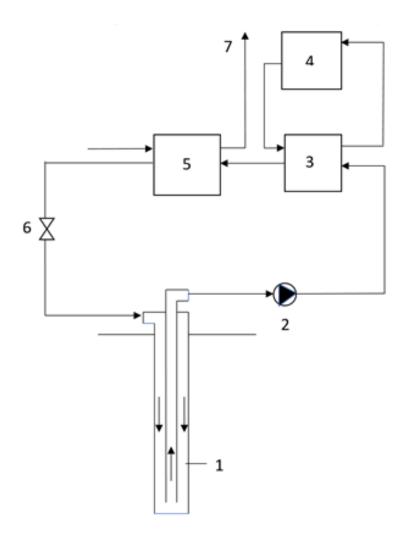


Рисунок 2.3 - Технологическая схема тепло- и горячего водоснабжения с отбором тепла сухих горных пород

1 — скважинный теплообменник; 2 — компрессор; 3 — конденсатор; 4 — система низкотемпературного отопления; 5 — охладитель; 6 — дроссельный клапан; 7— на горячее водоснабжение

В качестве рабочего тела в такой системе предложено использование озонобезопасных низкокипящих рабочих агентов нового поколения, обладающих хорошими теплофизическими и термодинамическими показателями. Низкокипящий жидкий теплоноситель опускается по межтрубному кольцевому пространству СТО (1) и отбирает тепло от окружающей горной породы, далее в нагретом состоянии поднимается по внутренней теплоизолированной колонне СТО. На поверхности рабочее тело в состоянии перегретого пара сжимается компрессором (2) до давления, которому соответствует более высокая температура насыщения, и поступает в конденсатор (3), где отдает воде системе теплоснабжения (4) теплоту перегрева и конденсации. В охладителе (5) температура рабочего агента снижается до более низкого значения за счет передачи тепла нагреваемой воде (7). В дросселе (6) параметры теплоносителя доводятся до

исходных значений, цикл повторяется. Использование низкокипящего рабочего агента в такой системе избавляет от необходимости установки испарителя на поверхности.

2.2 Освоение тепла сухих горных пород высокого потенциала

Освоение тепла сухих горных пород высокого потенциала возможно также с использованием глубоких скважинных теплообменников. Проведена оценка эффективности съема тепла сухих горных пород глубокими СТО с проведением теплового и гидравлического многовариантных расчетов. Выражения для тепловых потоков для такого теплообменника получены с учетом теплового сопротивления, оказываемого температурным пристеночным слоем, образующимся на поверхностях труб. Толщины его зависят от числа Нуссельта для трубы и кольца [20]. При проведении многовариантных расчетов толщины пристеночного слоя при различных скоростях движения теплоносителя составили десятые доли миллиметра.

На циркуляцию воды по СТО теряется некоторая энергетическая мощность, с увеличением высоты СТО ее значения будут расти. Поэтому при расчете глубоких СТО необходимо учитывать затраты энергии на циркуляцию теплоносителя. Общие по кольцевому зазору и внутренней трубе СТО потери давления на трение рекомендуется определять с использованием формулы Дарси-Вейсбаха.

В таблице 2.1 приведены значения прироста температуры и полезной извлекаемой мощности по высоте глубокого СТО при различных значениях объемного расхода теплоносителя.

Таблица 2.1 - Прирост температуры ΔT и извлекаемая тепловая мощность N в глубоких скважинных теплообменниках

	Q, m³/cyt											
Н,	200	200 500 700 1000 1300 1500 2000										
M		ΔT, °C										
		N, MBT										
2000	20,6	9,9	7,4	5,3	4,1	3,6	2,7					
2000	0,2	0,24	0,24	0,24	0,21	0,19	0,10					
3000	37,8	20,4	15,4	11,2	8,8	7,7	5,8					

	0,37	0,49	0,51	0,51	0,49	0,45	0,32
4000	55,8	33,5	25,7	18,9	14,9	13,2	10,1
4000	0,54	0,81	0,86	0,88	0,86	0,82	0,65
5000	73,2	48,5	38,1	28,6	22,7	19,9	15,3
3000	0,71	1,17	1,27	1,33	1,32	1,28	1,08

Полученные результаты указывают на возможность получения до 1 МВт и более тепловой мощности с использованием глубокого скважинного теплообменника.

Использование глубоких СТО возможно и для дополнительного нагрева низкопотенциальных термальных вод, располагающихся на сравнительно небольшой глубине. Такие воды, как правило, имеют низкую минерализацию и после дополнительного нагрева за счет съема тепла с окружающей горной породы при выходе из теплообменника, могут быть направлены на нужды потребителей. Установка глубоких СТО требует значительных капитальных затрат, связанных с бурением скважин. Один из способов решения этой проблемы был предложен в работе [21]. Авторами предложено использование их для нагрева пресной воды артезианских водоносных горизонтов. При этом предлагается использование для этих целей старого фонда законсервированных скважин выработанных нефтяных месторождений, что позволит сократить затраты, связанные с бурением скважин.

2.2.1 Петротермальная циркуляционная система с горизонтальными скважинами

Более эффективное освоение тепла сухих горных пород высокого потенциала возможно с использованием циркуляционных систем. Для более интенсивного и экономически выгодного извлечения петротермального тепла в горной породе необходимо создать большую площадь теплоотдачи, а также обеспечивать закачку, циркуляцию и извлечение теплоносителя. Применение ПЦС с горизонтальными скважинами и гидроразрывом горной породы позволит более эффективно осваивать запасы петротермальной энергии. На рисунке 2.4 приведена схема петротермальной циркуляционной системы, состоящая из нагнетательной и добычной скважин, пробуренных с одной площади. Гидравлическая связь в представленной циркуляционной системе с горизонтальными скважинами осуществляется за счет бурения нагнетательной и добычной скважин с одной площади и последующим гидроразрывом пласта с образованием системы трещин в массиве.

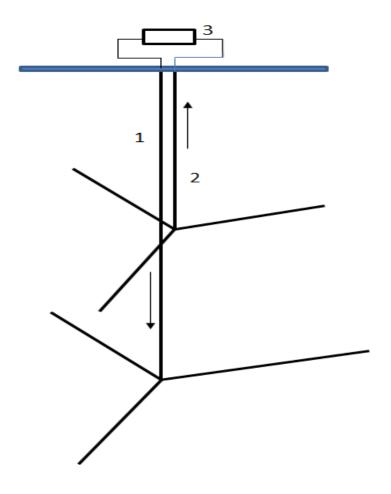


Рисунок 2.4 - Технологическая схема ПЦС с горизонтальными скважинами 1-нагнетательная скважина; 2 –добычная скважина; 3-потребитель тепла

Результаты проведенных ранее многовариантных расчетов для случая с одним горизонтальным стволом с использованием разработанной математической модели показали, что правильно подобранные параметры таких систем обеспечивают эффективную их работу по извлечению тепла на долгие годы (30 лет и более).

Аналитические выкладки позволяют определить количество теплоты, сосредоточенное в горном массиве, охваченном фильтрацией теплоносителя. Согласно проведенным оценочным расчетам значения извлекаемой тепловой мощности при различных значениях параметров системы с тремя горизонтальными стволами приведены в таблице 2.2. Время работы циркуляционной системы равно 30 годам.

Таблица 2.2 - Извлекаемая тепловая мощность ПЦС N, MBт ($c_n=2.5 \, \text{Дж/(cm}^3 \cdot \text{K)}$)

	Толщина	Длина горизонтального ствола скважины, м		
Температура	коллектора, с			
горной	которого	150	200	300
породы, °С	отбирается			
	тепло, м			

130	300	3,28	5,82	13,10
	400	4,37	7,78	17,48
150	300	3,78	6,72	15,12
	400	5,04	8,96	20,16
180	300	4,54	8,06	18,15

Были проведены расчеты и для случая четырех горизонтальных стволов. Так, при толщине коллектора, с которого отбирается тепло H=400 м, температуре горной породы T=130°C, длине горизонтального ствола скважины L=300 м значения извлекаемой тепловой мощности N=23,3MBT; при H=300 м, T=150 °C, L=300 м, N=20,2 MBT; при H=400 м, T=150 °C, L=200 м, D=11,9 D=1.

Увеличением количества горизонтальных стволов можно добиться прироста значений извлекаемой тепловой энергии, однако, следует понимать, что затраты на бурение скважин являются существенной составляющей таких проектов и могут составлять до 80 % всех затрат. Проведенные расчеты показали, что наиболее оптимальной является схема с тремя горизонтальными стволами.

Тепло, отбираемое от сухих горных пород в ПЦС, может быть передано низкокипящему рабочему агенту во вторичном контуре бинарной ГеоЭС [22]. Такая ГеоЭС будет состоять из первичного циркуляционного контура с отбором тепла горных пород и вторичного контура, в котором реализуется термодинамический цикл с использованием низкокипящего рабочего агента. При создании ГеоЭС главной целью является получение максимальной полезной электрической мощности при оптимальных экономических показателях. Повышение мощности достигается увеличением расхода первичного теплоносителя, циркулирующего в контуре циркуляционной системы, и оптимизацией термодинамического цикла вторичного контура. Результаты оптимизации термодинамического цикла, реализуемого во вторичном контуре бинарной ГеоЭС, и параметров первичного контура приведены в [23]. Энергетические характеристики установки рассчитаны для большого диапазона температур добываемой в первичном контуре воды и различных режимов ее работы при условии использования во вторичном контуре в качестве рабочего тела изобутана. Анализ полученных результатов показывает, что существуют оптимальные параметры работы паросиловой установки, которые зависят от температуры воды, поступающей в контур парогенератора-теплообменника.

В результате проведенных исследований получены следующие результаты:

- предложены различные технологические решения комплексного освоения тепла сухих горных пород различного энергетического потенциала и проведена оценка эффективности предложенных решений;
- разработана технологическая схема тепло- и горячего водоснабжения с отбором тепла сухих горных пород низкого потенциала в СТО. В качестве рабочего тела в такой системе предложено использование низкокипящих рабочих агентов;
- проведена оценка эффективности съема тепла сухих горных пород глубокими СТО различной высоты с проведением теплового и гидравлического многовариантных расчетов;
- предложена технология петротермальной циркуляционной системы с горизонтальными скважинами, сочетающая в себе технологию многозабойного бурения. Гидравлическая связь в такой системе осуществляется за счет бурения нагнетательной и добычной скважин с одной площади и последующим гидроразрывом пласта с образованием системы трещин в массиве. Подсчитаны значения извлекаемой тепловой энергии при различных значениях параметров системы (температура горной породы, толщина коллектора, с которого отбирается тепло, длина горизонтального ствола скважины) при количестве горизонтальных стволов в добычной и нагнетательной ее частях: а) n=3;b) n=4.

3 Регламенты использования попутных с геотермальной водой горючих газов для повышения эффективности работы энергетических систем

Россия обладает большими запасами геотермальных вод с содержанием в них сопутствующего природного газа метана. К примеру, на Северном Кавказе содержание метана в растворе геотермальных вод доходит до 60-80% [24,25]. Однако при газовом факторе геотермальных вод ниже 1-3 м³/м³ их утилизация считается нецелесообразной,

что связано с большими затратами на их сушку, синтез и сбор. По этой причине газ, освобожденный из геотермальных вод, сжигают на факеле в открытой атмосфере. В тоже время, снижение давления в наземной части геотермальных систем приводит к нарушению карбонатно-кальциевого равновесия и образованию карбонатных отложений [26] в теплообменниках согласно реакции

$$Ca (HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$
 (3.1)

В связи с этим возникает необходимость в максимальном извлечении метана из геотермальных вод с сохранением в них минимальной концентрации углекислого газа, при которой еще не будут отложения твердой фазы карбоната кальция в оборудовании геотермальных систем.

В работе [27] были представлены результаты исследований целесообразности комплексного использования энергетического потенциала геотермальных вод, включая как тепловую энергию воды, так и теплоту сгорания сопутствующих горючих газов. В результате исследований было установлено, что для ускорения дегазации воды и установления равновесной концентрации CaCO₃ в геотермальной воде целесообразно провести барботаж геотермальной воды парами конденсата, освобожденного из газовой среды. Одновременно было установлено, что обработку геотермальной воды целесообразно вести путем ввода кристаллической затравки, ускоряющей как процесс дегазации воды, так и процесс ее стабилизации [28,29].

Однако открытым остается вопрос решения задачи непрерывной эксплуатации теплообменного оборудования в случае нарушения в геотермальной воде углекислотного равновесия и образования в данном оборудовании твердых отложений карбоната кальция.

Известно, что для каждой геотермальной скважины существуют параметры воды, при которых она не растворяет и не выделяет твердую фазу карбоната кальция. Для примера на рисунке 3.1 представлена линия равновесных значений давления и температуры раствора воды скважины 27 Т (г. Махачкала, РД).

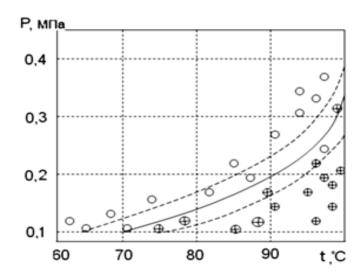


Рисунок 3.1 - Равновесные значения давления и температуры раствора воды скважины 27T (Махачкала-Тернаир, РД)

Эксплуатация теплообменника при параметрах давления и температуры геотермальной воды выше равновесной линии, с одной стороны, снижает дебит скважины, а с другой – приводит к повышению коррозионной активности воды из-за наличия в ней агрессивной углекислоты. При этом, чем выше параметры эксплуатации теплообменника от равновесной линии, тем выше коррозия оборудования. В этой зоне при эксплуатации оборудования имеет место растворение ранее образовавшихся отложений.

