

Российская академия наук

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ГЕОТЕРМИИ ДНЦ РАН

УДК 620.9  
№ госрегистрации  
Инв. №

УТВЕРЖДАЮ

Директор Института  
д-р техн. наук

\_\_\_\_\_ А.Б. Алхасов  
«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ  
СИСТЕМ МАЛОЙ МОЩНОСТИ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИЭ  
(промежуточный)

Руководитель темы,  
зав. лаб. КОВИЭ,  
к.т.н.

\_\_\_\_\_ Д.А. Алхасова  
(подпись, дата)

Махачкала 2017

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы,  
зав. лаб. КОВИЭ, к.т.н.

Д.А. Алхасова (введение, раздел 3,  
заключение)

Исполнители темы:

в.н.с., д.ф-м.н.

М.А. Абдуллаев (раздел 1)

в.н.с., д.т.н.

Г.Я. Ахмедов (раздел 2, подраздел 2.1)

в.н.с., к.т.н.

М.И. Ахмедов (раздел 2, подраздел 2.2)

## РЕФЕРАТ

Отчёт 25 с., 6 рис., 23 ил.

### ЭНЕРГООБЕСПЕЧЕНИЕ ОБЪЕКТОВ МАЛОЙ МОЩНОСТИ, КОМБИНИРОВАННАЯ ГЕЛИО-ГЕОТЕРМАЛЬНАЯ СИСТЕМА, СОЛНЕЧНЫЕ ФОТОЭЛЕМЕНТЫ, ГЕОТЕРМАЛЬНЫЕ ВОДЫ, ПОПУТНЫЕ ГОРЮЧИЕ ГАЗЫ, СОЛЕОТЛОЖЕНИЕ, ЗАЩИТА ОБОРУДОВАНИЯ, ЭКОЛОГИЯ, КОНВЕРСИЯ СЕРОВОДОРОДА

Объектами исследования являются энергетические системы на основе возобновляемых источников энергии.

Цель работы:

- Получение пленок  $\text{AgInS}_2$  и изучение их электрофизических и оптических свойств;
- Изучение условий эксплуатации геотермальных энергетических систем без солеотложения при утилизации попутных горючих газов;
- Разработка рекомендаций по интенсификации процесса низкотемпературной каталитической конверсии сероводорода с получением водорода и использованию серосодержащих растворов и адсорбентов;
- Разработка системы энергообеспечения объектов малой мощности на основе гелио-геотермальной технологии тепло- и горячего водоснабжения.

В процессе работы проводились исследования энергетических систем путем проведения теоретических и экспериментальных исследований, выполнения численных расчетов.

Результаты работы:

- Методом магнетронного распыления получены пленки дисульфида индия и серебра толщиной до 1 мкм на кварцевых подложках. Показано, что повышение температуры подложки до  $\sim 450$  °С позволяет получить однофазные пленки со структурой халькопирита с шириной запрещенной зоны 1,88 эВ, с высоким ( $>10^4 \text{ см}^{-1}$ ) коэффициентом поглощения;

- Изучены условия эксплуатации геотермального оборудования с использованием различных схем и проведена оценка целесообразности утилизации попутных с геотермальной водой горючих газов с невысоким газовым фактором и возможности ее практической реализации с обеспечением работы энергетического оборудования геотермальных систем в режиме без солеотложения;

- Проведены исследования процесса разложения сероводорода на водород и серу в интервале температур 5-40<sup>0</sup>С с использованием катализатора из нержавеющей стали. Изучены процессы адсорбции газообразной серы на различных сорбентах с получением серосодержащих материалов;

- Разработана технологическая схема комбинированной гелио-геотермальной системы тепло- и горячего водоснабжения малой мощности.

Результаты проведенных исследований могут быть применимы при разработке различных энергетических систем на основе возобновляемых источников энергии и будут способствовать увеличению их доли в общем энергобалансе.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	6
1. Теоретические и экспериментальные исследования монокристаллических интегральных солнечных элементов .....	8
1.1 Получение пленок $\text{AgInS}_2$ и изучение их электрофизических и оптических свойств .....	8
2. Технологические и экологические аспекты создания энергетических систем на основе ВИЭ.....	12
2.1 Изучение условий эксплуатации геотермальных энергетических систем без солеотложения при утилизации попутных горючих газов.....	12
2.2 Разработка рекомендаций по интенсификации процесса низкотемпературной каталитической конверсии сероводорода с получением водорода и использованию серосодержащих растворов и адсорбентов .....	19
3. Разработка системы энергообеспечения объектов малой мощности на основе комбинированной гелио-геотермальной технологии тепло- и горячего водоснабжения.....	20
Заключение.....	23
Список использованных источников.....	24

## ВВЕДЕНИЕ

Использование различных возобновляемых источников энергии (ВИЭ) имеет различные историю и масштабы. Главными преимуществами ВИЭ, определяющими интерес к ним, являются неисчерпаемость экологическая чистота и повсеместная доступность того или иного ВИЭ. В настоящее время используется незначительная доля огромных запасов ВИЭ. Энергия от возобновляемых источников составляет около 4% общей первичной поставки энергоресурсов, при этом две трети приходится на гидроэнергетику, а одна треть – на все остальные типы источников [1]. Для бесперебойного энергоснабжения потребителей перспективными являются технологические системы, использующие два и более вида ВИЭ [1].

В общем комплексе исследований по возобновляемым источникам энергии (ВИЭ) изучение солнечных фотоэлементов занимает важное место [1,2]. В последнее время большое внимание уделяется получению фотоэлементов на базе тройных полупроводниковых соединений, где достигнуты значения КПД 20% и более. Соединения этой группы и их твёрдые растворы благодаря прямозонной структуре энергетических зон, высоким значениям коэффициента оптического поглощения (до  $10^7 \text{ м}^{-1}$ ), устойчивости к различного рода внешним воздействиям могут быть хорошими абсорберами для эффективных и недорогих солнечных фотоэлементов. Одним из способов практического осуществления эффективного преобразования солнечной энергии является использование каскадных солнечных элементов на основе нескольких полупроводниковых материалов с соответствующим образом подобранными зонами, значительно отличающимися по ширине, т.е. фотоны имеющие большую энергию поглощаются в первом элементе, оставшая часть излучения попадает во второй элемент, в котором также поглощаются наиболее высокоэнергетические фотоны, а непоглощённое излучение поступает в третий элемент и т. д. [3].

Разнообразие химического состава геотермальных вод и растворенных в них газов требует и соответствующего подхода к эксплуатации оборудования [4]. В связи с этим на практике применяют следующие схемы их использования:

- а) прямая подача геотермальной воды к потребителям;

- б) прямая подача геотермальной воды к потребителям с «пиковым» догревом;
- в) подача геотермальной воды в теплообменники для подогрева стабильной воды, идущей к потребителям;
- г) подача геотермальной воды в теплообменники после обработки или поддержание в них равновесных значений давления и температуры используемой геотермальной воды.

В этих схемах не предусмотрено использование попутных с геотермальной водой горючих газов, несмотря на наличие достаточного их количества в метановых водах большинства месторождений. При добыче геотермальной воды, как носителя тепловой энергии, извлечение сопутствующих горючих газов становится экономически целесообразным даже при малых его концентрациях [5-8]. Затраты на извлечение газов окупаются благодаря несложной технологии, основанной на различии в растворимости метана и углекислого газа. Из-за лучшей растворимости углекислого газа в воде карбонат кальция находится в растворенном состоянии в виде бикарбоната кальция. В настоящее время эксплуатация метановых вод, в частности, на месторождениях Северного Кавказа осуществляется без использования сопутствующих горючих газов. Горючий газ, в основном, метан сжигается на факеле, создавая как тепловое, так и химическое загрязнение окружающей среды. В связи с этим на данном этапе исследований ставилась задача по обеспечению безнакипного режима эксплуатации геотермального оборудования при утилизации попутных горючих газов с закачкой отработанной воды обратно в водоносный горизонт.

Для значительного увеличения доли ВИЭ в энергетическом балансе России необходимо проводить исследования, совершенствуя и удешевляя оборудование, добиваясь конкурентоспособности ВИЭ с традиционной энергетикой. Представленные в отчете результаты исследований представляют интерес, будут способствовать дальнейшему эффективному освоению ВИЭ и созданию на их основе различных энергетических систем.

## 1. Теоретические и экспериментальные исследования монокристаллических интегральных солнечных элементов

### 1.1 Получение пленок $\text{AgInS}_2$ и изучение их электрофизических и оптических свойств

Дисульфид индия серебра относится к группе полупроводников  $A^I B^{III} C_2^{VI}$ , которые перспективны в солнечной фотоэнергетике. Этот полупроводник интересен для применения в фотоэлементах концентрированного солнечного излучения, в каскадных структурах с градиентом ширины запрещенной зоны. Сочетание дисульфида индия серебра, и, например, диселенида индия меди с общей базой из  $\text{CdS}$  может привести к росту КПД до нескольких десятков процентов [3,9].  $\text{AgInS}_2$  обладает высоким коэффициентом оптического поглощения ( $>10^4 \text{ см}^{-1}$ ), высокой радиационной стойкостью и малым рассогласованием кристаллических решеток полупроводников, обозначенных выше. В многослойных структурах можно регулировать параметры объемного заряда и эффективность разделения носителей, что приводит к активным исследованиям таких сочетаний. Объемные кристаллы и пленки  $\text{AgInS}_2$  практически не исследованы.

#### Результаты

Методом магнетронного распыления получены пленки дисульфида индия и серебра толщиной до 1 мкм на кварцевых подложках. Образцы тонких пленок  $\text{AgInS}_2$  для измерений получали методом магнетронного распыления на постоянном токе. Распыляли кристаллические мишени, полученные из объемных слитков методом Бриджмена [10-12] из составляющих высокой чистоты в стехиометрии. Применяли двойные вакуумированные и запаянные кварцевые ампулы; внутренние ампулы графитизировали и откачивали до  $10^{-3}$  Па. Ампулы нагревали медленно в вертикальной печи до температуры  $950^\circ\text{C}$ . После выдержки температуру уменьшали со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{ч}$  до температуры кристаллизации  $\sim 785^\circ\text{C}$ . Далее проводили вибрационное перемешивание, затем ампулы проводили через температурный градиент  $35\text{-}40^\circ\text{C}$  и охлаждали в режиме выключенной печи.



Пленки получали с помощью магнетронного источника планарной конструкции. Расстояние между анодом и катодом 9 мм, между катодом и подложкой 34 мм. Рабочую камеру откачивали до давления  $6 \cdot 10^{-3}$  Па и напускали газовую смесь Ar+H<sub>2</sub> с общим давлением 0,2 Па. Присутствие водорода приводит к заполнению сульфидных вакансий, и пленки получают с более высоким сопротивлением. Парциальное давление водорода составляло  $1,5 \cdot 10^{-3}$  Па, что при напуске аргона до 0,2 Па соответствовало концентрации водорода 2 моль %. Давление водорода в рабочей камере устанавливали перед включением магнетрона с помощью ионизационной лампы ПМИ-2, после чего напускался аргон. До поджига плазмы:

$$p_{H_2} = \frac{kqp}{1-k+kq}, \quad (1)$$

где  $k$  (отн. ед.) =  $0,01CH_2$ ;  $q = \frac{q_{H_2}}{0,2q_{H_2} + 0,8q_{Ar}} \approx 1,2$ ;  $q_{Ar} = 1,56$ ;  $q_{H_2} = 0,6$  [13].

Время распыления 1ч, толщина пленок  $\sim 0,5$  мкм, напряжение электрического поля 200 В/см, рабочий ток 16 мА. При положительных смещениях напряжения на катоде с подложкой толщина пленок возрастает до 1 мкм.

Пленки наносились на кварцевые подложки размером  $1 \times 1 \times 0,1$  см, которые химически очищались. Для варьирования сопротивления часть пленок отжигали в парах сульфида или в вакууме при 380-400 °С в течение 15 минут. До и после отжига пленки имели зеркальную поверхность и хорошую адгезию.

Структуру, фазовый и элементный состав изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 (CuK<sub>α</sub> – излучение), микроскопа-микроанализатора LEO-1450 с приставкой EDS для рентгеновского микроанализа.

Оптическое пропускание и поглощение исследовали на монохроматоре МДР-2 в интервале длин волн 400-800 нм с электрометром Keitley и ФД-10Г, спектральное разрешение  $\pm 1$  мэВ.

Электропроводность, эффект Холла определяли четырехзондовым методом на омических индиевых контактах. Измерения проводили в интервале температур 77-400 К. Параметры, определяющие электронную проводимость, находили из уравнения

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-E_a / (kT)\right), \quad (2)$$

где  $\sigma$  - электропроводность,  $E_a$  - энергия активации.

На рисунке 1 представлена типичная дифрактограмма полученных пленок  $\text{AgInS}_2$ .