Эксплуатация теплообменника ниже равновесной линии приводит к отложениям карбоната кальция на его внутренней поверхности. На практике с целью исключения солеотложения на теплообменной поверхности эксплуатация теплообменников проводится при параметрах давления выше равновесного значения, что снижает эффективность использования теплообменников за счет снижения дебита скважины и коррозии его внутренней поверхности.

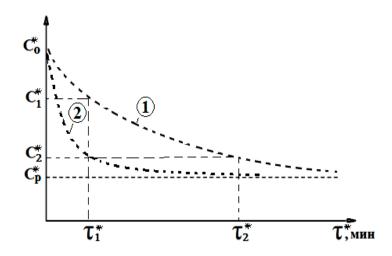


Рисунок 3.2 - Кинетические зависимости концентрации растворенного в воде газа во времени для разных площадей S^* поверхности раздела фаз

На рисунке 3.2 даются кинетические зависимости концентрации растворенного в воде газа во времени для разных площадей S^* поверхности раздела фаз. Одновременно на рисунке 3.2 также представлены кинетические зависимости концентрации растворенного в воде газа во времени для разных температур раствора воды. При этом кинетика зависимости концентраций растворенной части газов (в частности, CO_2 , CH_4) хорошо описывается экспоненциальным законом относительно времени

$$C^* = C_p^* + (C_o^* - C_p^*)e^{-\frac{S^*\beta}{V}\tau},$$
(3.2)

где C_P^* - равновесная концентрация газа при соответствующем давлении и температуре воды; C_0^* - начальная концентрация газа в воде; C_1^* и C_2^* - значения концентрации газа в растворе воды к моменту времени $\tau 1$ и $\tau 2$ для разных площадей S^* поверхности раздела фаз. В тоже время, для извлечения газа из раствора воды до необходимой концентрации C^* при разных температурах требуется различное время (рисунок 3.3). Здесь C_{P1}^* , C_{P2}^* , C_{P3}^* - равновесная концентрация газа в воде при разных температурах.

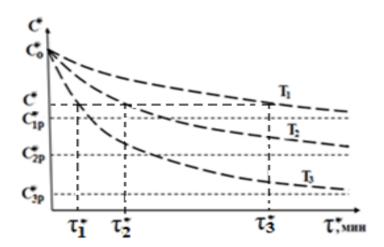


Рисунок 3.3 - Кинетические зависимости концентрации растворенного в воде газа во времени для разных температур раствора воды

Время выхода газа оцениваем исходя из (3.2)

$$\tau^* = \frac{V}{S^* \cdot \beta} \ln \frac{C_0^* - C_p^*}{(C^* - C_p^*)}$$
(3.3)

На практике при эксплуатации кожухотрубных теплообменников на скважинах геотермальных вод месторождений Кизляр, Махачкала — Тернаир (Республика Дагестан) и др. месторождений наблюдается образование отложений твердой фазы карбоната кальция, как правило, в начале теплообменной поверхности. На рисунке 3.4 представлены результаты эксплуатации кожухотрубного теплообменника на геотермальной скважине (скважина 27Т, Тернаир).

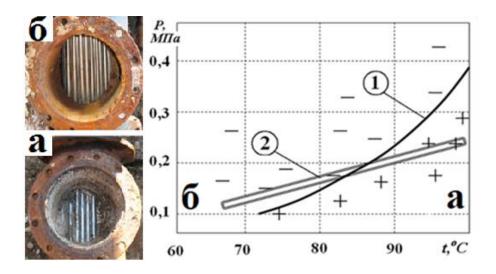


Рисунок 3.4 - Результат эксплуатации кожухотрубного теплообменника на геотермальной скважине (скв. 27Т, Тернаир): a, δ – вид трубок в начале и в конце теплообменной поверхности; нижний график - режимные параметры эксплуатации теплообменника a, δ – вид трубок в начале и в конце теплообменной поверхности; нижний график - режимные параметры эксплуатации теплообменника

Из фотографий теплообменных труб и графика видно, что чистой от отложений остается та часть теплообменника, в которой проходила охлажденная геотермальная вода. Опыты, проведенные ранее на геотермальных скважинах месторождения Махачкала-Тернаир с температурой воды в устье скважины 100 °С, показали возможность очистки ранее образовавшихся отложений карбоната кальция на теплообменной поверхности путем ее контакта с охлажденной геотермальной водой. Очевидно, что это связано с большей концентрацией углекислого газа в холодной геотермальной воде, чем в горячей. Ниже в таблице 3.1 даются значения по скорости растворения отложений СаСО3 на опытной установке, испытанной на геотермальной скважине скв. 27Т (температура воды 99 °С). Опытная установка представляла собой систему трубопроводов с вентилями для регулирования давления и скорости течения воды в ней. Характер движения воды оценивался числом Рейнольдса Re, а давление и температура воды фиксировались

манометрами и термометром [30] . Как видно из таблицы скорость растворения отложений карбоната кальция выше при высоких давлениях и больших скоростях потока воды в трубопроводах. На основе проведенных исследований можно разработать методику и устройство для непрерывной работы геотермальных систем в режиме без солеотложения.

Таблица 3.1 - Скорость растворения отложений CaCO₃ на скв. 27Т (температура воды 99 °C)

№	Re	Общее давление в системе <i>P</i> , МПа	Плотность отложений $ ho$, кг/м 3	Скорость растворения <i>v</i> , мм/сут
1	200000	0,75	2700	0,4
2	50000	0,75	2200	0,3 - 0,4
3	1500	0,75	1700	0,5
4	200000	0,55	2700	0,1 - 0,15
5	50000	0,55	2200	0,05 - 0,1
6	50000	0,45	2200	0 - 0,01

Основываясь на проведенных исследованиях, а также на учете особенностей использования геотермальных вод на практике разработана методика эксплуатации теплообменника в условиях нарушения карбонатно-кальциевого равновесия в геотермальной воде.

На рисунке 3.5 представлена схема подключения теплообменника к источнику геотермальной энергии через запорную арматуру. При закрытых задвижках 3 и 5 и открытых 4 и 6 по линии 1 геотермальная вода подается в первичный контур теплообменника и выводится по линии 2. Одновременно, при закрытых задвижках 11 и 13 и открытых 10 и 12 по линии 8 во вторичный контур противотоком подается подогреваемая вода и выводится по линии 9.

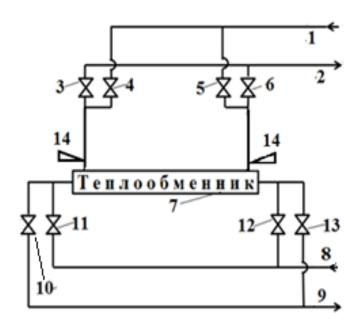


Рисунок 3.5 - Схема подключения теплообменника к источнику геотермальной энергии

На практике отложение солей карбоната кальция, в основном, наблюдается в начале теплообменной поверхности первичного контура в связи с высокой температурой геотермальной воды, при которой вода склонна к выделению из раствора твердой фазы карбоната кальция. По мере движения по тракту теплообменника раствор геотермальной воды переходит в состояние равновесия и в конце теплообменной поверхности переходит в состояние максимальной агрессии, т.е. в состояние, при котором происходит растворение ранее образовавшихся отложений, если таковые имеются. Наличие отложений в начале теплообменной поверхности первичного контура фиксируется датчиком солеотложения 14. При наличии отложений толщиной более 1 – 2 мм производится смена направления движения геотермальной и холодной подогреваемой воды в соответствующих контурах теплообменника. Для этого закрываются задвижки 4 и 6 и открываются 3 и 5. При этом по линии 1 геотермальная вода подается в первичный контур теплообменника и выводится по линии 2 в обратном направлении. Одновременно, задвижки 10 и 12 закрываются, а 11 и 13 открываются. При этом подогреваемая вода во вторичном контуре по линии 8 подается противотоком и выводится по линии 9 также в обратном направлении (противоположном первоначальному направлению). На рисунке 3.6 показано изменение распределения температур в контурах по тракту теплообменника. Сплошные линии – линии температуры геотермальной (1) и подогреваемой (2) воды, соответственно, в первичном и вторичном контуре по длине теплообменника. Пунктирные линии – линии температуры воды в первичном (1) и вторичном (2) контурах теплообменника после смены режима работы теплообменника. Благодаря периодической смене с помощью запорной арматуры направления движения геотермальной и холодной подогреваемой воды в соответствующих контурах теплообменника в противотоке повышается эффективность его использования в режиме без солеотложения для бесперебойной подачи не только тепловой энергии геотермальной воды, но также и энергии горючего газа к потребителям.

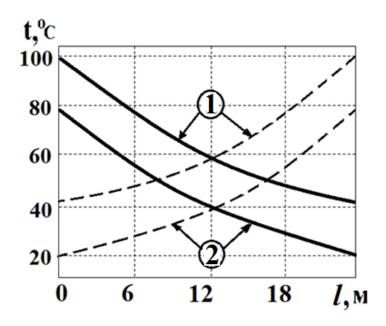


Рисунок 3.6 - Распределение температуры геотермальной воды в теплообменнике

Как видно из рисунка 3.1 и рисунка 3.6 смена режимов эксплуатации теплообменника способствует растворению ранее образовавшихся отложений в первичном контуре, что сохраняет работу теплообменника в состоянии без ремонта. Предлагаемая методика эксплуатации теплообменника в схеме с утилизацией попутного с геотермальной водой метана позволяет повысить эффективность всей системы термораспределительных пунктов на геотермальных скважинах и обеспечить потребителей энергией в непрерывном режиме.

4 Исследование динамики смены направлений ветра в Северном Дагестане

4.1 Объект и методы исследования, процесс обработки данных

Основным параметром, влияющим на ветроэнергетический потенциал, является скорость ветра и ее среднемесячные / среднегодовые показатели. Однако, такой параметр, как смена направления ветра может оказывать влияние на выбор типа установки ветрогенератора.

Согласно [31] у горизонтального ветрогенератора производительность в момент разворота связанного со сменой направления ветра затухает, поэтому в районах с постоянно меняющимся направлением ветра рекомендуется использовать вертикальные ветрогенераторы, для которых направление ветра не играет роли, но их коэффициент полезного действия ниже, чем у горизонтальных. Таким образом, динамика направления ветра влияет на выбор типа ветрогенерирующей установки. Поэтому вопрос изучения динамики смены направлений ветра является актуальным и имеет прикладное значение в области ветроэнергетики.

Объектом текущего исследования являются данные временных рядов – направлений ветра в Северном Дагестане. В качестве основного метода исследования используется непрерывное вейвлет-преобразование, которое позволяет построить частотно-временную картину для исходного временного ряда, а использование определенной вейвлет-функции (в нашем случае функции morlet) позволяет исследовать его локальные и глобальные частотные характеристики [32].

Цель исследования — выявление закономерностей динамики смены направлений ветра на определенной территории и их влияния на ветроэнергетический потенциал. В рамках поставленной цели решаются следующие задачи:

- сбор и предварительная обработка исходных данных для БД ветромониторинга относительно Северного Дагестана;
- выборка исходных данных для исследования и перевод их в соответствующую форму;
- выполнение вейвлет-преоразования над серией временных рядов с помощью вейвлет-функции morlet;
- обработка результатов вейвлет-преобразования и построение гистограмм частотного распределения;
 - анализ полученных результатов и выводы.

Основой для исследования динамики смены направления ветра в регионе Северного Дагестана были взяты исходные данные с метеорологической станции

«Кочубей». Станция расположена в районе поселка Кочубей и находится в 30 км западнее побережья Каспийского моря и находится в центре равнинного Северного Дагестана на уровне -23 м относительно мирового океана. Высота анеморумбометра 10 м над земной поверхностью, участок открытого типа.

В БД ветромониторинга Дагестана разработанной вместе с программным обеспечением в 2014 г. [33] интегрированы данные по станции «Кочубей» за временной период 2011-2018гг. с частотой измерений 8 раз в сутки. На основе исходных данных построены диаграммы розы ветров: общая (рисунок 4.1), по годам (2011-2018) (рисунок 4.2) и по временам года (рисунок 4.3).

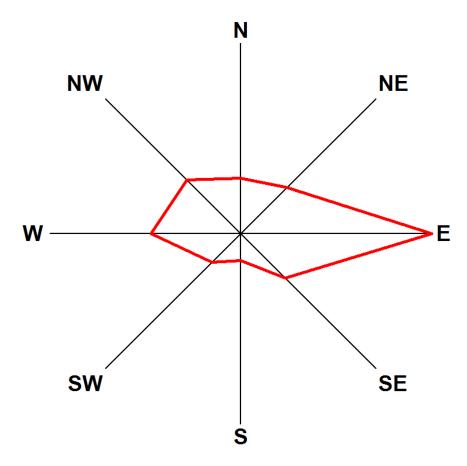


Рисунок 4.1 – Диаграмма розы ветров по данным станции Кочубей за весь временной период

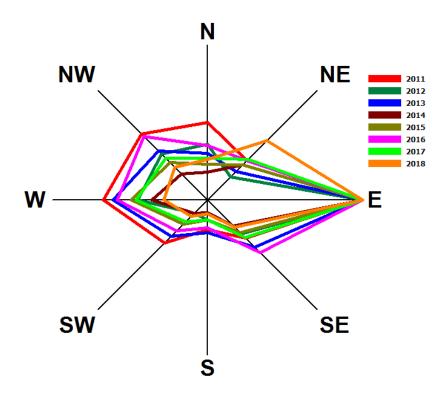


Рисунок 4.2 – Диаграммы розы ветров по данным станции Кочубей по годам

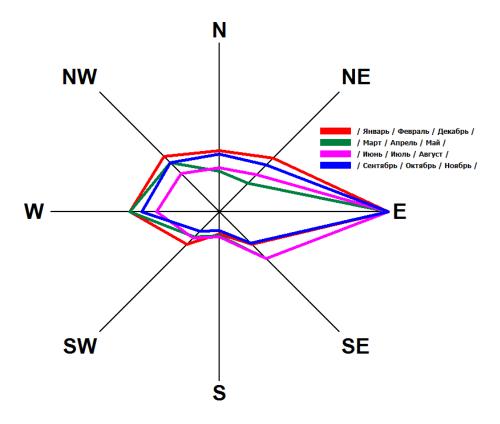


Рисунок 4.3 – Диаграммы розы ветров по данным станции Кочубей по временам года

Из рисунков 4.1 - 4.3 видно, что на всех диаграммах розы ветров главным направлением ветра является восточное под влиянием Каспийского моря и наименее

значимое южное направление. Все диаграммы имеют однородную структуру, которая меняется в незначительных пределах. Диаграммы розы ветров дают нам предварительную информацию для анализа результатов исследования.

Для удобства выполнения вейвлет-преобразования охватить временной период 2011-2018гг. разбивается на двухлетние интервалы: 2011-2012, 2012-2013, 2013-2014, 2014-2015, 2015-2016, 2016-2017, 2017-2018. Для каждого интервала готовится файл с исходными данными временного ряда. За единицу временных отсчетов приняты дни с интервалом 0,125 (что соответствует 8 измерениям в сутках). Отсчеты дней начинаются с 1 января первого года и заканчиваются 31 декабрем второго года.

Для выполнения вейвлет-преобразования используется программное обеспечение, написанное в 1999 году [34] с добавленной опцией сохранения матрицы W[масштаб, время] результатов вейвлет-преобразования.

Для всех временных рядов — направлений ветра по метеоданным станции «Кочубей» выполнено вейвлет-преобразование функцией morlet в диапазоне периодов от 0,5 до 50,5 суток с интервалом 0,25 суток. Полученные матрицы W[масштаб,время] сохранены в специализированном двоичном формате. К каждому файлу матрицы добавлены описательные текстовые файлы, которые усекают двухлетний временной интервал до одного года по датам 01 июля — 30 июня (например, 01.07.2011 — 30.06.2012). Эта процедура выполняется для удаления не полностью достоверных участков матрицы вейвлет-преобразования. В результате сформирована группа файлов, которая по частям хранит информацию о матрице вейвлет-преобразования за временной интервал 01.07.2011 — 30.06.2018.

Таким образом, сформирован полный набор данных для выполнения их частотновременного анализа в специально разработанной программе для построения гистограмм частотного распределения по результатам непрерывного вейвлет-преобразования функцией morlet, описанной в [35].

4.2 Анализ полученных результатов

Для частотно-временного анализа временных рядов — направлений ветра по данных станции «Кочубей» использовано программное обеспечение для построения гистограмм частотного распределения непрерывного вейвлет-преобразования функцией morlet [35].

Рассмотрим гистограмму распределения на основе полного набора данных за весь промежуток времени 2011-2018гг. в диапазоне периодов 0,5-7,5 суток (рисунок 4.4).

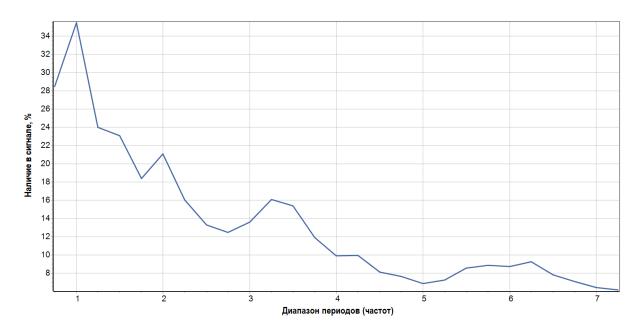


Рисунок 4.4 – Гистограмма частотного распределения по всему набору данных временных рядов – направлений ветра

Рисунок 4.4 показывает, что основным периодом изменчивости направления ветра является периодичность в 1 сутки, доля которой во всех временных рядах составляет около 36%. Можно наблюдать также, что вклад периодичностей из диапазона периодов 0.5 - 4.5 составляет более 10%. Именно эти периодичности играют основную роль во временном ряде. Кроме того, наблюдается локальный максимум в районе периодичностей 5.5 - 6.5 суток.

Если мы совместим гистограмму из рисунка 4.4 с гистограммой, полученной на основе временных рядов скоростей ветра (рисунок 4.5), то увидим в диапазоне периодов 0.5-1.5 суток наличие периодичностей во временных рядах существенно отличаются, а в остальном диапазоне различия минимальны.

Из рисунка 4.5 видно, что для временных рядов — скоростей ветра доля основной периодичности в 1 сутки составляет около 72%, что в 2 раза превышает долю основной периодичности в 1 сутки для временных рядов — направлений ветра. Из этого делается первый вывод, о том, что в течении суток изменение скорости ветра в Северном Дагестане в среднем в 2 раза чаще, чем изменение направления ветра.

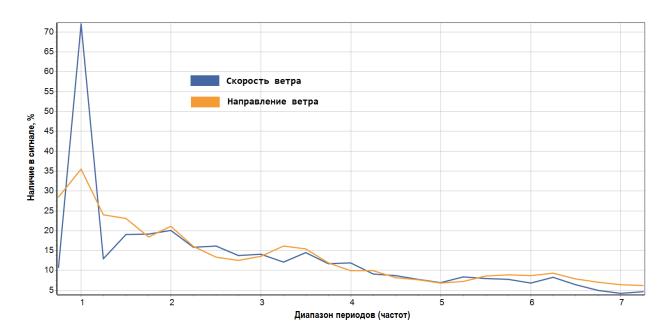


Рисунок 4.5 – Гистограммы частотного распределения по всему набору данных временных рядов – направлений ветра

Далее рассмотрим, как меняется частотная характеристика временных рядов — направлений ветра по временам года и месяцам. Для этого построим соответствующие графики в рамках одной гистограммы. Для анализа сезонных изменений в гистограммах распределений рассмотрим графики, приведенные на рисунке 4.6.

На рисунке 4.6 выделим окружностью значения графиков гистограмм для периода в 1 сутки, с учетом того, что это основной период колебания временного ряда — направления ветра. Мы можем наблюдать закономерность, которая заключается в следующем. Наибольший вклад основной периодичности наблюдается в летний период, наименьший — в зимний. Это означает, что имеется более частое изменение направления ветра в течении суток в летний период по сравнению с зимним. Эта закономерность подтверждается не только для данных по всему временному периоду 2011-2018 гг., которые лежат в основе графиков из рисунка 4.5, но и для данных отдельно по годам.

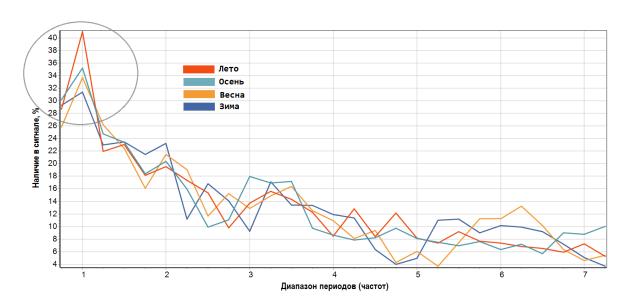


Рисунок 4.6 – Гистограммы частотного распределения по всему набору данных временных рядов – направлений ветра

Далее рассмотрим каким образом меняется процент наличия периодичности в 1 сутки во временных рядах — направлениях ветра и скоростях ветра для станции «Кочубей». Для этого были визуализированы соответствующие гистограммы по месяцам в рамках всего рассматриваемого периода 2011-2018гг. Полученные данные сведены в таблицу 4.1.

Таблица 4.1 — Наличие периодичности в 1 сутки для временных рядов — направлений и скоростей ветра по месяцам в %

Месяц	% для временного ряда – направление ветра	% для временного ряда – скорости ветра		
Январь	28,5	43		
Февраль	32	54		
Март	24,5	66		
Апрель	36	87		
Май	40	88		
Июнь	41,5	81,5		
Июль	42,5	86,5		
Август	39	88		
Сентябрь	43,5	89		
Октябрь	32	77		
Ноябрь	30	61,5		
Декабрь	34	39,5		

На основе табличных данных построены графики, представленные на рисунке 4.7. Графики иллюстрируют периодическую закономерность изменения искомого параметра, которая гораздо более ярко выражена для временных рядов — скоростей ветра (максимальное отличие в 2,25 раза), чем для временных рядов — направлений ветра (максимальное отличие в 1,52 раза). Для обоих графиков на представленной диаграмме характерен период относительно небольших изменений параметра, который захватывает месяцы с апреля по сентябрь. Данный период выделен на диаграмме вертикальными линиями. В зимний период декабря-января график, связанный со скоростью ветра, максимально приближается к графику, связанному с направлением ветра.

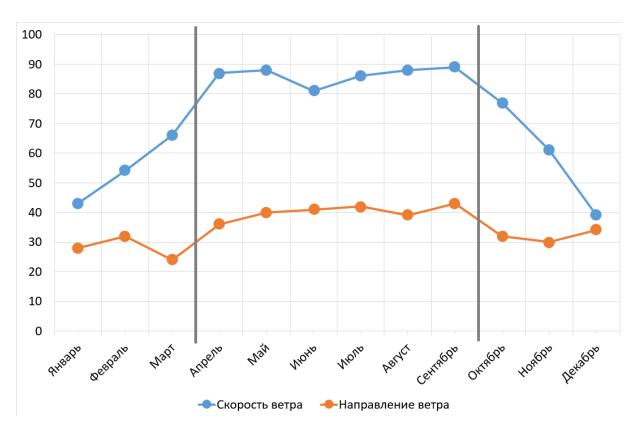


Рисунок 4.7 — Значения наличия (%) периодичности в одни сутки во временных рядах направлениях и скоростях ветра по данным станции «Кочубей» за период 2011-2018гг по месяцам

Выводы:

- 1. Показано, что основным периодом изменчивости направления ветра в Северном Дагестане является периодичность в 1 сутки, доля которой во всех временных рядах направлениях ветра за период 2011-2018гг. составляет около 36%.
- 2. Установлено, что для временных рядов скоростей ветра доля основной периодичности в 1 сутки составляет около 72%, что в среднем в 2 раза превышает долю

основной периодичности в 1 сутки для временных рядов — направлений ветра. Таким образом, в течение суток изменение скорости ветра в Северном Дагестане в среднем в 2 раза чаще, чем изменение направления ветра.

- 3. Установлено, что наибольший вклад основной периодичности в 1 сутки наблюдается в летний период, наименьший в зимний. Это означает, что имеется более частая смена направления ветра в течении суток в летний период по сравнению с зимним. Эта закономерность подтверждается не только для данных всего временного периода 2011-2018гг., но и для данных по годам в отдельности.
- 4. Установлена закономерность изменения доли периодичности в 1 сутки во временных рядах направлениях ветра и скоростях ветра по месяцам. Динамика более ярко выражена для временных рядов скоростей ветра (максимальное отличие между значениями в 2,25 раза), чем для временных рядов направлений ветра (максимальное отличие между значениями в 1,52 раза). При этом выделяется период относительно небольших изменений искомого параметра, который захватывает месяцы с апреля по сентябрь. В зимний период декабря-января график изменения доли периодичности в 1 сутки, связанный со скоростью ветра, максимально приближается к графику изменения доли периодичности в 1 сутки, связанному с направлением ветра.

5 Исследование и разработка новых фазопереходных и термохимических аккумуляторов энергии

В обычных условиях производство энергии должно соответствовать режиму ее потребления. Мощность энергоустановок следует рассчитывать удовлетворение максимально возможной нагрузки независимо от её продолжительности. Вместе с тем в энергосистеме необходим достаточный резерв мощности для обеспечения бесперебойности энергоснабжения потребителей на случай снижения мощности отдельных энергопроизводящих установок системы нормального В ходе производственного процесса или вследствие внезапных аварийных его нарушений. Повышение использования мощности системы и создание резервов энергии являются важнейшими проблемами проектирования и эксплуатации энергосистем. Значение аккумулирования возрастает при эксплуатации энергоустановок основе на возобновляемых источников энергии- энергии солнца, ветра и т.д.

Существуют различные виды аккумуляторов энергии. Их можно классифицировать по видам аккумулируемой энергии, процессам, происходящим при аккумулировании, типам устройств и видам выдаваемой энергии (рисунок 5.1).