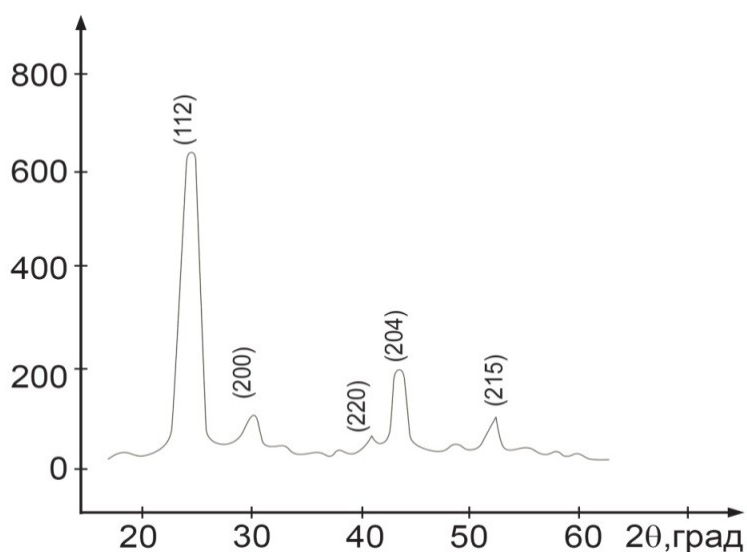


Рисунок 1 - Дифрактограмма пленок  $\text{AgInS}_2$ .

Из анализа следует, что пленки однофазны и имеют кристаллическую решетку халькопирита с постоянными решетки  $a=0,698$  нм и  $c=0,665$  нм, которые согласуются с параметрами объемных кристаллов. Дополнительные рефлексы халькопиритной фазы в объемной форме (200, 220, 204, 312, 215) в пленках проявляются с меньшей интенсивностью: 220, 312, 215. Структура пленок зависит от температуры подложки: ниже  $340^\circ\text{C}$  наблюдается аморфная структура. Тип проводимости определяли методом Холла и термопробы  $n=10^{18}\text{-}10^{15}$   $\text{см}^{-3}$ , электропроводность  $15\text{-}10^{-3}$  Ом/см при 300 К.

На рисунке 2 приведены температурные зависимости электропроводности ряда исследованных образцов.

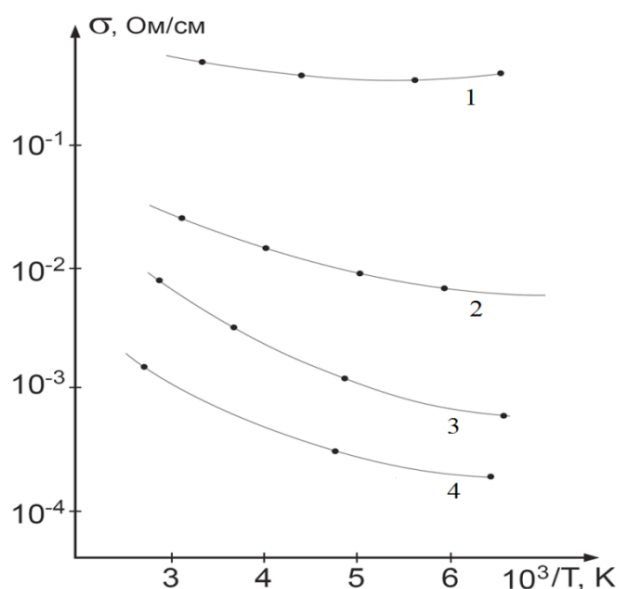


Рисунок 2 - Температурные зависимости электропроводности исследованных образцов  $\text{AgInS}_2$ : объемный кристалл (1), пленки (2-4).

Видно, что с уменьшением концентрации электронов наблюдается переход металлической проводимости к полупроводниковой. Область перехода металл-диэлектрик в данном случае приходится на концентрации ниже  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , поскольку критерий  $r \sim 3a$  выполняется при  $n = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Здесь  $a$ -боровский радиус донора, равный  $\hbar^2/4\pi^2 m e^2$ ;

$r = ((3/4\pi)(N_D - N_A)^{-1})^{1/3}$ ;  $\hbar$ -постоянная Планка;  $e$ - заряд электрона;  $N_D$ ,  $N_A$  – концентрации доноров и акцепторов;  $m = 0,095m_0$  – эффективная масса электрона в  $\text{AgInS}_2$ , определенная по термо-э.д.с.

В образцах 1 и 2 имеет место металлическая и полуметаллическая проводимость. В образцах 3 и 4, которые отличаются более высокой температурой подложки (450 и 500 °C), проводимость имеет полупроводниковый характер. С понижением температуры наблюдается вымораживание. Величина энергии активации находится в интервале 130-180 мэВ и возрастает с ростом температуры подложки. Значения подвижности возрастают в интервале температур 200-300 К по степенному закону. Ниже температур 150-140 К в компенсированных образцах активационный закон изменяется и наклон зависимостей  $\sigma(m)$  уменьшается.

На рисунке 3 приведены зависимости коэффициента поглощения от длины волны падающего излучения и ширина запрещенной зоны при комнатной температуре.

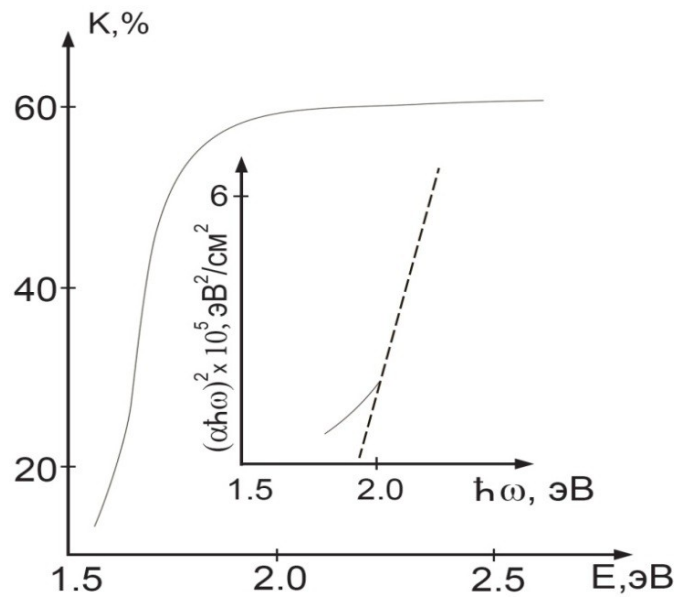


Рисунок 3 - Зависимость коэффициента поглощения от длины волны падающего излучения и ширина запрещенной зоны при комнатной температуре.