Основной вид аккумулируемой энергии Аккумулирование за счет:				Типы аккумуляторов энергии				Вид выдаваемой аккумуляторо энергии
			/	Химические источники тока (ХИТ)		Кислотные	Pb-PbO ₂	
Электрическая		электрохимических реакций	\langle			Щелочные	Ni-Cd; Fe-Ni; Ag- Zn; Li-ионные и т.д.	
			/	Тепловые химические источники тока (ТХИТ)		Электролит из расплавов солей (эвтектик)	Na-S и т.д.	Электрическа
				Электролиз		Накопители Н2	Топливный элемент Двигатели внутреннего сгорания	
							Сжигание	Тепловая
						Накопители H _{2,} CH ₄ и	других горючих газов	
Тепловая, электрическая и световая энергии	талсоронии фото-т			Фото- и термохимические		Емкости для адсорбции, обратимых фото-, эндо- и экзотермических реакций		
						Биомасса (фотосинтез)	Термохимический (сжигание) Биохимические (получение жидких топлив, биогаза) Агрохимические	Тепловая
				Теплоемкостные		_	(экстракция топлив Емкости с твердыми, жидкими и газообразными материалами "Солнечный" пруд	
	Φ		Фазопереходные		Емкости с фазопереходными материалами (ф.п тв-тв, тв-ж, тв-газ, ж-пар)			
		кинетической энергии		Маховики (вращение)		Дисковые, стержн	невые и ободковые	
Механическая и электрическая энергии	$\langle $			Торсионы (кручение)				
	\	потенциальной энергии	/	Поднятый груз		ГАЭС и т.д.		Электрическа
				Сжатый газ		Емкости или подземн полости	ые	
				Сжатая пружина, изог	нуть	іе лента, стержень и т.д	t	
Электрическая энергия		электрических и манитных полей		Емкостные		Конденсаторы		Электрическа
				Индуктивные		Катушки индуктивности		

Рисунок 5.1 - Виды аккумуляторов энергии

5.1 Проведение классификации теплоаккумулирующих материалов

Классификация типов и способов аккумулирования тепла (холода) приведена на рисунке 2. По уровню температуры аккумулирования аккумуляторы тепла и холода подразделяются на три группы: низкотемпературные (35° C $< t < 100^{\circ}$ C); среднетемпературные (100° C $< t < 500^{\circ}$ C); высокотемпературные ($t > 500^{\circ}$ C); хладо аккумулирования ($t < 15^{\circ}$ C). По масштабам использования тепла и холода они могут быть классифицированы как мелкомасштабные (для децентрализованных потребителей) и крупномасштабные (для крупных централизованных систем). По длительности хранения тепла или холода аккумуляторы подразделяются на: краткосрочные (1-2 суток); среднесрочные (до 1 месяца); межсезонные (до полугода). По типу используемого материала аккумуляторы подразделяются на аккумуляторы ёмкостного типа (за счёт теплоёмкости), фазового перехода (преимущественно за счёт изменения энтальпии) и термохимические (преимущественно за счет химических реакций) (рисунок 5.2).

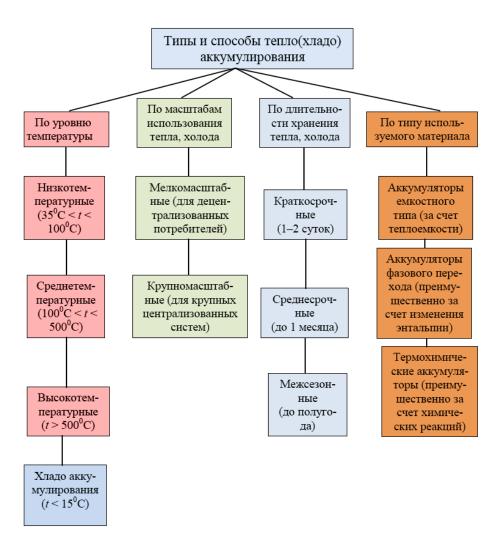


Рисунок 5.2 - Типы и способы тепло- (хладо-) аккумулирования

Теплоаккумулирующие материалы можно классифицировать в зависимости от класса материала, способа накопления и отдачи тепла, от цикличности работы (рисунок 5.3).

В основу классификации ТАМ положена принадлежность материала к определённому классу, способ накопления и отдачи тепла, цикличность работы материала, а также приготовление их в виде сплошной фазы или в виде различных фазопереходных материалов.

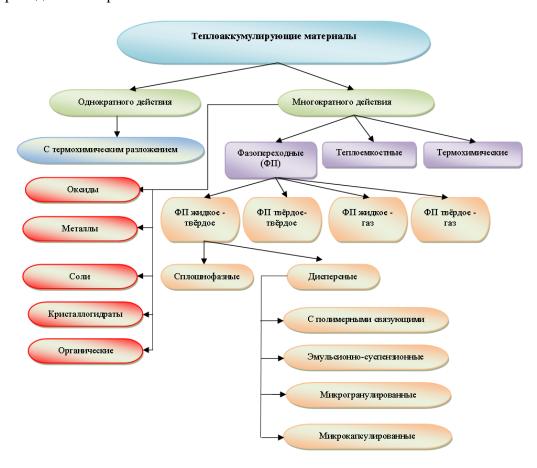


Рисунок 5.3 - Классификация теплоаккумулирующих материалов

Свойства классов веществ, пригодных для изготовления теплоаккумулирующих материалов, определяют свойства самих материалов. Немаловажное значение при разработке аккумулирующей установки имеет выбор ТАМ. Поэтому проблемы оптимизации характеристик ТАМ вызывают большой интерес во всем мире. Обзор литературы показывает, что в настоящее время для теплового аккумулирования используются основные виды ТАМ: камни, вода, газы и эвтектические соли.

Уровень температуры, масштаб аккумулирующей установки и необходимая длительность хранения тепла определяют требования к конструкции аккумуляторов,

выбору теплоаккумулирующих веществ. Причем, чем выше температура аккумулирования, тем сложнее обеспечить большую длительность аккумулирования из-за существующих теплопотерь. Но улучшение тепловой изоляции уменьшает интенсивность тепловых потерь, а значит, увеличивает возможную длительность хранения запасённой энергии. Поэтому от желаемой длительности хранения теплоты зависят вид, конструкция и стоимость тепловых аккумуляторов.

В последнее время все большее внимание уделяется термохимическим аккумуляторам, обеспечивающим хранение энергии в результате прохождения некоторой обратимой химической реакции. Аккумулирование тепла в этом случае осуществляется при протекании химической реакции в ту сторону, в которую она идет с поглощением тепла, а отдача тепла потребителю – при обратном протекании реакции.

Успех создания и внедрения термохимических аккумуляторов тепла, которые могут рассматриваться и как сезонные, зависят от решения теплофизических проблем, связанных с подбором необходимых рабочих тел, и экономических проблем, связанных с их стоимостными показателями.

5.2 Перспективные направления создания методов и устройств для аккумулирования тепловой энергии

Разработка устройств — аккумуляторов тепла для энергетических установок на основе ВИЭ должна производиться в зависимости от их назначения. При этом должны учитываться факторы, определяющие выбор метода и способа аккумулирования энергии. Выбор метода и способа аккумулирования тепла зависит от типа ЭУ, её назначения и режимных условий работы, от технологических характеристик и стоимостных показателей теплоаккумулирующей системы.

На сегодняшний день известно большое многообразие видов и конструкций АТ, обусловленное широким спектром задач и областей их применения. Множество методов и способов аккумулирования приводят к различным техническим и конструктивным решениям.

Можно выделить следующие основные виды AT: жидкостные AT; AT с твердым TAM; AT с жидким и твердым TAM (гравийный с маслом и т.п.); паровые AT; AT с электронагревательным элементом; ПТА; AT с плавящимся TAM; TXAT.

В США, Японии, Франции проведены многочисленные исследования АТ для обоснования технологических и экономических условий их эксплуатации. Экспериментальные установки включают двухступенчатый с горячим, паровым и холодным баками, одно- и двухагентный принципы аккумулирования, а в качестве ТАМ

использованы кремнийорганическое масло, песчано-гравийная смесь совместно с маслом, масло с расплавом соли (NaNO₃ + NaNO₂ + KNO₃), жидкий Na, вода под давлением с расплавом соли, расплавы солей KCl-LiCl и KF-LiF. Диапазон рабочих температур в них составляет от 210° C до 827° C. Полученный по итогам экспериментальных исследований материал может быть использован при разработке TAC в ряде ЭУ на основе ВИЭ.

В настоящее время исследован широкий спектр веществ, обеспечивающих температуру аккумуляции от 0 до 1400°С.

Использование фазовых переходов гидратов солей для аккумулирования энергии в пределах температур 30 – 60°С осложняется рядом физико-химических процессов – переохлаждение, неравновесное плавление, низкая теплопроводность и отложения вещества на поверхности теплообмена. Устранение этих недостатков осуществляется введением химических добавок, созданием динамического процесса за счет вращения цилиндра, заполненного гидратом соли.

При рабочих температурах от 500°C до 1600°C применяются, как правило, соединения и сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. Существенным недостатком применения соединений металлов принято считать низкий коэффициент теплопроводности, коррозионную активность, изменение объёма при плавлении.

Хорошо зарекомендовали себя в качестве плавящих ФТАМ органические вещества, которые менее коррозионно-активные, не разрушают корпуса, обеспечивают высокую энергоемкость АТ, имеют хорошие технико-экономические показатели. К недостаткам органических ФТАМ следует отнести то, что в процессе работы происходит снижение теплоты плавления, а при сравнительно низком коэффициенте теплопроводности органических ФТАМ требуется создание и применение развитых поверхностей теплообмена. Для реализации плавящихся ФТАМ разработаны устройства, в которых исключены частично перечисленные недостатки. Основными типами АТ с ФТАМ являются: капсульный; кожухотрубный; со скребковым удалением ФТАМ; с ультразвуковым удалением ФТАМ; с прямым контактом и прокачкой ФТАМ; с испарительно-конвективным переносом тепла.

Размещение ФТАМ в капсулах обеспечивает высокую надежность конструкции, позволяет создавать развитую поверхность теплообмена, компенсировать (при использовании гибких капсул из эластичного материала) изменение объёма в процессе фазовых переходов. Однако вследствие низкой теплопроводности ФТАМ необходимо большое число капсул малого размера, что приводит к большой трудоёмкости изготовления АТ, недостаточно рациональному использованию объёма (для цилиндрических

капсул), малой жёсткости конструкции (для плоских капсул). Из-за этого целесообразно применение капсульных AT в случаях теплосъёма малых тепловых потоков с теплообменной поверхности.

Размещение ФТАМ в межтрубном пространстве кожухотрубного теплообменника обеспечивает рациональное использование внутреннего объема АТ и применение традиционных технологий изготовления теплообменных аппаратов. Однако при такой конструкции затруднено обеспечение свободного расширения ФТАМ, вследствие чего понижена надежность аккумулятора в целом.

Лучшим вариантом теплообменной поверхности является её полное отсутствие, то есть непосредственный контакт теплоаккумулирующего материала и теплоносителя. Очевидно, что в этом случае необходимо подбирать как теплоаккумулирующие материалы, так и теплоносители по признакам, обеспечивающим работоспособность конструкций.

В ряде отечественных и зарубежных работ для повышения теплопроводности предложены высокотемпературные инклюзивы разных форм, которые снижают время фазовых переходов, а, значит, увеличивают плотность теплового потока и сокращают время зарядки и разрядки тепловых аккумуляторов.

Особенно перспективны АТ, совмещённые с теплоутилизатором на основе тепловых труб. Их отличает в конструктивном отношении простота. Они включают резервуар (подземный или надземный), заполненный зернистой массой. Равномерно в массиве аккумулятора распределены бесфитильные тепловые трубы. Часть тепловых труб (конденсаторы) помещены в коллектор с нагреваемой средой, а другая часть (испарители) – в газоход (рисунок 5.4).

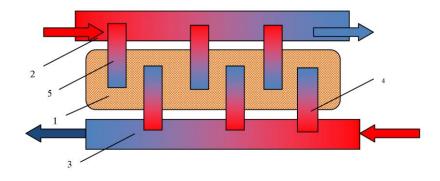


Рисунок 5.4 - Конструкция теплового аккумулятора с тепловыми трубами 1 – ТА с зернистой матрицей; 2 – коллектор с нагреваемой средой; 3 – коллектор-газоход с греющей средой; 4, 5 – соответственно, подводящие и отводящие теплоту тепловые трубы

Однако в связи с широким диапазоном температурного потенциала тепла, потребляемого в разных производствах, возникает дальнейшая необходимость в подборе соответствующих ФТАМ. Несмотря на большое многообразие химических соединений и смесей, обладающих скрытой теплотой фазового перехода, большая часть из них исключается по соображениям безопасности с точки зрения токсичности, коррозионности, а также пожаро- и взрывоопасности, экономичности и из-за несоответствия физических, химических и тепловых свойств. Поэтому ведутся поиски и создание новых композиций солевых смесей с целью возможности их использования в качестве ФТАМ в ТАС.

В последние годы большое внимание уделяется термохимическим аккумуляторам теплоты. Использование ТХАТ основывается на принципе использования теплового эффекта, возникающего в результате обратимой химической реакции в неравновесном состоянии. Термохимические циклы дают принципиальную возможность превратить в химический потенциал и обратно тепловую, механическую, световую или электрическую виды энергии. Важным преимуществом химических способов аккумулирования тепловой энергии по сравнению с обычными является то, что запасённая энергия может храниться достаточно длительное время без применения тепловой изоляции, облегчены проблемы транспорта энергии на значительные расстояния без теплопотерь в окружающую среду. Это делает перспективными химические методы аккумулирования тепловой энергии. Успех создания и внедрения термохимических аккумуляторов тепла, которые могут рассматриваться и как сезонные, зависят от решения теплофизических проблем, связанных с подбором необходимых рабочих тел, и экономических проблем, связанных с их стоимостными показателями.

Важнейшим направлением в области теплового аккумулирования является изучение и проектирование ТХАТ с зернистым теплоаккумулирующим материалом.

Предлагаются ТХАТ, основанные на реакциях гидрогенизации циклогексана, на тепловом эффекте химической реакции гидратация - дегидратация гидратных солей многовалентных металлов (алюминия, бериллия, магния, железа, кальция и цинка), на использовании абсорбционных свойств газов, обратимых реакций получения водорода и гидрата.

Продолжается поиск новых решений на основе обратимых химических реакций, позволяющих преодолеть ряд трудностей и недостатков, присущих термохимическим АТ (выделение и хранение газов, низкая теплота конденсации газов, высокая стоимость сосудов для хранения неконденсируемых газов и др.). Однако рассмотренные решения свидетельствуют о перспективности таких АТ для их использования не только в солнечной энергетике.

Анализ состояния развития ТАС в составе ЭУ определил не только область их применения, но и пути их совершенствования. ТАС обладают относительно высоким КПД (70% для непрямых систем и более 90% для прямых, когда ТАМ одновременно является и теплоносителем и отсутствует теплообменник в контуре ТАС).

Перспективным направлением усовершенствования ТАС является совершенствование конструкции теплоёмкостных АТ, и решение одной из непростых задач – поиск недорогих ФТАМ и ТХАТ.

Высокий КПД ТАС обеспечивается за счёт использования в качестве теплоносителя, проходящего через теплоприёмник, таких веществ, как натрий или расплав соли, которые одновременно служат как ФТАМ.

Успешно разрабатываются АТ на базе солей. Их достоинства: невысокая стоимость, обладают высокой плотностью запасаемой энергии и работают при достаточно высоких температурах. Компания Martin Marietta разрабатывает ТАС на основе расплава нитратов, причём горячая соль (566°С) хранится в облицованном огнеупорным материалом баке с внутренней теплоизоляцией, а холодная соль (288°С) — в баке из углеродистой стали, которая также защищена внутренней теплоизоляцией. Внутренняя облицовка выполнена из непроницаемых для жидкости вафельных мембран, аналогичных используемым для хранения сжиженного природного газа.

Компании Boeing и Sanders Assoc. (США) завершили разработку АТ с использованием пористой керамической матрицы в качестве ТАМ, через которую для отвода и подвода тепла прокачивается воздух. ТАМ удерживается в пористой керамической матрице за счет капиллярных сил. Эксперименты подтверждают, что в таких матрицах при температуре 700°С удерживается до 65% расплава солей (щёлочных карбонатов). Керамический материал (оксид алюминия или магния) хранится в баке под давлением и нагревается до 816°С.

Для параболоидных концентраторов разрабатываются AT с ФТАМ, расположенным внутри стенок теплоприемника, действующие по принципу накопления скрытой теплоты с последующим её использованием в двигателях с циклами Ренкина, Брайтона, Стирлинга, которые монтируются совместно с AT на концентраторах и выполняются в виде интегральной конструкции приемник – аккумулятор.

Теплообменники в AT с ФТАМ выполняются из дорогих сплавов для защиты их от высокотемпературной коррозии, поэтому для ЭУ на основе ВИЭ необходимо изыскивать новые виды теплообменников. Под научным руководством NASA в США разрабатывается и исследуется высокотемпературный теплообменник с прямым

контактом между ТАМ и теплоносителем (рисунок 5.5). Тугоплавкие шарики из сложных оксидов (40% SiO₂, 20% MgO, 35% CaO и 5% Al₂O₃) подают в солнечный теплоприемник, где они плавятся и затем перекачиваются в ёмкость АТ. При отборе тепла расплав подается в теплообменник высокого давления. В нём расплав распыляется в поток рабочего газа под высоким давлением и отдаёт ему тепло, а сам затвердевает. Нагретый газ поступает в турбину, а твёрдый расплав в виде шариков остается на дне теплообменника. Эта система экономически обоснована, но некоторые её базовые принципы ещё нуждаются в проработке и подтверждении работоспособности.

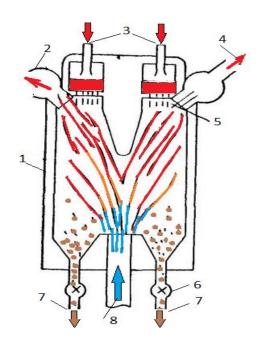


Рисунок 5.5 - Высокотемпературный теплообменник с прямым контактом 1 — теплоизолированная стенка; 2 — канал горячего газа; 3 — подача расплава под давлением; 4 — выход горячего газа; 5 — перегородка с форсунками; 6 — дроссель давления; 7 — выход твёрдых шариков в дополнительную ёмкость; 8 — вход холодного газа

Одним из перспективных направлений разработок новых ТАС является разработка метода или устройства аккумулирования (сохранения) летней жары на зиму, а зимнего холода на лето, так как тратится большое количество энергии не только на отопление, но и на кондиционирование в летний период времени.

Анализ применяемых способов аккумулирования в энергоустановках на основе возобновляемых источников энергии показывает, что в основном в настоящее время используются для аккумулирования баки с водой, и поиск эффективных способов аккумулирования с протеканием химических процессов в многокомпонентных солевых системах может дать хорошие результаты.

Таким образом, для аккумулирования электрической энергии более эффективными являются электрохимические (кислотные и щелочные) аккумуляторы, а для аккумулирования тепловой энергии более эффективным способом аккумулирования энергии от возобновляемых источников энергии является использование ФТАМ и ТХАТ.

Аккумулирование энергии в подземных тепловых аккумуляторах разрабатывается на основе следующих способов:

- глубокие скважины с закачкой воды;
- глубинные скважины с барботированным слоем жидкости;
- теплообменная твёрдая засыпка, вода или система концентрических труб,
 продуваемых воздухом, в изолированной подземной полости;
 - аккумулирование тепла в водоносных горизонтах.

Примерами таких сезонных хранилищ теплоты, использующих теплоёмкость грунта (глина, галечно-песчаная смесь), представляющих собой системы горизонтальных или вертикальных каналов в грунте, выполненных из металлических или пластмассовых труб (рисунок 5.6 а, б, в), являются системы, действующие в Нидерландах (Гроненген), Швеции (Санклей, Куллавик), Швейцарии (Вальруз), Австрии (Крансбиттен). Себестоимость энергии в них составляет 0,03 – 0, 08 долл. США/кВт·ч.

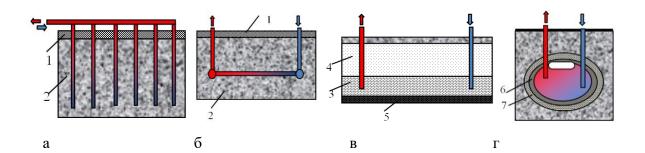


Рисунок 5.6 - Подземные АТ

- а, 6 подземный с вертикальными и горизонтальными каналами; в в водоносном горизонте; г использование подземных пустот; 1 теплоизоляция; 2 TAM;
- 3 индуктор; 4 водоносный слой; 5 водонепроницаемый слой; 6 теплоизоляция; 7 кирпичная кладка

5.3 Расчет разработанного аккумулятора энергии с фазовым переходом

Для повышения эффективности использования возобновляемых источников энергии, аккумулирующей способности и обеспечения регулирования теплового режима предлагается использовать аккумулятор тепла с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом.

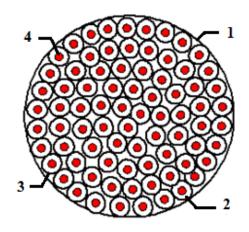


Рисунок 5.7 - Поперечный разрез теплового аккумулятора с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом

1 – корпус; 2 – рабочее вещество (ФТАМ); 3 – вертикальные трубки; 4 – межтрубное пространство для прохождения теплоносителя

Аккумулятор теплоты с фазопереходным материалом содержит корпус 1 (на рисунке 5.7 показан поперечный разрез по баку-аккумулятору с ФТАМ), рабочее вещество (ФТАМ) 2, заполняющее вертикальные трубки 3, которые крепятся ко дну и промежуточной крышке. Снизу трубки закрыты, а сверху открыты для объемного расширения ФТАМ в свободную полость-камеру под герметичной крышкой. К корпусу бака-аккумулятора привариваются патрубки подвода и отвода теплоносителя, который проходит через межтрубное пространство 4.

Количество накапливаемого аккумулятором тепла с Φ TAM при нагреве материала от температуры t_0 до t_κ , температуры плавления t_{nn} можно найти по формуле

$$W_{ak} = m \left[c_{ak}^{T} (t_{nn} - t_{o}) + \Delta H + c_{ak}^{\Re} (t_{k} - t_{nn}), \right]$$
 (5.1)

где m — масса ФТАВ, кг; ΔH — энтальпия фазового перехода, кДж/кг; c_{ak}^{T} и c_{ak}^{∞} — теплоёмкость ФТАМ в твёрдом и жидком состояниях, соответственно, кДж/(кг 0 C).

Масса Φ ТАМ для аккумулирования энергии потребляемого потребителем в течение t часов Q определяется по формуле

$$m = \frac{Q}{c_{ak}^{T}(t_{nn} - t_{o}) + \Delta H + c_{ak}^{\mathscr{K}}(t_{k} - t_{nn})}$$
(5.2)

Объем ФТАМ V:

$$V = \frac{m}{\rho},\tag{5.3}$$

где ρ – плотность Φ TAM в твердом состоянии.

Процесс фазового перехода происходит по направлению от источника тепла в виде прослойки твердой и жидкой фазы. Фазовые переходы сопровождаются не только кондуктивным, но и конвективным теплообменом.

Расчет аккумуляторов тепла с фазовыми переходами затруднен в связи с тем, что термодинамические параметры, изменяющиеся при фазовых переходах для многих составов не определены, а теоретических методов расчетов нет. Для снижения погрешности расчета размеры зоны фазового перехода в предлагаемом аккумуляторе с ФТАМ сведены к минимуму, так как интенсивность поглощения (выделения) теплоты в зоне фазового превращения превышает подвод (отвод) теплоты из нее за счет теплопроводности, а точнее квазикондуктивности в жидком (твердом) состояниях.

Градиент температур в новой фазе зависит от вида распределения температур, определяемого геометрией слоя ФТАМ. В цилиндрическом слое принято логарифмическое распределение. Градиент температур в новой фазе может быть принят равным градиенту температур при стационарной теплопроводности.

Площадь границы фазового перехода можно определить по формуле

$$F = 2\pi R L n, \tag{5.4}$$

где R, L - текущее значение радиуса и длина цилиндрического слоя; n - число трубок 3 в баке-аккумуляторе.

При решении цилиндрической задачи, получаем третью координату δ - толщину цилиндрического слоя новой фазы

$$\delta = \frac{V}{F} \tag{5.5}$$

Скорость передвижения границы фазового перехода ω для различных площадей границы фазового перехода:

$$\omega = \frac{\delta}{t},\tag{5.6}$$

где *t* - время передвижения границ фазового перехода до конца.

Тепловой поток при фазовом переходе на границе раздела фаз в цилиндрическом слое может быть определен по формуле

$$Q_{\phi} = 2\pi R L \Delta H \rho_1 \frac{dR}{d\tau},\tag{5.7}$$

где $dR/d\tau$ - скорость продвижения новой фазы в радиальном направлении; ρ_1 - плотность Φ TAM в жидком состоянии.

Тепловой поток в новую фазу

$$Q_1 \approx 2\pi \lambda_1 L \frac{\Delta t}{\ln \frac{R_2}{R_1}},\tag{5.8}$$

где R1, R2 - соответственно начальное и конечное значение радиуса-вектора цилиндрического слоя в трубке 3; λ_I - коэффициент теплопроводности ФТАМ в жидком состоянии; Δt - перепад температур.

Приравнивая правые части уравнений (5.7) и (5.8), разделяя переменные и интегрируя в пределах толщины новой фазы

$$\ln \frac{R_2}{R_1} \int_{R_1}^{R_2} R dR = \frac{\lambda_1}{\Delta H \rho_1} \Delta t \int_0^{\tau} d\tau, \qquad (5.9)$$

Получаем

$$R_2^2 - R_1^2 = \frac{2\lambda_1 \Delta t \tau}{\ln \frac{R_2}{R_1}}$$
 (5.10)

где т - время фазового перехода.

Учитывая, что толщина слоя $\delta_u=R_2-R_1$, разность квадратов радиус-векторов $R_2{}^2-R_1{}^2=(R_2+R_1)(R_2-R_1)$, а также вводя относительную толщину цилиндрического слоя $\Delta_{II}=\frac{\delta_{II}}{R_1}$ определяем толщину цилиндрического слоя новой фазы

$$\delta_{\mathcal{U}} = \sqrt{\frac{2\lambda_{1}\Delta t \tau}{\Delta H \rho_{1}(1 + \frac{2}{\Delta_{\mathcal{U}}})\ln(1 + \Delta_{\mathcal{U}})}},$$
(5.11)

Из формулы (5.11) может быть выражено время образования новой фазы в зависимости от толщины слоя новой фазы, разности температур и теплофизических свойств ФТАМ

$$\tau_{II} = \frac{1}{2} (1 + \frac{2}{\Delta_{II}}) \ln(1 + \Delta_{II}) \frac{\Delta H \rho_1 \delta_{iI}^2}{\lambda_1 \Delta t}, \tag{5.12}$$

Скорость передвижения границы фазового перехода обратно из жидкого состояния в зависимости от времени разряда находится по формуле

$$\omega(t) = \omega \frac{\rho \Delta H}{K_d (t_{n\pi} - t_o)},\tag{5.13}$$

где K_d - коэффициент теплоотдачи от ФТАМ к теплоносителю в межтрубном пространстве.

Коэффициент теплопередачи N(t) можно определить по формуле

$$N(t) = \frac{t_k - t_o}{(t_{nn} - t_o)\omega(t)\eta}$$

$$(5.14)$$

Расход теплоносителя μ через межтрубное пространство в баке-аккумуляторе для обеспечения потребителя необходимым количеством теплоты на протяжении заданного времени t определяется по формуле:

$$\mu = \frac{K_d F}{N(t)c},\tag{5.15}$$

где c - теплоемкость теплоносителя в межтрубном пространстве бака-аккумулятора.

Таким образом, как видно из приведенного выше, расчет аккумулятора теплоты с фазопереходным материалом затруднен в связи с отсутствием термодинамических параметров материалов аккумулирования при их фазовых переходах.

6 Получение тонких пленок твердых растворов CuIn0,75Ga0,25Se₂ и Ag0,5Cu0,5InSe₂ методом магнетрона и взрывного испарения

Известно, что CuInSe₂ кристаллизуется в тетрагональную решетку халькопирита, которую в некотором приближении можно рассматривать как несколько деформированную гексагональную или даже алмазоподобную решетку. К этому соединению в последние годы обращено пристальное внимание в связи с перспективами его использования в солнечной энергетике. Это делает актуальным изучение фундаментальных свойств CuInSe₂.