Как видно из рисунка наблюдается экспоненциальный урбаховский край, а ход коэффициента поглощения в интервале 10-60 % не имеет особенностей, что свидетельствует об однородности и однофазности пленки. Ширину запрещенной зоны при  $T=300$  К определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости  $[\alpha\hbar\omega]^2$  от энергии фотона  $\hbar\omega$  (см. вставку на рисунке 3) до пересечения с осью абсцисс. Так как значения  $[\alpha\hbar\omega]^2$  лежат на прямой линии в зависимости от  $\hbar\omega$ , можно заключить, что оптические переходы прямозонные, а ширина запрещенной зоны равна 1,88 эВ и близка к данным объемного кристалла  $\text{AgInS}_2$ .

Возможность получения пленок в широком интервале электрического сопротивления и вариации электрических параметров при неизменной стехиометрии представляет интерес для эффективных технологий фотопреобразования.

## 2. Технологические и экологические аспекты создания энергетических систем на основе ВИЭ

### 2.1 Изучение условий эксплуатации геотермальных энергетических систем без солеотложения при утилизации попутных горючих газов

Добыча геотермальной энергии требует больших затрат на бурение, обустройство и эксплуатацию скважин, что заставляет пользователей искать экономные способы ее утилизации. В этом плане утилизация как механического потенциала потока воды за счет разности давлений в устье скважины и в рабочей системе, так и энергии попутного с геотермальной водой горючего газа может внести существенный вклад при

использовании источников геотермальных вод. На месторождениях термальных вод Тернаир (Махачкала) и Кизляр в Республике Дагестан с температурой воды в устье  $101^{\circ}\text{C}$  –  $105^{\circ}\text{C}$ , с возможностью получения на них до 3,5 млн. м<sup>3</sup> в год, основным компонентом попутных горючих газов является метан. В среднем по скважинам содержание его в общей массе газов на скважинах месторождения Тернаир (Махачкала) составляет от 70 до 90 %, а на месторождении Кизляр от 40 до 60%. Остальная часть газов представляет собой, в основном, азот и углекислый газ. При этом азот содержится в пределах 1-4 % от общей массы газов. Что касается механического потенциала потока воды, то его энергия, в среднем, для одной скважины определяется давлением в устье 0,7 – 0,8 МПа при дебите около 2000 м<sup>3</sup>/сут. Однако попытка получения максимального эффекта от сопутствующих с тепловой энергией геотермальной воды дополнительных источников энергии наталкивается на проблему защиты оборудования от твердых отложений карбоната кальция. На рисунке 4 представлена типичная схема термораспределительных станций (ТРС) на месторождениях Кизляр и Махачкала-Тернаир (на примере ТРС «Черемушки», г. Кизляр).

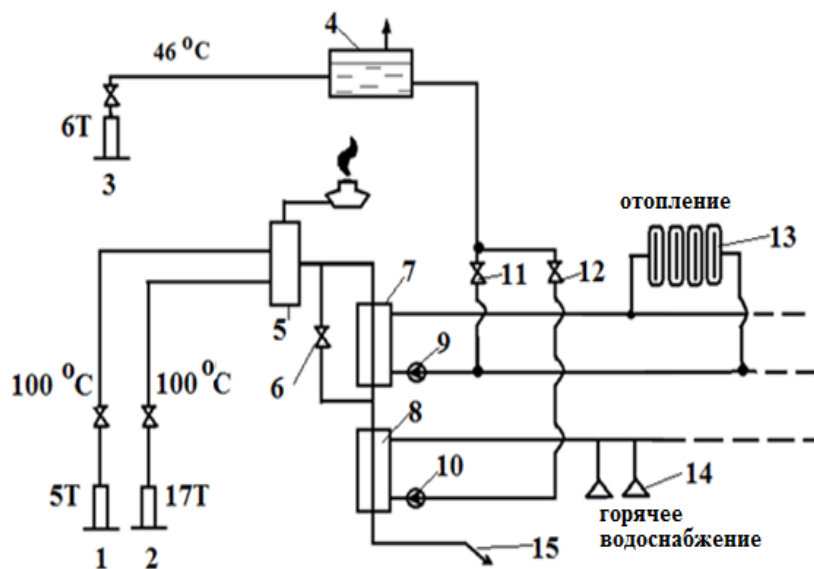


Рисунок 4 - Эксплуатация геотермальных скважин на месторождении Кизляр (ТРС «Черемушки»).

Отбор геотермальной воды осуществляется из двух скважин в дегазатор 5, газ из которого сжигают на факеле. При этом во избежание нарушения карбонатно-кальциевого

равновесия в растворе воды по реакции (1), как показывает практика наблюдений, давление в дегазаторе при температуре воды 100°C не должно опуститься ниже, примерно, 0,4 МПа. В дальнейшем вода, освобожденная от основного количества растворенного метана, подводится к теплообменникам отопления 7 и горячего водоснабжения 8. Во вторичном контуре теплообменников проходит питьевая вода из артезианской скважины №6Т, которая соответствует ГОСТу на питьевую воду (СанПиН2.1.4.10749-01). С увеличением теплоснабжения в зимний период приходится увеличивать дебит скважины. При этом давление в устье скважины опускается ниже равновесного значения, что приводит к образованию на внутренней поверхности теплового оборудования твердой фазы карбоната кальция. По этой причине на скважине 3Т (ТРС №2 «Центральная» г. Кизляр) от ее устья до глубины 100-150 метров в скважинной трубе в настоящее время имеются отложения толщиной до 3 см.

Целью проведенных исследований явилась оценка целесообразности утилизации попутных с геотермальной водой горючих газов с невысоким газовым фактором и возможности ее практической реализации с обеспечением работы энергетического оборудования геотермальных систем в режиме без солеотложения. Проблема состоит в том, что в процессе извлечения попутного горючего газа из воды вместе с ним выходит и углекислый газ. При этом выход углекислого газа сверх равновесного значения создает опасность карбонатных отложений в теплоэнергетическом оборудовании. В связи с этим возникает задача по обеспечению безнакипного режима эксплуатации геотермального оборудования при утилизации попутных горючих газов с закачкой отработанной воды обратно в водоносный горизонт. Исследована методика извлечения природного газа, как основного компонента газовой смеси, основанная на различной растворимости газов в геотермальной воде.