Образцы CuInSe₂ порядка 1мкм толщиной были выращены на стеклянной подложке при помощи вакуум-термического дозированного нанесения составляющих металлов (Cu и In) с дальнейшей двухступенчатой термообработкой в запаянной ампуле в среде паров селена. Образцы имели стехиометрический состав, близкий к идеальному и представляли собой, судя по рентген-дифракционным исследованиям сильнотекстурированный поликристалл.

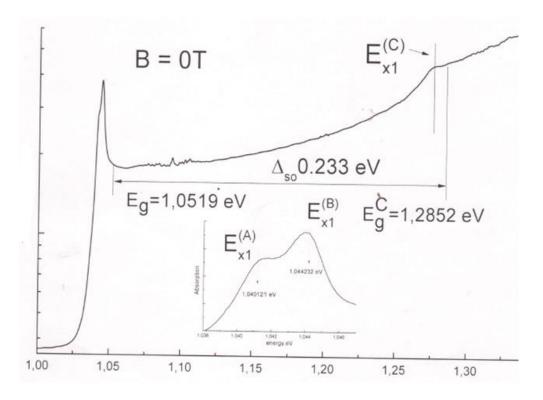


Рисунок 6.1 - Спектр края поглощения без магнитного поля

На рисунке 6.1 приводится спектр края поглощения без включения магнитного поля. Он демонстрирует крутой рост поглощения, двойной экситонный максимум, принадлежащий слабо разрешаемым в эксперименте «прямым» экситонам А и В, далее пологий рост поглощения со ступенькой на размытом максимуме экситона С.

На вставке к рисунку 6.1 приводится вид краевого экситонного максимума при увеличенном разрешении, позволяющий определить точные энергетические положения краевых экситонов A и B, и для вычисленных водородоподобном приближении из экспериментального спектра энергий связи $R^*_A = 8,5 \text{meV}$ и $R^*_B = 8,4$ meV определить положение краев зон $E^A_g = 1,0502 \text{eV}$ и $E^B_g = 1,0537 \text{eV}$ и соответственно положение края зоны как $E^{SO}_g - R^*_{SO} = 1,2763 Ev$.

В достаточно чистых и совершенных полупроводниковых кристаллах в сильном магнитном поле образуются уровни Ландау и диамагнитные экситоны (ДЭ), к ним привязанные. Посредством ДЭ получают наиболее информативные и взаимосогласованные наборы параметров зонной структуры полупроводниковых кристаллов. В совершенных слоях CuInSe₂, как показывает эксперимент, в сильном магнитном поле образуется «осциллирующая» структура спектра пропускания, которая можно предполагать, также обязана возникающим уровням Ландау и ДЭ.

Полный набор параметров, при помощи которых возможно адекватное описание зонной структуры CuInSe₂ следует из последовательного рассмотрения уравнения Шредингера в сильном магнитном поле для данной кристаллической структуры. Он позволяет описать систему уровней Ландау и возможных оптических переходов между ними.

В некотором упрощающем приближении, пригодном для многих приложений, задача для CuInSe₂ может быть рассмотрена как квазигексагональная или даже как квазикубическая, со сведением системы основных зонных параметров к кубической системе. Квазикубическая модель была рассмотрена для вюрцита Хапфилдом, предлагавшим рассматривать кристаллическое расщепление валентной зоны гексагонального кристалла как результат одноосной деформации его аналога, кристаллизующегося в решетку цинковой обманки.

При наложении магнитного поля происходит «возгорание» всех экситонных уровней и становится отчетливо видной осциллирующая структура спектра. На рисунке 6.2 показаны спектры межзонного поглощения при переходах из валентных зон A и B в зону проводимости в магнитных полях до 20Т, записанные при лево — циркулярной (LCP,6⁺) и право — циркулярной (RCP,6⁻) поляризациях. Их анализ позволяет оценить эффективные массы электрона и дырок в A и B валентных зонах, если известны соответствующие энергии связи ДЭ. Ниже мы приводим спектр магнитопоглощения CuInSe₂ в магнитном поле 20Т и его расшифровку в терминах уравнения Пиджена — Брауна с поправкой на энергию связи диамагнитных экситонов, вычисленную путем решения одномерного уравнения Шредингера. Видно, что теоретический спектр,

построенный таким образом, удовлетворительно соответствует экспериментальному спектру, т.е. минимумам экспериментального спектра соответствуют переходы в состояния диамагнитного экситона (обозначения: квадраты и кружки – ДЭ на двух разных тяжелых дырках, крестик и треугольник – ДЭ на двух разных легких дырках. Начальный участок LCP спектра образован ДЭ с двух нижних уровней дырки (числа Ландау – 1 и 0), тяжелодырочные ДЭ здесь еще отсутствуют. По рассматриваемому здесь участку спектра для переходов из А и В валентных зон можно сделать вывод об удовлетворительном соответствии рассчитанных «затравочных» параметров всей зонной структуре CuInSe₂.

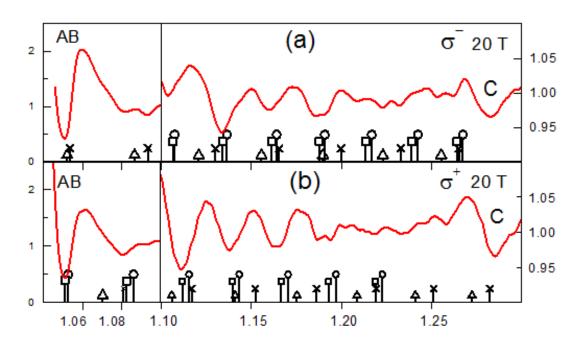


Рисунок 6.2 - б⁺ и б⁻ Спектры межзонного поглощения в магнитном поле 20 Т

Для того, чтобы найти положения уровней Ландау, нужно к показанным на веерной диаграмме энергиям переходов прибавить значения энергии связи диамагнитных экситонов, которые в общем случае сложной валентной зоны зависят от номеров уровней Ландау электронов и дырок, проекции полного момента дырки на направление магнитного поля, а также от величины магнитного поля. В адиабатическом приближении энергии связи получаются при решении одномерного уравнения Шредингера.

Анализ результатов в рамках «квазикубического» приближения позволяет установить набор законных параметров, адекватно описывающих электронную структуру CuInSe₂. Впервые получен предварительный набор основных параметров, обеспечивающих квазикубическое описание и дальнейшую интерпретацию спектров поглощения CuInSe₂ в сильном магнитном поле: $E_g = 1,0519eV$ -ширина зоны, Δ_{SO}

=0233eV-отщепленная зона, γ_1 =3,22, γ =1, κ =0, m_e =0,09 m_0 , g_e =1,27, m_{so} =0,14 m_o , g_{so} = -0,4.

Круг материалов, используемых для создания эффективных фотоэлементов, непрерывно расширяется и в последнее время большое внимание уделяется получению фотоэлементов на базе тройных полупроводниковых соединений $A^1B^3C^6_2$, где достигнуты значения КПД 20% и более. Соединения этой группы и их твердые растворы, благодаря прямозонной структуре энергетических зон, высоким значением коэффициента оптического поглощения, устойчивости к различного рода внешним воздействиям, могут быть хорошими абсорберами для эффективных и недорогих солнечных фотоэлементов. Объемные кристаллы CuInGaSe₂ и AgCuInSe₂ получали непосредственным сплавлением (999,999масс.%) в исходных компонентов стехиометрическом соотношении последующей направленной кристаллизацией. Пленки получали методом взрывного и магнетронного испарения. При испарении методом «вспышки» использовали замкнутый испаритель с подбором скорости подачи гранул образцов при температурах испарителя и подложки соответственно 1650 и 700-750К.

Методом магнетронного распыления на постоянном токе впервые получены пленочные образцы $CuIn0,75Ga0,25Se_2$ и $Ag0,5Cu0,5InSe_2$. Мишенью служили кристаллы, полученные видоизмененным методом Бриджмена из высокочистых перекурсов. Расстояние между катодом и анодом -9мм, между катодом и подложкой - 34мм. Рабочая камера находилась под давлением $6\cdot10^{-3}$ Па. Время распыления составляло 1,5 -2 часа, толщина пленок 1,5 - 2,5 мкм, напряжение электрического поля 250B/cm, рабочий ток 18mA. Определены оптимальные температуры получения $(500-550\,^{0}C)$ и отжига $(200\,^{0}C)$.

Структуру и фазовый состав определяли используя рентгендифрактометр ДРОН -2, CuK_a — излучение, в диапазоне углов $2\theta=10$ - 90^0 . Идентификация фаз проводилась сравнением межплоскостных расстояний с данными картотеки JCPDS. Элементный состав, морфологию и дисперсию изучали микроскоп — микроанализатором LEO - 1450 с разрешением до 10 нм. Анализировались пленки, однородные по структуре и электросопротивлению на поверхности.

7 Разработка методики учёта влияния факторов внешнего воздействия на воду через её водородные связи

Отсутствие квантовой теории воды задержало развитие практики использования воды на уровне фенологии. Сейчас у многих специалистов существует мнение, что теорию воды следует строить на основе использования представлений и понятий о водородной связи (Н-связи). По современным представлениям обычная природная вода представляет собой смесь двух видов молекул: орто-молекул, имеющих единичный ядерный спин, и пара-молекул, имеющих нулевой ядерный спин. Появилась возможность более полного учёта особенностей Н-связи с учётом влияния ядерного спина молекул Н₂О.

Так, корреляции ядерных спинов с физико-химической активностью молекул проявляются в создании и поддержании относительной стабильности водородных связей между молекулами. Исследования показали, что сравнительно большая частота валентных колебаний способна создавать параллельную ориентацию ядерных спинов молекулы, совершающей валентные колебания. Молекулы, совершающие деформационные колебания, имеют заметно меньшие частоты колебаний и не способны оказывать влияние на ориентацию ядерных спинов атомов водорода в молекулах, совершающих деформационные колебания. До изложения основных представлений и понятий необходимо охарактеризовать формирование структуры димерной ассоциации молекул воды.

Как отмечалось выше, из-за непригодности статического потенциала для описания водородных связей и объяснения их существования развитие теории воды задерживается уже долгие годы. Так как вода относится к ассоциированным веществам, в которых внешние воздействия возмущают внутренние степени свободы (вращения и колебания), то в первую очередь необходимо исследовать и анализировать внутренние степени свободы молекул воды. Следует также отметить, что внешнее воздействие на внутренние степени свободы не должно приводить к нарушению замкнутости орбит валентных электронов молекул, подвергающихся внешнему воздействию. Вышеуказанные требования к факторам внешнего воздействия на процессы возмущений внутренних степеней свободы молекул должны быть сформулированы через параметры взаимодействия атомов (молекул), создающих водородные связи между ними. Оказалось, что в молекулах, совершающих валентные колебания, ядерные спины устанавливаются параллельно, а деформационные – антипараллельно.

Таким образом, вращение внутренних степеней свободы молекул можно приписать спинам ядер атомов молекул водорода, а колебания – валентным и деформационным степеням свободы молекул. Из наблюдений известно, что при образовании водородной связи между молекулами частота валентных колебаний сдвигается в сторону уменьшения, а частота деформационных колебаний – в сторону увеличения. В итоге молекулы, совершающие валентные и деформационные колебания, значительно сближаются. Этот экспериментальный факт позволяет предположить, ЧТО взаимодействие между которых совершает валентные колебания, молекулами, одна ИЗ другая деформационные, оказывается резонансным [36]. РВ обратно пропорционально кубу расстояния между молекулами, одна из которых находится в основном состоянии, а другая – в возбуждённом. РВ определяется заданием двух параметров: безразмерного унитарного параметра α и времени передачи t_{Π} энергии возбуждения от молекулы к молекуле.

Интенсивность передачи возбуждений связана с характеристиками колебания молекул. Так, исследование соотношения между временем t_п передачи энергии возбуждения и периодами валентных и деформационных колебаний позволило определить ориентацию ядерных спинов в молекулах. Для выявления возможностей резонансного взаимодействия с учётом колебаний молекул для создания Н-связей была рассмотрена задача диагонализации Гамильтона методами нормальных координат с использованием канонических преобразований Боголюбова - Валатина [37,38], которые позволяют рассмотреть задачу диагонализации в общем виде без фиксирования связанных состояний резонансно взаимодействующих молекул. Решение изложенной выше задачи привело к обоснованию димеризации воды, т.е. к возможности спаривания ортомолекулы, совершающей валентные колебания, с пара-молекулой, совершающей деформационные колебания, тем самым к возникновению нового (димерного) состояния воды [37]. По физическим соображениям и расчётным данным димер обладает единичным ядерным спином.

Рассмотрим, как возникает димер (система двух связанных молекул) в воде, представляющей смесь двух видов молекул: орто-молекул, совершающих валентные колебания, и пара-молекул, совершающих деформационные колебания. Следует вначале отметить, что совместное рассмотрение ядерного спина молекулы с типом её колебаний является следствием корреляции величины спина молекулы с типом её колебаний. Так, валентные колебания обладают большими частотами по сравнению с деформационными. Одна из возможных схем формирования димера в воде может быть изображена в виде (рисунок 7.1)



Рисунок 7.1 – Формирование димера

Здесь М_{ДК} и М_{ВК} обозначают молекулы, совершающие соответственно деформационные и валентные колебания. Сплошная линия между молекулами М_{ДК} и М_{ВК} обозначает направление перехода энергии возбуждения от молекулы к молекуле в димере. Направленные отрезки линий определяют ориентацию ядерных спинов атомов водорода (протонов) молекул М_{ДК} и М_{БК}. При переходе энергии возбуждения с пара-молекулы на орто-молекулу может происходить также перенос деформационного заряда. В итоге между орто- и пара-молекулами димера возникает электрический дипольный момент, наведённый переносом деформационного заряда через Н-связь. Обычно электрические дипольные моменты принадлежат молекулам, а не их отдельным атомам. В принципе, электрические дипольные моменты могут иметь ассоциации молекул различной формы и размеров. В частности, электрическим моментом можно наделить также димеры. Низкая расчётная величина диэлектрической проницаемости димеров (порядка 5) говорит о противоположном направлении постоянных электрических моментов молекул в димерах. Однако в димерах может происходить индуцирование деформационного заряда переходом через Н-связь от молекулы к молекуле.