#### Результаты

Проведенные исследования и оценка схем эксплуатации энергетического оборудования при утилизации попутных горючих газов показывают на необходимость учета взаимосвязи общего давления в системе с парциальными давлениями отдельных газов. Так, используя уравнения состояния газов, закона Генри, Дальтона можно выполнить оценку содержания того или иного газа в газовой фазе и в растворе геотермальной воды. Для разреженных газов состояние их удовлетворительно описывается уравнением Клапейрона–Менделеева. При этом газосодержание ГС определяется как газовым фактором ГФ (спонтанная часть), так и газонасыщенностью ГН (растворенная часть) геотермальной воды сопутствующими газами [14,15].

$$ГС = ГФ/22,4 + ГН$$

(3)

Исходя из закона Дальтона давление газовой смеси определяем из суммы давлений  $P_i$  отдельных газов и давления насыщенных водяных паров

$$P = \sum_{i=1}^n P_i + P_{H_2O}$$

(4)

Учитывая, что основными компонентами газовой среды является метан, углекислый газ и азот, общее давление с парами воды (в системе с геотермальной водой) будет

$$P = P_{CO_2} + P_{H_2O} + P_{N_2} + P_{CH_4} \quad (5)$$

При этом концентрация растворенного газа  $i$ -того компонента (газонасыщенность) можно найти по закону Генри

$$ГН_i = K_i \cdot P_i ,$$

(6)

где  $K_i$  и  $P_i$  - соответственно, константа Генри (моль/(л·Па)) и парциальное давление этого газа (Па).

Если будут известны мольные доли ( $\alpha_i$ ) для  $i$ -тых компонентов газа, то полное количество данного компонента в воде (газосодержание) можно найти в виде

$$ГС_i = ГФ \alpha_i / 22,4 + K_i \cdot \alpha_i (P - P_{H_2O})$$

(7)

Таким образом, используя свойство различной растворимости газов в воде можно обеспечить разделение их в процессе уменьшения общего давления над раствором. При выходе раствора геотермальной воды по стволу скважины на поверхность Земли и перемещении его в наземном оборудовании происходит постепенное снижение общего давления. Одновременно, с изменением общего давления меняются и парциальные давления отдельных газов. При этом предполагается, что изменение парциальных

давлений отдельных компонентов пропорционально изменению общего давления. Соответственно по закону Генри меняется и растворимость их в воде. Для геотермальных вод, в связи с их минерализованностью, растворимость газов (согласно закону Сеченова) понижается, что необходимо учитывать при решении задачи защиты оборудования от солеотложения.

Так как растворение газов в жидкости связано с процессами диссоциации молекул (к примеру, молекул  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), то при расчетах закон Генри можно использовать только при низких давлениях. При высоких давлениях (более 0,4 – 0,6 МПа) закон Генри рекомендуется применять с учетом связи между отдельными ионами, молекулами раствора воды и выражением этих компонентов через общую концентрацию. То же самое относится и к неодинаковому изменению растворимости разных газов с ростом общего давления. Так, связь молекул  $\text{CO}_2$ , диффундирующих в раствор при увеличении давления над ним, с другими формами углекислоты выражается соотношением



в то время как метан  $\text{CH}_4$  не имеет такого взаимодействия. Это различие определяется взаимным влиянием растворенных газов в воде и, поэтому, метан хуже растворяется в воде, чем углекислый газ. При низких давлениях взаимное влияние отдельных компонентов смеси газов в растворе невелико, что позволяет применить закон Генри для каждого газа в отдельности.

С учетом приведенных выше допущений расчет зависимости парциального давления отдельного газа от общего давления в системе можно выполнить по следующей схеме.

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

$$\frac{v}{V} = \frac{\left( \sum_{i=1}^n v_i \right)}{V} \quad (9)$$

При контакте газа с пластовой водой для каждого компонента часть ее растворится согласно закону Генри



$$\frac{\Delta v_i}{V} = K_i \cdot P_i$$

(10)

где  $K_i$  – константа Генри для  $i$ -го компонента газа, моль/(м<sup>3</sup>·Па).

Тогда, уравнение Клапейрона-Менделеева для  $i$ -го компонента газа в газовой среде будет

$$P_i \cdot V = (v_i - \Delta v_i) RT$$

(11)

Парциальное давление  $i$ -го компонента газа в газовой смеси

$$P_i = \frac{\frac{v_i}{V}}{K_i \cdot RT + 1}$$

(12)

Величина  $\frac{v_i}{V}$  (концентрация газового компонента в смеси газов) может быть определена путем химического анализа. быть определена путем химического анализа. Приравнивая друг другу выражения (12) для разных компонентов газа, получим систему уравнений соответственно их количеству, где при известных значениях одних компонентов можно определить значение других. За величину давления  $P_{H_2O}$  принимается давление насыщенных паров при соответствующей температуре воды и давлении в системе. Используя уравнения (5) при известном значении  $P_{CO_2}$  и измеренном  $P_{общ}$ , можно также определить и возможное количество, получаемого из скважины, метана (в смеси с небольшим количеством азота). Соответственно, при равновесном значении  $P_{CO_2}$  количество утилизируемого метана лимитируется значением общего давления в системе, при котором еще не будет выпадение твердой фазы карбоната кальция из раствора геотермальной воды. Решая систему этих уравнений с учетом закона Дальтона, можно определить и зависимость парциальных давлений компонентов газовой смеси от общего давления для воды конкретной скважины. Такая зависимость дает возможность оценки стабильности геотермальной воды относительно общего давления в системе при различных температурах. В то же время, эта зависимость дает оценку возможности

утилизации горючих газов при тех или иных параметрах давления и температуры геотермальной воды. Зная мольную долю  $\alpha_i$  газового компонента при известном значении общего давления в системе для определенной температуры воды, можно по уравнению (7) найти газосодержание его в данной воде.

На рисунке 5 представлена упрощенная схема эффективного использования геотермальной воды с утилизацией энергии попутных горючих газов. Из скважины 1 геотермальная вода по линии 2 поступает в дегазатор 3, из которого освободившийся газ по линии 4 проходит сушилку 5 и по линии 6 подается в камеру сгорания 7. Линия 14 служит для подачи воздуха в камеру сгорания. Обедненная сопутствующими газами вода подается через насос 20 в теплообменники 12 и 10 и далее к скважине закачки 17.

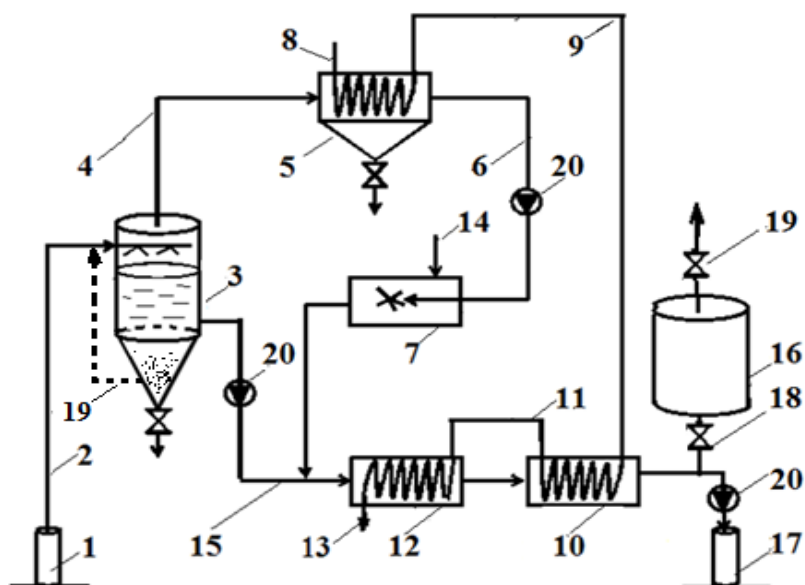


Рисунок 5 - Упрощенная схема эффективного использования геотермальной воды с утилизацией энергии попутных горючих газов.

Для стабилизации воды в дегазаторе 3, в случае нарушения в ней углекислотного равновесия, используется кристаллическая затравка с принудительным возвратом по линии 19 затравочной пульпы. Во вторичном контуре проходит, предварительно подогретая в сушилке 5, водопроводная вода. Одновременно, для увеличения теплового потенциала геотермальной воды в первом контуре теплообменника, из дегазатора 3 в нее подают горячие продукты из камеры сгорания 7. При этом вода в теплообменниках 12 и 10 насыщается углекислым газом, тем самым, предотвращая выделение твердой фазы карбоната кальция в них за счет подкисления воды. В то же время, подкисление воды

защищает скважину от твердых отложений и одновременно растворяет мелкодисперсную взвесь из частиц карбоната кальция, тем самым, предотвращая кольматацию пласта. Избыток продуктов сгорания (в основном, углекислый газ) подводится в емкость 16 и выводится из нее по мере накопления. К примеру, скважина 27Т (Махачкала – Тернаир), где метана в газовой смеси содержится около 90%, согласно расчетам в [6, 15] на 1 м<sup>3</sup> воды при температуре 100 °С и давлении в устье 0,4 МПа может дать 1,4 м<sup>3</sup> метана. При сгорании 1,4 м<sup>3</sup> метана выделяется около  $50 \cdot 10^6$  Дж теплоты. При подаче этой теплоты сгорания в 1 м<sup>3</sup> геотермальной воды температура ее может подняться на 10 °С, что вносит существенный вклад в повышение ее теплового потенциала.

Одновременно продукты сгорания предотвращают образование карбонатных отложений в системах теплового оборудования и в самой скважине, как это предлагается и в работе [16]. Возникающие при утилизации попутных с геотермальной водой горючих газов трудности, связанные с защитой дегазатора от отложения карбоната кальция, можно также решить, используя результаты исследований по учету температуры теплообменной поверхности [17]. Хорошая перспектива представляет собой также метод защиты энергетического оборудования от карбонатных отложений с использованием внутрискважинных теплообменников [18,19]. Охлаждая геотермальную воду на глубине до 200-250 м от устья скважины, путем подогрева холодной воды, идущей к потребителю, получаем возможность снизить общее давление в наземном оборудовании, при котором не будут образовываться отложения карбоната кальция. Одновременно увеличивается и выход метана из воды.

Проведенные исследования подтверждают целесообразность утилизации попутных с геотермальной водой горючих газов на, распространенных в России, месторождениях метановых вод. При этом установлено, что основой для утилизации рационально использовать различие в растворимости метана и углекислого газа в геотермальной воде. Во избежание нарушения углекислотного равновесия в воде, в процессе утилизации газов, необходимо учитывать связь общего давления с парциальным давлением углекислого газа.

2.2 Разработка рекомендаций по интенсификации процесса низкотемпературной каталитической конверсии сероводорода с получением водорода и использованию серосодержащих растворов и адсорбентов

Промышленный способ разложения сероводорода проводят по многостадийному методу Клауса [20-22] при температурах до 1350°С с получением только серы, описываемого суммарным уравнением химической реакции:



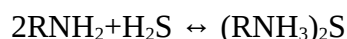
где  $n$  - количество атомов серы в молекуле, зависящее от температуры реакции (от 2 до 8). Водород при этом теряется. При проведении исследований было обнаружено, что в разложение сероводорода в интервале температур 5-40°C с использованием катализатора из нержавеющей стали марки 12X18H10T позволяет провести конверсию сероводорода с получением водорода и серы по следующему уравнению:



Для смещения равновесия приведенной реакции вправо исследованы процессы адсорбции газообразной серы на различных сорбентах с получением серосодержащих материалов. Так для адсорбции образующейся серы были использованы оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и кремния  $\text{SiO}_2$ . Степень разложения  $\text{H}_2\text{S}$  в циркуляционных условиях с использованием данных адсорбентов составила 45-90%. Сорбционная емкость оксида алюминия по сере составила до 15% масс., а оксида кремния до 8-10%. Ввиду достаточно высокого содержания серы, полученные серосодержащие продукты могут представлять интерес для использования в качестве модифицирующей добавки при производстве серобетона и сероасфальта. В этом направлении необходимо проведение дальнейших исследований.

Поскольку газообразная сера обладает определенной растворимостью в водных растворах различных веществ, предполагали, что эти растворы могут представлять интерес для сельскохозяйственных и других целей. Но обнаруженная низкая растворимость газообразной серы в воде (до 0,5 масс.%) не позволяет пока рекомендовать его для практического использования.

Был исследован процесс разделения смеси « $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{S}$ » путем селективной хемосорбции сероводорода раствором диэтанолamina (ДЭА) с регенерацией последнего для повторного применения. ДЭА, будучи щелочным реагентом, легко вступает в обратимую реакцию с  $\text{H}_2\text{S}$ , образуя водорастворимые сульфид и гидросульфид амина согласно следующим уравнениям химических реакций:



где R – этанольная группа,  $\text{OHCH}_2\text{CH}_2$

Реакция классифицируется, как мгновенная. Процесс регенерации насыщенного сероводородом раствора ДЭА проводили при температуре 110-120<sup>0</sup>С. Выделенный H<sub>2</sub>S возвращали в цикл каталитического разложения, а очищенный от влаги водород представляет собой товарный продукт. Данный метод разделения водорода и сероводорода достаточно энергоемкий (расход водяного пара для регенерации диэтанолamina составляет 3 кг/кг H<sub>2</sub>S), наблюдаются также и безвозвратные потери амина. Поэтому была разработана принципиальная технологическая схема физического способа разделения смеси «H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S», основанная на сжижении сероводорода. К примеру, повышенное давление (10,2 атм. и более) при 0<sup>0</sup>С приводит к сжижению сероводорода. Водород же остается в газообразном состоянии, т.к. температура его сжижения при этих условиях составляет -150<sup>0</sup>С. Преимущество метода заключается в том, что он менее энергоемкий и исключается использование химических реагентов для разделения смеси.