Определим теперь индуцированный диполь и его свойства в димеризованной воде. Так как у индуцированного электрического диполя в димерной воде переносимый через H-связь деформационный заряд Q_e и длина диполя $L(\alpha)$ одновременно являются индуцированными, то они должны определяться из параметра H-связи, т.е.

$$Q_{e_0} = e_0(2\alpha - 1); L(\alpha) = L_0 \alpha^{1/3}, \tag{7.1}$$

где e_0 и L_0 соответственно определяют универсальное значение электрического заряда $e_0=1,6\cdot 10^{-10}$ Кл и характерное значение длины индуцированного диполя

$$L_0 = \frac{3}{\sqrt[3]{2}} \cdot 10^{-10} \text{ M}.$$

Так как длина индуцированного диполя $L(\alpha)$ и величина деформационного заряда Q растут с ростом унитарного параметра α , то индуцированный электрический дипольный

момент также растёт с ростом параметра α , в чём можно убедиться по данным нижеприведённой таблицы 7.1. При дальнейшем росте влияния внешнего фактора температуры, к примеру, до 66,4°С, переносимый заряд становится равным $Q_e = 0,6e_0$ и димеры распадаются. По расчётным данным, при фиксированной температуре димерная вода формируется под влиянием постоянного магнитного поля величиной H = 325,8 $\frac{\kappa A}{M}$ и распадается при $H_p = 332,4$ $\frac{\kappa A}{M}$.

Таблица 7.1 - Характеристика индуцированного электрического дипольного момента димера

α	$Q = (2\alpha - 1)e_0$	$L(\alpha) = L_0 \cdot \alpha^{1/3}$	$d(\alpha) = Q \cdot L(\alpha)$
0,72	0,704·10 ⁻¹⁰ Кл	2,133·10 ⁻¹⁰ м	1,495·10 ⁻²⁰ Кл·м
0,74	0,768·10 ⁻¹⁰ Кл	2,153·10 ⁻¹⁰ м	1,654·10 ⁻²⁰ Кл·м
0,76	0,832·10 ⁻¹⁰ Кл	2,172·10 ⁻¹⁰ м	1,807·10 ⁻²⁰ Кл·м
0,78	0,896·10 ⁻¹⁰ Кл	2,191·10 ⁻¹⁰ м	1,903·10 ⁻²⁰ Кл·м
0,80	0,960∙10 ⁻¹⁰ Кл	2,209·10 ⁻¹⁰ м	2,121·10 ⁻²⁰ Кл·м

Рассмотрим теперь вопрос об устойчивости димеров. В общем случае устойчивость H-связи зависит от двух факторов: от степени линейности конфигурации H-связи и величины переносимого деформационного заряда Q_e , который растёт с увеличением унитарного параметра α . Димер, как имеющий линейную конфигурацию, должен обладать наибольшей устойчивостью по сравнению с другими формами ассоциирования молекул. В димере при его образовании структурно используются три связанных протона из четырёх. Неиспользованным остаётся один протон в каждом димере. Вопрос о роли структурно незанятого протона будет рассмотрен ниже. Димер, как и мономерная молекула H_2O , является электрическим диполем, но в отличие от постоянного диполя мономерной молекулы диполь димера индуцирован при переносе деформационного заряда Q_e через H-связь. Димер как объект существования и движения должен удовлетворять определённым требованиям. В частности, он должен быть стабильным относительно столкновений и влияния на них факторов внешнего воздействия. По данным оценочного расчёта неустойчивости распад димеров возникает при температуре $T \ge 66,4^{\circ}C$, а в случае влияния постоянного магнитного поля — при $H \ge 332 \frac{\kappa A}{c}$.

Следует также проанализировать вопросы динамики водородных связей, включая взаимодействия между Н-связями (димерами). На сегодняшний день наиболее известными параметрами динамики Н-связей являются: избыточная энергия отдельной Н-

связи $\varepsilon_{\rm H}=\varepsilon_0\alpha(1-\alpha)$, деформационный заряд $Q_{\rm e}=e_0(2\alpha-1)$, переносимый от молекулы к молекуле, и их взаимодействие между собой. Естественно, их зависимость от внешних факторов воздействия определяется через зависимость безразмерного унитарного параметра α . Здесь желательно привести примеры обоснования зависимости унитарного параметра α от факторов внешнего воздействия. Зависимость унитарного параметра резонансного взаимодействия молекул от температуры T может быть определена через учёт энергии перехода протона от молекулы к молекуле, выраженной в температурной шкале $T_0=16,6^{\circ}{\rm C}$ формулой $T=\frac{T}{T+T_0}$, которая находится в согласии с динамикой H-связей.

Другим внешним фактором воздействия на воду, рассматриваемым с целью учёта его влияния на свойства воды, является постоянное магнитное поле. Так как параметр Н-связи, т.е. параметр резонансного взаимодействия молекул воды, является скалярной величиной, а внешнее магнитное поле — векторной, то можно поступить следующим образом: используя периметр области синхронных переходов протонов, т.е. равенство

$$L = 2\pi R$$

где $R=10^{-6}$ м, и поверхностное натяжение σ , построить характеристическое поле: $H_0^2=\frac{4\pi\sigma}{L},$ и используя скалярную величину $h^2=\frac{H^2}{H_0^2},$ определить необходимую величину $\alpha=\frac{h^2}{1-2h^2}$.

В качестве примера анализа взаимовлияния параметров динамики H-связей удобно исследовать энергоёмкость различных форм ассоциирования молекул. Вообще говоря, энергоёмкость — это показатель внутренней энергии ассоциируемой жидкости, которая значительна в случае воды. Энергоёмкость описывает баланс энергий основных видов взаимодействий и процессов, происходящих в динамике H-связей при участии внешних факторов.

Исследования вопросов энергоёмкости I(α) показали, что в случае системы двух взаимодействующих H-связей (димеров) энергоёмкость может быть представлена в виде

$$I(\alpha) = 2\alpha(1-\alpha) - 2\alpha(2\alpha-1) + n\alpha^2, \tag{7.2}$$

где n — число структурно незанятых (свободных) протонов. Так как общее число протонов в двух H-связях (димерах) составляет 8, из которых по два протона используются для создания двух орто-молекул и по одному протону — при создании двух

Н-связей, то в итоге структурно связанными оказываются 6 протонов. Поэтому п удовлетворяет условию $n \le 2$. Незанятые протоны, видимо, взаимодействуют между собой как атомы через дисперсионные силы, т.е. с помощью α^2 [39].

Взаимодействие H-связей без учёта взаимодействия ядерных спинов молекул представляет собой влияние поля резонансных сил на переносимый от молекулы к молекуле деформационный заряд $Q_e = e_0(2\alpha-1)$. Исследование на экстремум энергоёмкости как функции унитарного параметра резонансного взаимодействия α показало наличие максимума при $\alpha_m = 0.75$, $T_m = 49.8$ °C.

Результаты проведенных исследований существование показали, ЧТО ассоциированного состояния воды представляет практический интерес, если только параметры ассоциированного состояния заметно выше параметров его распада (разрушения). Так, к примеру, ассоциирование в форме сетки разрушается при температуре порядка 32°C, а ассоциирование в форме димеров существует при температуре $T \le 66.4^{\circ}$ С. По нашему мнению, практическая ценность исследования связана с возможностями димерной воды. По имеющим расчётным и частично проверенным данным использование димерной воды может значительно улучшить показатели опреснения минерализованных вод. При этом димерная вода может быть получена на основе раздельного ассоциирования молекул растворителя и ионов растворённых веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с планом НИР по теме: «Исследования по разработке технологий комплексного освоения геотермальной и других видов возобновляемой энергии» в 2019 году получены следующие результаты:

- Проведено технико-экономическое обоснование предложенной технологии низкотемпературной каталитической конверсии сероводорода с вариантом внедрения на Астраханском газоперерабатывающем заводе. Проведены маркетинговые исследования по намечаемой к выпуску продукции. Определены мощность производства и номенклатура намечаемой к выпуску продукции на объекте, исходя из следующих условий: объем переработки сероводорода 35 тыс. м3/год или 53,13 т/год, фонд рабочего времени 8400 ч./год. Осуществлен выбор основных технологических решений, необходимого оборудования для создания пилотной установки низкотемпературной каталитической конверсии сероводорода.
- Разработаны технологии освоения тепла сухих горных пород различного энергетического потенциала и проведена оценка эффективности предложенных решений. Предложена технология петротермальной циркуляционной системы с горизонтальными скважинами, сочетающая в себе технологию многозабойного бурения. Подсчитаны значения извлекаемой тепловой энергии при различных значениях параметров системы при количестве горизонтальных стволов в добычной и нагнетательной ее частях: а) n=3; b) n=4.
- Методом магнетронного распыления на постоянном токе впервые получены пленочные образцы $CuIn0,75Ga0,25Se_2$ и $Ag0,5Cu0,5InSe_2$. Мишенью служили кристаллы, полученные видоизмененным методом Бриджмена из высокочистых перекурсов. Определены оптимальные температуры получения (500 -550 0 C) и отжига (200 0 C).
- Обозначены перспективные направления создания методов и устройств для аккумулирования тепловой энергии. Приведена методика расчета разработанного аккумулятора теплоты с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом. Показано, что расчет аккумуляторов тепла с фазовыми переходами в некоторых случаях затруднен в

связи с тем, что термодинамические параметры, изменяющиеся при фазовых переходах, для многих составов не определены.

- Разработана методика учёта влияния факторов внешнего воздействия на воду через её водородные связи. Установлено, что при переходе от обычной воды к димерной, передача энергии возбуждения от молекулы к молекуле существенно интенсифицируется. По результатам расчетов установлено, что электрические и магнитные свойства димерной воды значительно меняются. Магнитная восприимчивость димерной воды превышает восприимчивость обычной воды. По предварительной оценке использование димерной воды может заметно улучшить показатели опреснения минерализованных вод.
- Проведены исследования целесообразности утилизации попутных с геотермальной водой горючих газов месторождений Северного Кавказа. Установлено, что эффективное извлечение метана из растворов геотермальных вод возможно при условиях максимально низкого давления и высокой температуры воды. При этом возникающая проблема защиты оборудования от отложений твердой фазы карбоната кальция устраняется растворением их в теплообменнике путем закачки в геотермальную воду углекислого газа, полученного ранее из этой же воды. Также установлено, что для бесперебойной работы теплообменников необходима периодическая смена направления потоков горячей и подогреваемой холодной воды в его контурах.
- Показано, что основным периодом изменчивости направления ветра в Северном Дагестане является периодичность в 1 сутки, доля которой во всех временных рядах за период 2011-2018гг. составляет 36%. Установлено, что в течение суток изменение скорости ветра в Северном Дагестане в среднем в 2 раза чаще, чем изменение направления ветра. Установлено, что наибольший вклад основной периодичности в 1 сутки наблюдается в летний период, наименьший в зимний. Установлена закономерность изменения доли периодичности в 1 сутки между временными рядами скоростей и направлений ветра по месяцам.

_

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Пармон, В.Н. Сероводород как сырье для получения водорода / В.Н. Пармон // Журнал общей химии. -1992. Т.62. № 8. С.1703-1709.
- 2 Технология переработки природного газа и конденсата: справочник в 2 ч.; сост. А.И. Афанасьев, Т.М. Бекиров, С.Д. Барсук М. [и др.]. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. 517 с.
- 3 Химическая энциклопедия [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://Xumuk.ru/encyclopedia/2/4017.html
- 4 Материалы из Википедии свободной энциклопедии [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://Ru.wikipedia.org/wiki/35
- 5 Информация о сере [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://webelements.narod.ru/elements/S.htm
- 6 Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов (вторая редакция). Официальное издание: Министерство экономики РФ, Министерство финансов РФ и др. № ВК 4771. М.: Экономика, 2000.
- 7 Методика оценки экономической эффективности инвестиционных проектов форме капитальных вложений: утв. временно исполняющим обязанности Председателя Правления ОАО «Газпром» С.Ф. Хомяковым: ввод в действие с 09.09.2009. М.: ЗАО «Агентство прямых инвестиций», 2009.
- 8 Алхасов А.Б. Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. М.: Физматлит, 2008. 376с.
- 9 Ресурсы и эффективность использования возобновляемых источников энергии в России / Под ред. П.П. Безруких. Наука. 2002. -314 с.
- 10 Алексеенко С.В., Низовцев М.И. Особенности развития петротермальной энергетики // Материалы IV Междун. конф. «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы».- Махачкала, 2015. Том 1.- С.29-39.
- 11 C. Alimonti, E. Soldo, D. Bocchetti, D. Berardi. The wellbore heat exchangers: A technical review, Renew. Energy. 123 (2018) 353–381. doi:10.1016/j.renene.2018.02.055