3. Разработка системы энергообеспечения объектов малой мощности на основе комбинированной гелио-геотермальной технологии тепло- и горячего водоснабжения

С точки зрения бесперебойного обеспечения потребителя энергией наиболее эффективны комбинированные технологические системы, использующие два и более вида ВИЭ [1,23]. Для эффективного обеспечения теплом и горячей водой децентрализованных потребителей разработана комбинированная солнечно-геотермальная система (рисунок 6). Система состоит из солнечных коллекторов (1), теплообменника (2), теплоизолированного бака-аккумулятора (3), контура горячего водоснабжения (7), теплового насоса (8), скважины-теплообменника (9) и контура напольного отопления (12). В этой системе теплоноситель нагревается в солнечных коллекторах (1) энергией солнца и отдает затем тепловую энергию воде через теплообменник (2), вмонтированный в бак-аккумулятор (3). В баке-аккумуляторе хранится горячая вода, поэтому он должен иметь хорошую теплоизоляцию. В первом контуре, где расположены солнечные коллекторы, может использоваться естественная или принудительная циркуляция теплоносителя. В бак-аккумулятор вмонтирован и электрический нагреватель (6). В случае понижения температуры в баке-аккумуляторе ниже установленной (продолжительная пасмурная погода или малое количество часов солнечного сияния зимой) электронагреватель автоматически включается и догревает воду до заданной температуры. Холодная вода по трубе (5) подается в бак-аккумулятор, а нагретая вода из бака по трубе (4) отводится к водоразборным устройствам контура горячего водоснабжения (7).

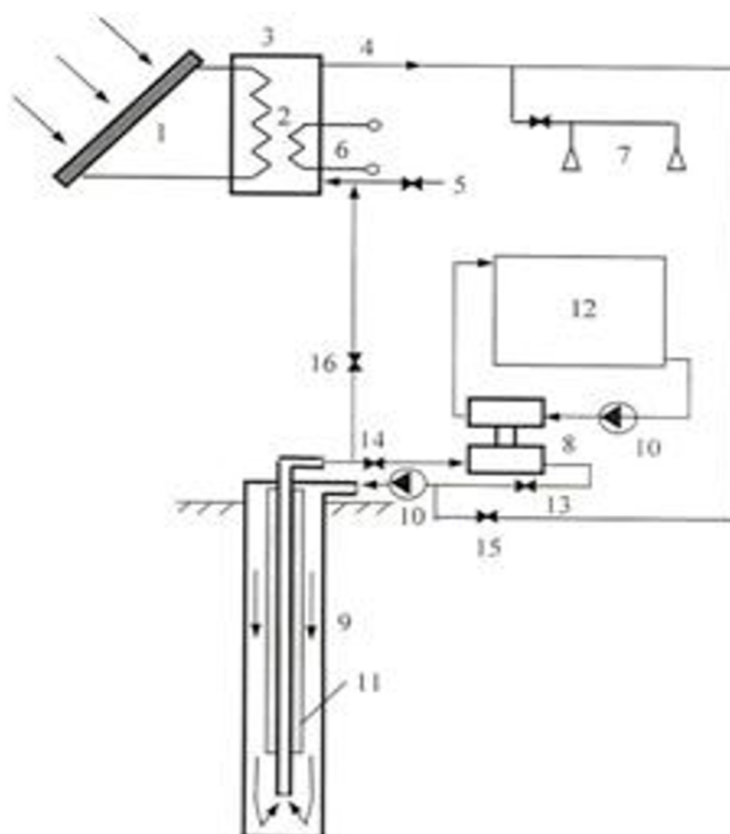


Рисунок 6 - Принципиальная схема гелио-геотермальной системы отопления и горячего водоснабжения.

В цикле теплового насоса холодная вода с температурой  $5^{\circ}\text{C}$  опускается в межтрубном пространстве скважины-теплообменника и отбирает низкопотенциальное тепло с окружающей горной породы. Далее нагретая в зависимости от глубины скважины до температуры  $10\text{-}15^{\circ}\text{C}$  вода поднимается по центральной колонне труб на поверхность. Для предотвращения обратного оттока тепла центральная колонна снаружи теплоизолирована (11). На поверхности вода из скважины поступает в испаритель теплового насоса, где происходит нагрев и испарение низкокипящего рабочего агента. После испарителя охлажденная вода вновь направляется в скважину. За отопительный период при постоянной циркуляции воды в скважине происходит постепенное охлаждение горной породы вокруг скважины. В конденсаторе теплового насоса тепловая энергия высокого потенциала передается в систему напольного отопления (12).

Солнечные коллекторы устанавливаются из теплового расчета для зимнего периода эксплуатации системы, когда солнечное сияние минимальное, что приведет к некоторому увеличению их площади. В летний период избыток тепловой энергии в виде горячей

воды из бака-аккумулятора направляется в скважину для полного восстановления температуры в горной породе вокруг скважины. В межотопительный период вентили (13) и (14) закрыты, и при открытых вентилях (15) и (16) горячая вода из бака аккумулятора циркуляционным насосом закачивается в межтрубное пространство скважины, где по мере спуска происходит теплообмен с окружающей скважину горной породой. Далее охлажденная вода по центральной теплоизолированной колонне направляется обратно в бак-аккумулятор. В отопительный период, наоборот, вентили (13) и (14) открыты, а вентили (15) и (16) закрыты. Циркуляция теплоносителей осуществляется с помощью насосов (10).

В приведенной системе потенциал солнечной энергии используется максимальным образом, так как солнечные коллекторы эксплуатируются в течение всего года на подогрев воды в системе горячего водоснабжения и на нагрев горных пород вокруг скважины в системе низкотемпературного отопления. Регенерация тепла в горной породе позволяет поддерживать высокие значения коэффициента преобразования теплового насоса за отопительный период и эксплуатировать систему теплоснабжения в экономически оптимальном режиме.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Методом магнетронного распыления получены пленки дисульфида индия и серебра толщиной до 1 мкм на кварцевых подложках.

- Показано, что повышение температуры до  $\sim 450$  °С позволяет получить однофазные пленки со структурой халькопирита с шириной запрещенной зоны 1,88 эВ, с высоким ( $>10^4 \text{см}^{-1}$ ) коэффициентом поглощения.

- Изучены условия эксплуатации геотермальных энергетических систем без солеотложения при утилизации попутных горючих газов. Показано, что в процессе извлечения попутного горючего газа из геотермальной воды вместе с ним выходит и углекислый газ. На основе проведенных исследований установлено, что для утилизации попутных газов рационально использовать различие в растворимости метана и углекислого газа в геотермальной воде. Представлена методика определения парциального давления углекислого газа, соответствующего равновесному значению, в зависимости от общего давления в растворе геотермальных вод.

- Предложена схема энергетической установки с защитой теплообменного оборудования и скважины от твердых отложений карбоната кальция путем использования продуктов сгорания попутных горючих газов. Для практической реализации этой схемы рекомендовано использование метода учета равновесных параметров давления и температуры воды и, в случае нарушения углекислотного равновесия в растворе воды, метод затравочных кристаллов.

- Проведены исследования процесса разложения сероводорода на водород и серу в интервале температур 5-40<sup>0</sup>С с использованием катализатора из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Степень разложения сероводорода составила 45-90%. Изучены процессы адсорбции газообразной серы на различных сорбентах с получением серосодержащих материалов.

- Предложена схема комбинированной гелио-геотермальной системы отопления и горячего водоснабжения небольшой мощности. В системе предусмотрены контур с солнечным коллектором и контур с тепловым насосом и скважиной-теплообменником для отбора тепла сухих горных пород. В приведенной системе потенциал солнечной энергии используется максимальным образом, так как солнечные коллекторы эксплуатируются в течение всего года на подогрев воды в системе горячего водоснабжения и на нагрев горных пород вокруг скважины в системе низкотемпературного отопления в межотопительный период.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Алхасов А.Б. Возобновляемая энергетика. М.: Физматлит. 2010. 256с.
2. Коутс Т., Микин Д. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики. М. Мир, 1988. 365с.
3. Ariezo M. and Loferski J.J. Proc. 13 th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, DC (1975), p.1290.



4. Геотермальное теплохладоснабжение жилых и общественных зданий и сооружений. ВСН 56-87. Нормы проектирования. – М.: Стройиздат, 1989. – 50 с.
5. Акулинчев Б.П., Панченко А.С., Пугачева М.Ф. Водорастворенные газы Предкавказья и проблемы их использования в народном хозяйстве //Ресурсы нетрадиционного газового сырья и проблемы его освоения. Ленинград, 1990 г. С. 138-144.
6. Султанов Ю.И., Завьялов С.Ф., Бадавов Г.Б. Возможности использования горючих газов на термоводозаборе Махачкала I –Тернаир /Ежегодник: Геотермия. М.: Наука, 1991.- С. 47 – 53.
7. SanjaMrazovac, Djordje Basic. Methane-rich geothermal waters in the Pannonian Basin of Vojvodina (northern Serbia) //Geothermics, September 2009.- Volume 38.-Issue 3.- Pages 303-312
8. Ganjdanesh, Reza; Hosseini, SeyyedAbolfazl. Potential assessment of methane and heat production from geopressured-geothermal aquifers//Geothermal Energy; Heidelberg4.1 (Nov 2016): 1-25.
9. Абдуллаев М.А., Ахмедов А.К., Магомедова Дж.Х., Хохлачев П.П. Свойства пленок  $AgInSe_2$ , полученных методом магнетронного распыления // Неорганические материалы. 2012. Т.48. N10. С.1114-1117.
10. Абдуллаев М.А., Амирханова Д.Х., Гаджиева Р.М., и др. Получение и исследование кристаллов и пленок  $CuInSe_2$  // Неорганические материалы. 1992. Т.28. N5. С. 961-964.
11. Абдуллаев М.А., Алхасов А.Б., Магомедова Дж.Х. Получение и свойства каскадного преобразователя солнечной энергии с двумя гетеропереходами  $CuInSe_2-AgInSe_2-CdS$  // Неорганические материалы. 2014. Т.50. N3. С. 250-255.
12. Палчаева Ф.Д., Абдуллаев М.А., Магомедова Дж.Х., Хохлачев П.П. Локализация электронов в диспергированных кристаллах  $AgInSe_2$  при отжиге и компенсации. Сборник трудов международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала, Россия, 2012. С.105-108.
13. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М. Энергоатомиздат, 1989. 328с.
14. Абдуллаев А.Н. Предотвращение образования отложений твердой фазы  $CaCO_3$  в скважине/Ежегодник: Геотермия. М.: Наука, 1991.- С. 81 – 84.

15. Ахмедов Г.Я. К вопросу об эксплуатации энергетических систем в условиях декарбонизации геотермальных вод //Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. 2013. № 28. С. 63-69.
16. Pat. US 9121259 B2, C10L3/06, C07C1/00, B01J19/00, E21B43/295, C07C7/10. Storing carbon dioxide and producing methane and geothermal energy from deep saline aquifers /Steven L. Bryant, Gary A. Pope. Pub. 01.09.2015 (режимдоступа: <https://www.google.ch/patents/US9121259>)
17. Ахмедов Г.Я. К вопросу о влиянии теплопередачи на отложение твердой фазы карбоната кальция на теплообменной поверхности //Энергосбережение и водоподготовка.- 2011.- № 6.- С. 6 – 8.
18. Алхасов А.Б. Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии.-М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.- 376 с.
19. Ахмедов Г.Я. К вопросу об использовании внутрискважинных теплообменников в геотермальной энергетике//Промышленная энергетика.- 2011.- № 9.- С. 13-17.
20. Крылов, О.В. Промышленные методы получения водорода / О.В. Крылов // Катализ в промышленности. – 2007. – № 2. – С. 13-29
21. Пармон, В.Н. Сероводород как сырье для получения водорода / В.Н. Пармон // Журнал общей химии. – 1992. – Т.62. – № 8. – С.1703-1709.
22. Сероводород как источник получения водорода при низкой температуре: термодинамическая возможность каталитического разложения и перспектива практического использования./М.И. Ахмедов, О.В. Круглякова, А.Н. Старцев, В.Н. Пармон / Х111междун. конф. «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр», Тбилиси 15-21 сентября 2014 г.
23. Алхасов А.Б., Алишаев М.Г., Алхасова Д.А., Каймаразов А.Г., Рамазанов М.М. Освоение низкопотенциального геотермального тепла. // М.:Физматлит. 2012 г. 276 с.