- 12 Wei Zhang, Zhanqing Qu, Tiankui Guo, Zhiyuan Wang. Study of the enhanced geothermal system (EGS) heat mining from variably fractured hot dry rock under thermal stress. Renew. Energy.143(2019)855-871. doi: 10.1016/j.renene.2019.05.054
- 13 Ruth Shortall, Brynhidur Davidsdottir, Guðni Axelsson Geothermal energy for sustainable development: a review of sustainability impacts and assessment frameworks. Renew. Sustain. Energy Rev. (44) (2015), 391-406. doi: 10.1016/j.rser.2014.12.020
- 14 P. Jiang, X. Li, R. Xu, F. Zhang. Heat extraction of novel underground well pattern systems for geothermal energy exploitation, Renew. Energy. 90 (2016) 83–94. doi:10.1016/j.renene.2015.12.062
- 15 P. Olasolo, M.C. Juárez, M.P. Morales, Sebastiano D´Amico, I.A. Liarte. Enhanced geothermal systems (EGS): A review. Renew. Sustain. Energy Rev. (56) (2016), pp. 133-144. doi: 10.1016/j.rser.2015.11.031)
- 16 Shyi-Min Lu. A global review of enhanced geothermal system (EGS). Renew. Sustain. Energy Rev. (81), Part 2, January 2018, 2902-2921. doi:10.1016/j.rser.2017.06.097
- 17 G. Falcone, X. Liu, R.R. Okech, F. Seyidov, C. Teodoriu. Assessment of deep geothermal energy exploitation methods: The need for novel single-well solutions, Energy. 160 (2018) 54–63. doi:10.1016/j.energy.2018.06.144
- 18 Алхасов А.Б., Алишаев М.Г., Алхасова Д.А., Каймаразов А.Г., Рамазанов М.М. Освоение низкопотенциального геотермального тепла. М.: Физматлит, 2012. 276 с.
- 19 Петин Ю.М., Накоряков В.Е. Тепловые насосы / Российский химический журнал. 1997.- №6. С.107-111
- 20 Алхасов А.Б., Алхасова Д.А. Теплообменники для утилизации тепла высокотемпературных геотермальных рассолов // Теплоэнергетика. 2018. -N3. -C. 36-41.
- 21 Алхасов А.Б., Алишаев М.Г., Исрапилов М.И., Бадавов Г.Б. Перспективы использования на выработанных нефтяных месторождениях скважинных теплообменников и вод артезианских горизонтов для тепло- и горячего водоснабжения // Теплоэнергетика. 2008. -N12. -C. 20-26.
- 22 Алхасова Д.А. Разработка энергоэффективных технологий извлечения и использования петротермальной энергии для электроэнергетических нужд // Материалы Международного Конгресса REENCON XXI «Возобновляемая энергетика XXI век: энергетическая и экономическая эффективность».- Москва, 2016. С. 86-90.
- 23 Алхасов А.Б., Алхасова Д.А. Электроэнергетическое освоение геотермальных ресурсов осадочных бассейнов // Теплоэнергетика. 2011. №2. С.59-66.
- 24 Бранчугов В. К., Гаврилов Е. И., Гарипов В. 3., Козловский Е. А., Краев А. Г., Литвиненко В. С. и др. Минерально-сырьевая база топливно-энергетического

- комплекса России. Состояние и прогноз. М.: Институт геолого-экономических проблем, 2004.- 548 с.
- 25 Б. П. Акулинчев, А. С.Панченко, М. Ф. Пугачева. Водорастворенные газы Предкавказья и проблемы их использования в народном хозяйстве //Ресурсы нетрадиционного газового сырья и проблемы его освоения. Ленинград, 1990 г. С. 138-144.
- 26 Ахмедов Г.Я. Твердые отложения карбоната кальция в геотермальных системах//Альтернативная энергетика и экология.- 2010.- № 11.- С. 81- 86.
- 27 Курбанисмаилова А.С., Ахмедов Г.Я., Темиров А.Т., Раджабов Р.Г. Об особенностях защиты энергетического оборудования от солеотложения при утилизации метана из геотермальных вод//Мониторинг. Наука и технологии. №4. 2018. С.69-74.
- 28 Ахмедов Г.Я. Повышение эффективности использования геотермальной воды для горячего водоснабжения//Водоснабжение и санитарная техника.- 2010.- № 2.- С.18-23.
- 29 Ахмедов Р.Б., Новиков Б.Е., Ахмедов Г.Я. Стабилизационная обработка геотермальной воды путем ввода затравочных частиц //Промышленная энергетика.- 1985.- N10.- С. 61-64.
- 30 Ахмедов Г.Я. Очистка геотермальных систем отопления и горячего водоснабжения от карбонатных отложений//Водоснабжение и санитарная техника.- 2012.- № 1.- С. 59-63.
- 31 Официальный сайт Белгородского института альтернативной энергетики. URL: http://www.altenergo-nii.ru/renewable/wind/ (дата обращения 01.11.2019).
- 32 Астафьева Н. М. Вейвлет-анализ: основы теории и примеры применения // Успехи физических наук. 1996, Т.166, №11. С.1145—1170.
- 33 Кобзаренко Д.Н. К созданию средств автоматизации выборки данных ветромониторинга с сервера "Погода России" // Программная инженерия. 2014. №2, 2014. С.27-32.
- 34 Гаджиев А.А., Гаджиев Р.А., Кобзаренко Д.Н. Вейвлет-анализ колебаний уровня Каспийского моря и влияния на сейсмический режим Дагестанского клина // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. − 2000. − №3. − С.230-236.
- 35 Кобзаренко Д.Н., Камилова А.М., Шихсаидов Б.И. Средства автоматизации процесса построения гистограмм частотного распределения по результатам непрерывного вейвлетпреобразования с помощью функции morlet // Программная инженерия. Т.10, №6, 2019. С.281-288.
- 36 Давыдов А.С. Квантовая механика. М.: Физматлит. -1963.
- 37 Абдуллаев А.А. Симметрии квантовых осцилляторных систем // Ядерная физика. -

- №6. -1968.- 1339 c.
- 38 Абдуллаев А.А., Рабаданов Г.А. Расчёт параметров димерной ассоциации молекул воды и их зависимость от температуры // Химическая физика. -№3. -2018.
- 39 Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. М.: Мир, 1960. 662 с.
- 40 Автономные источники электропитания на базе солнечных батарей: учебное пособие / Э. А. Бекиров. Симферополь: Ариал, 2011. 475 с.
- 41 Ададуров Е. А. Повышение эффективности использования аккумуляторов теплоты с возобновляемыми источниками энергии. Краснодарь: Дис. ... канд. техн. наук 05.14. 08 .-М. РГБ, 200 5. -173 с.
- 42 Алексеев В.В. Солнечная энергетика: перспективы развития./ В. В. Алексеев, К. В. Чекарев. М.: Знание, 1991. 63 с.
- 43 Аллонкль Р. Исследование теплового аккумулятора со скрытой теплотой в периодическом режиме. Применение к материалу, заключенному в оболочку// RevueGeneraledeThemuque, fevrier. 1983-т.22, №254. С.161-167 (пер. с фр.).
- 44 Ахмедов Р.Б., Берченко М.А. Использование солнечной энергии в процессах переработки топлива и аккумулирования энергии. В кн.: Проблемы создания крупных солнечно-топливных электростанций в Узбекистане. Ташкент: Фан, 1983. С. 23 30.
- 45 Бабаев Б. Д. Аккумуляторы тепла при использовании возобновляемых источников энергии. Перспективные направления новых разработок. Энергетик.- №3, 2016. С. 19 22.
- 46 Бабаев Б. Д. Принципы теплового аккумулирования и используемые теплоаккумулирующие материалы. Журн. Теплофизика высоких температур, 2014, том 52, № 5.- С. 760 776.
- 47 Бабаев Б. Д. Разработка и исследование энергосистем на основе возобновляемых источников с фазопереходным аккумулированием тепла. Дис..... докт. техн. наук. М.: РГБ, 2016. 346 с.
- 48 Бабаев Б. Д. Ресурсы возобновляемых источников энергии Республики Дагестан: учебносправочное пособие. Махачкала: Из-во «Радуга», 2015. 102 с.
- 49 Бабаев Б. Д. Тепло- и холодоаккумулирующие материалы и их использование. Москва: 2002. -65 с. Деп. в ВИНИТИ. 06.02.02. № 245-В2002.
- 50 Бабаев Б. Д., Данилин В. Н. Энергоаккумулирующие установки. Учебное пособие. Махачкала: ИПЦ ДГУ. -2002. 199 с.
- 51 Бекман Г., Гилли П. Тепловое аккумулирование энергии: Пер. с англ. М.: Мир, 1987. –272 с.

- 52 Васильев Ю.С., Елистратов В.В., Мухаммадиев М.М., Претро Г.А. Возобновляемые источники энергии и гидроаккумулирование. СПб.: СПбГТУ. 1995.
- 53 Васина Н.А., Грызлова С.Е., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных систем.- М.: Химия, 1984.- 112 с.
- 54 Григорьев В. А. Разработка аккумуляторов теплоты с зернистым теплоносителем и методы их расчета на основе математического моделирования: дис. ... кан. техн. наук. М.: РГБ, 2003, –147 с.
- 55 Да Роза А. Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы. Учеб. пос. Пер. с англ. / Под ред. Малышенко С.П., Попеля О.С. Долгопрудный–М.: Интеллект; Изд. дом МЭИ, 2010. 704 с.
- 56 Данилин В.Н. Физическая химия тепловых аккумуляторов. Учеб. пос. Краснодар: Изд-во КПИ, 1981. 91 с.
- 57 Даффи Дж., Бекман У.А. Основы солнечной теплоэнергетики. Пер с англ. Учеб.-спр. руков. Долгопрудный: Интеллект, 2013. 888 с.
- 58 Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. Спр. / Под ред. Посыпайко В.Е., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1979. 204 с.
- 59 Замараев К.И. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Ч. 1. Химические и биологические методы. Новосибирск: Наука, 1985. 193 с.
- 60 Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1978. 293 с.
- 61 Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика. М.: Металлургия, 1973. 256 с.
- 62 Магомедов М.М. Комплексная методология разработки фазопереходных теплоаккумулирующих материалов на основе многокомпонентных систем. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РГБ, 2000. 167 с.
- 63 Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета). Спр. Л.: Химия, 1987. 192 с.
- 64 Побережнюк М.М., Кудря С.А., Минченков Т.Г. Аккумулирование тепла низкоплавкими расплавами // Гелиотехника. -1984. -№ 3. -С. 22.
- 65 Попель О. С. Фортов В. Е. Возобновляемая энергетика в современном мире.- М.: Издательский дом МЭИ. 2015. -450 с.
- 66 Проценко А. Н. Энергетика сегодня и завтра. М.: Молодая гвардия, 1987.- 220 с.
- 67 Резницкий Л. А. Теплоаккумулирующие вещества и процессы. ЖНХ, 1998, том 43,

- №8. C. 1288-1298.
- 68 Резницкий Л. А. Тепловые аккумуляторы. М.: Энергоатомиздат, 1996.-91 с
- 69 Соренсен Б. Преобразование, передача и аккумулирование энергии: Учеб.-спр. руков. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 296 с.
- 70 Твайдейл Д., Уэйр А. Возобновляемые источники энергии. М.: Энергоатомиздат, 1990. 302 с.
- 71 Шишкин Н. Д. Комбинирование и эффективное использование источников тепловой энергии в автономных теплоэнергетических комплексах, включая возобновляемые источники. Дис. . . . докт. техн. наук. М.: РГБ, 2005. 312 с.
- 72 Janz G.J., Allen C.B., Bansal N.P. et al. Physical Properties Data / NSRDS-NBS 61. Washington, 1978. Part II. 243 p.
- 73 Marchidan D.J., Pandele L. Jhermal Properhes of Mixture $BaCl_2$ KCl // Rev. Roum. Chem. 1977. V. 22. No 1. P. 7.
- 74 Ozawa T., Kamimoto M., Sakamoto R., Takahashi Y., Kanari K. Screening of Eutectic Mixtures over a Range from 80 °C to 500 °C from Viewpoints of Energy Density and Material Cost // Bull. Electrotech. Lab. 1980. V. 44. № 11-12. P. 707.
- 75 Schroder J. Heat Accumulator. U.S. Patent 3709209. Int. Cl. F24 h 7/00. 1973.
- 76 Simmons J.A. Reversible Oxidation of Metal Oxides for Thermal Energy Storage // Proc. ISES Meet. 1976. V. 8. P. 219.
- 77 Sinistri C., Riccardo R., Magistris A. Ber. Bunsanges // Phys.Chem.1967. V.71. № 4.P. 376.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО НИР

- 1 D.A. Alkhasova. Technological design and efficiency assessment of heat production from dry rock with different energy potential // Geomechanics and Geophysics for Geo-energy and Geo-resources. DOI: 10.1007/s40948-019-00128-x. Принято в печать.
- 2 Кобзаренко Д.Н., Камилова А.М., Шихсаидов Б.И. Средства автоматизации процесса построения гистограмм частотного распределения по результатам непрерывного вейвлетпреобразования с помощью функции morlet // Программная инженерия. − Т.10, №6, 2019. − С.281-288. DOI: 10.17587/prin.10.281-288.
- 3 Ахмедов М.И., Абдуллаев М.Ш., Омардибиров О.М., Гусейнов У.М. Комплексное использование попутных вод углеводородных месторождений РФ // Материалы региональной научно-практич.конф. «Возобновляемые источники энергии: новые достижения и разработки». Махачкала, 2019. С.57-60.
- 4 Меджидов М., Ахмедов М.И. Получение ингаляционных растворов из каспийской морской воды // Материалы V Всероссийской научно-практич. конф. «Антибиотикорезистентность и антимикробная химиотерапия». Махачкала, 2019. C.177-180.
- 5 Абдуллаев А.А., Рабаданов Г.А. Димерные ассоциации молекул воды и их распад // Материалы II съезда химиков Республики Дагестан. Махачкала, 2019. С. 37 40.
- 6 Кобзаренко Д.Н., Камилова А.М. Программа для построения гистограмм частотного распределения по результатам непрерывного вейвлет-преобразования функцией morlet // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2019610933 от 18.01.2019.